

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0000724 (43) 공개일자 2014년01월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 232/08 (2006.01) C08G 61/02 (2006.01) C08K 5/18 (2006.01) C08F 4/60 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-0067185 (22) 출원일자 2012년06월22일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 코오롱인더스트리 주식회사 경기도 과천시 별양상가2로 42, 코오롱타워 (별양동) (72) 발명자 황운성 경기도 김포시 유현로 51 205동 303호(풍무동, 유현마을현대프라임빌아파트) 주성락 인천광역시 서구 가정로 387 113동 603호(신현동, 신현이편한세상하늘채) (뒷면에 계속) (74) 대리인 박우근, 경진영, 공민호	

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **고리형 올레핀 공중합체의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고리형 올레핀 화합물의 공중합체 제조시, 겔의 생성을 억제하면서 동시에 고수율로 고리형 올레핀 공중합체를 제조할 수 있는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 간단한 공정으로 용이하게 고리형 올레핀 중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 저가인 텅스텐계 화합물과 유기알루미늄 할라이드 화합물을 혼합하여 제조된 촉매와 아민계 화합물을 이용함으로써 겔의 생성이 없이 고수율로 고리형 올레핀 중합체를 제조할 수 있어 경제적인 효과를 얻을 수 있다.

(72) 발명자

박원진

경상남도 창원시 성산구 안민로 161 101동 203호
(안민동, 한솔마을대동아파트)

윤근병

대구광역시 수성구 화랑로34길 141 101동 203호(
만촌동, 만촌화성파크스위트)

채성민

대구광역시 중구 명륜로 86 (남산동)

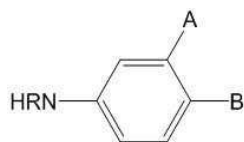
특허청구의 범위

청구항 1

촉매 및 반응속도 조절제가 함유된 중합용 비극성 용매 존재하에, 고리형 올레핀 화합물의 개환중합을 수행하여 고리형 올레핀 공중합체를 제조하는 방법에 있어서,

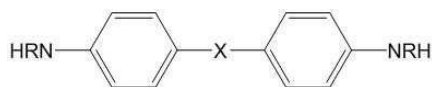
상기 촉매는 텅스텐염 화합물 및 유기알루미늄 할라이드 화합물이고, 상기 반응속도 조절제는 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A 및 B는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 또는 NRH이며, R은 H 또는 탄소원자수 1 ~ 5의 알킬기이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, X는 O, CO, SO₂, C(CH₃)₂ 또는 C(CF₃)₂이고, R은 H 또는 탄소원자수 1 ~ 5의 알킬기임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 텅스텐염 화합물은 WCl₆, WCl₄, WOCl₄, W(CO)₆, W(OC₆H₅)₆, WCl₂(OC₆H₅)₄, W(CO)₃(CH₃CN)₃ 및 W(OEt₂)Cl₃로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기알루미늄 할라이드 화합물은 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디옥틸알루미늄 클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 옥틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 및 부틸알루미늄 세스퀴클로라이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합용 비극성 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠 및 o-디클로로벤젠으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 텅스텐염 화합물과 상기 유기알루미늄 할라이드 화합물은 1:1~1:50의 몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법.

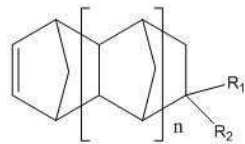
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 텅스텐염 화합물과 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물은 1:0.1~1:1,000의 몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 고리형 올레핀 화합물은 디시클로펜타디엔 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, n은 0 ~ 1의 정수이고, R₁은 H 또는 탄소원자수 1 ~ 5의 알킬기이며, R₂는 H 또는 탄소원자수 1 ~ 5의 알킬기임.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 중합용 비극성 용매와 고리형 올레핀 화합물의 중량비는 2:1 내지 100:1인 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고리형 올레핀 화합물의 공중합체 제조시, 겔의 생성을 억제하면서 동시에 고수율로 고리형 올레핀 공중합체를 제조할 수 있는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 고리형 올레핀 화합물의 공중합체를 제조하는 경우, 반응 도중 혹은 반응 종료 후 겔의 생성을 관찰할 수 있다. 이렇게 생성된 겔은 고분자의 용액점도를 크게 증가시킬 뿐만 아니라, 일정량 이상의 겔을 함유하고 있는 고분자는 유기용매에 대한 용해도가 떨어질 수 있으며, 열에 의한 균일한 용융이 어려워 가공 성능을 저하시킬 수 있다. 또한, 중합 반응 후 고분자가 일정량 이상의 겔을 함유할 경우, 다음 단계 반응인 수첨 반응의 효율을 크게 저하시킬 수 있다. 따라서, 고리형 올레핀 화합물의 개환중합 반응에 있어 겔의 생성 유무는 반응의 성패를 가름하는 중요 인자라 할 수 있다.

[0003] 현재 여러 가지 알킬기 및 극성 관능기들을 지닌 다양한 노보넨 유도체들이 고리형 올레핀 중합체의 제조에 사용되고 있으며, 이들 노보넨 유도체는 공중합체 제조뿐만 아니라 단일 중합체의 제조에도 사용될 수 있다.

[0004] 최근 일부 선진 고리형 올레핀(cyclic olefin) 고분자 제조업체에서는 스티렌, 고리형 올레핀, 메틸메타크릴레이트 등과 에틸렌과의 공중합을 통해 기존 폴리올레핀으로는 도달할 수 없는 획기적인 열적, 기계적, 광학적 특성들을 가지는 차세대 신소재를 개발하고 있다. 특히 이들 중 고리형 올레핀 화합물과 에틸렌의 공중합 반응을 통해 제조된 고분자의 경우 광학적, 열적 특성이 매우 우수하여 CD 및 DVD와 같은 정보기록용 차세대 소재로 각광받고 있다.

[0005] 노보넨계 고분자는 현재 이들 용도로 사용되고 있는 폴리카보네이트를 대체할 수 있을 뿐만 아니라, CD 트랙간

의 간격을 줄일 수 있어 고집적화가 가능하여 차세대 DVD(HD-DVD) 등에 응용 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이외에도 광학특성, 치수안정성, 내습성, 저밀도 등의 특성으로 캠코더나 자동카메라의 렌즈 등 그 활용범위는 매우 광범위해지고 있는 실정이다.

- [0006] 고리형 올레핀 화합물을 이용해 고분자를 제조하는 중합 촉매는 크게 ROMP계 촉매(Ring Opening Metathesis Polymerization), 부가반응계(addition polymerization) 촉매, 양이온계(cationic) 촉매, 라디칼 개시제 등으로 구분할 수 있다.
- [0007] 이들 중 ROMP계 촉매, 부가반응계 촉매, 양이온계 촉매의 공통적 특징은 모두 높은 투명도를 갖는 고리형 올레핀 고분자를 제조할 수 있다는 점이다. ROMP계 촉매를 사용할 경우에는 중합 후 고분자가 함유하고 있는 이중결합을 수첨 반응을 통해 포화시키는 단계가 필수적이나, 헤테로 원자를 함유하는 단량체에 대한 중합 활성이 다른 촉매계 보다 우수한 장점이 있다. 부가반응계 촉매를 이용할 경우에는 중합 반응 후 바로 최종 고분자를 제조할 수 있는 장점은 있으나, 일반적으로 헤테로 원자를 함유하는 단량체에 대해 중합 활성이 낮은 단점이 있다.
- [0008] ROMP계 촉매를 이루는 주금속으로는 Mo, W, Ru, Re 등이 대표적이며 금속 주위에 배위되어 있는 리간드를 다양하게 변형시키거나 조촉매 및 첨가제의 변화를 통해 촉매의 활성을 제어할 수 있다. 한편, 부가반응계 촉매를 구성하는 대표적 금속으로 Ti, Zr, Cr, Co, Ni, Pd 등을 들 수 있는데, 이들 중 Ni 및 Pd가 대표적인 고리형 올레핀계 고분자 제조용 금속 촉매이다.
- [0009] 고리형 올레핀 화합물을 개환 중합할 때에 생성되는 겔의 함량을 조절하는 방법으로 미국등록특허 제4,002,815호 및 제4,069,376호에서는 텅스텐염 화합물과 이중결합 탄소에 적어도 하나 이상의 수소원자를 함유하고 있는 비환형 형태의 비공액 올레핀(non-conjugated olefin) 화합물을 혼합한 후, 유기알루미늄 할라이드 화합물을 혼합하여 생성된 착물을 중합 촉매로 사용하여 중합물의 겔 생성을 제어하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 전자의 경우는 70% 이하의 비교적 낮은 중합 수율이 관찰되었으며 후자의 경우는 중합 수율이 6 ~ 100% 사이로 중합 조건에 따라 중합 활성이 크게 변하는 결과가 보고된 바 있다.
- [0010] 한편, 미국등록특허 제4,060,468 호에는 W염 혹은 Mo염 화합물에 페놀계 유도체를 가하여 형성된 착물을 UV를 조사하여 촉매 활성종을 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 독특한 방법에 의해 촉매 활성종을 제조하는 만큼 대량 생산 공정에 적용하기에는 그 한계가 있다고 판단된다.
- [0011] 또한, 고리형 올레핀 고분자 제조시 촉매계를 구성하는 한 성분으로 사용되어 온 유기알루미늄 할라이드 화합물 대신 유기알킬 주석 화합물을 사용한 일련의 방법들이 발표되었는데, 미국등록특허 제4,810,762호에서는 페놀유도체가 치환된 텅스텐염 화합물에 Sn계 화합물을 가해 생성된 착물을 촉매로 이용한 고리형 올레핀 고분자 제조 방법이 개시되어 있으며, 미국등록특허 제5,081,208호에서는 텅스텐염 화합물과 페놀계 화합물로 구성된 혼합물에 Sn계 화합물을 가하여 생성된 착물을 촉매로 이용한 고리형 올레핀 고분자 제조 방법을 개시하고 있다. 그러나, 이 두 방법은 유해 물질로 알려진 Sn계 화합물을 사용하는 점이 난점으로 지적된 바 있다.
- [0012] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 종래의 문제점을 개선하기 위하여 예의 노력한 결과, 고리형 올레핀 화합물의 공중합체 제조시, 텅스텐염 화합물 및 유기알루미늄 할라이드 화합물을 촉매로 사용하고, 반응속도 조절제로 아민계 화합물을 사용할 경우, 겔의 생성이 제어되는 동시에 고리형 올레핀 공중합체를 고수율로 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

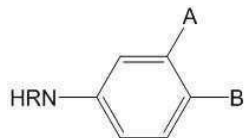
- [0013] 본 발명의 주된 목적은 고리형 올레핀 화합물의 공중합체 제조시, 겔의 생성을 억제하면서 동시에 고수율로 고리형 올레핀 공중합체를 제조할 수 있는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에서는 촉매 및 반응속도 조절제가 함유된 중합용 비극성 용매 존재하에, 고리형 올레핀 화합물의 개환중합을 수행하여 고리형 올레핀 공중합체를 제조하는 방법에 있어서,

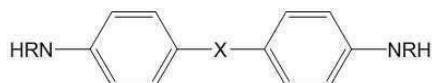
상기 촉매는 텅스텐염 화합물 및 유기알루미늄 할라이드 화합물이고, 상기 반응속도 조절제는 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 아민계 화합물인 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A 및 B는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 또는 NRH이며, R은 H 또는 탄소원자수 1~5의 알킬기이며,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, X는 O, CO, SO₂, C(CH₃)₂ 또는 C(CF₃)₂이고, R은 H 또는 탄소원자수 1~5의 알킬기이다.

본 발명의 일 구현예에 의한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 텅스텐염 화합물은 WCl₆, WCl₄, WOCl₄, W(CO)₆, W(OC₆H₅)₆, WCl₂(OC₆H₅)₄, W(CO)₃(CH₃CN)₃ 및 W(OEt₂)Cl₃로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 유기알루미늄 할라이드 화합물은 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디옥틸알루미늄 클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 옥틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 및 부틸알루미늄 세스퀴클로라이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

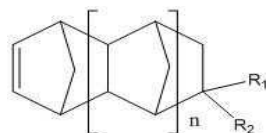
본 발명의 일 구현예에 의한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 비극성 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠 및 o-디클로로벤젠으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 텅스텐염 화합물과 유기알루미늄 할라이드 화합물은 1:1~1:50의 몰비로 사용할 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 텅스텐염 화합물과 화학식 1 또는 화학식 2로 표현되는 화합물은 1:0.1~1:1,000의 몰비로 사용할 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 고리형 올레핀 화합물은 디시클로펜타디엔 또는 다음 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, n은 0 ~ 1의 정수이고, R₁은 수소원자 또는 탄소원자수 1 ~ 5의 알킬기이며, R₂는 수소원자 또는 탄소원자수 1 ~ 10 사이의 알킬기이다.

본 발명의 일 구현예에 의한 고리형 올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 중합용 비극성 용매와 고리형 올레핀 화합물의 중량비는 2:1 내지 100:1일 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명에 따르면, 간단한 공정으로 용이하게 고리형 올레핀 중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 저가인 텅스텐계 화합물과 유기알루미늄 할라이드 화합물을 혼합하여 제조된 촉매와 아민계 화합물을 이용함으로써 겔의 생성이 없이 고수율로 고리형 올레핀 중합체를 제조할 수 있어 경제적인 효과를 얻을 수 있다.

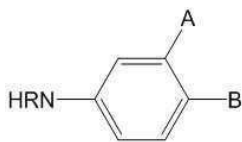
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0034] 본 발명은 일 관점에서, 촉매 및 반응속도 조절제가 함유된 중합용 비극성 용매 존재하에, 고리형 올레핀 화합물의 개환중합을 수행하여 고리형 올레핀 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 촉매는 텅스텐염 화합물 및 유기알루미늄 할라이드 화합물이고, 상기 반응속도 조절제는 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

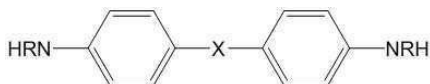
[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서, A 및 B는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 또는 NRH이며, R은 H 또는 탄소수 1~5의 알킬기이고,

[0038] [화학식 2]



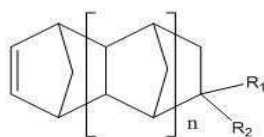
[0039]

[0040] 상기 화학식 2에서, X는 O, CO, SO₂, C(CH₃)₂ 또는 C(CF₃)₂이고, R은 H 또는 탄소원자수 1~5의 알킬기이다.

[0041] 보다 구체적으로, 본 발명은 고리형 올레핀 화합물의 중합에 있어서, 텅스텐염 화합물 및 유기알루미늄 할라이드 화합물을 혼합하여 제조된 촉매와 반응속도 조절제인 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 아민계 화합물을 이용하여 겔의 생성을 제어하면서 고수율로 고리형 올레핀 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0042] 본 발명에 따른 상기 고리형 올레핀 화합물은 디시클로펜타디엔 또는 다음 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0043] [화학식 3]



[0044]

[0045] 상기 화학식 3에서, n은 0 ~ 1의 정수이고, R₁은 H 또는 탄소원자수 1 ~ 5의 알킬기이며, R₂는 H 또는 탄소원자수 1 ~ 10 사이의 알킬기이다.

[0046] 이와 같은 고리형 올레핀 화합물을 개환중합하기 위한 촉매로는 텅스텐염 화합물 및 유기알루미늄 할라이드 화합물로 이루어진다. 이때, 텅스텐염 화합물과 유기알루미늄 할라이드 화합물은 1:1~1:50의 몰비로 혼합되고, 바람직하게는 1:1~1:20의 몰비로 사용하는 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1:1~1:10의 몰비로 사용할 수 있다.

만일 텅스텐염 화합물에 대해 유기알루미늄 할라이드 화합물이 50몰비를 초과하여 사용하게 되면, 최종 생성물의 변색과 라디칼 생성에 의한 고차구조의 생성물이 얻어질 수 있으며, 경제적 측면에서의 효율성 저하를 초래할 수 있고, 1몰비 미만으로 사용하게 되면, 중합 수율의 저하를 초래할 수 있다.

[0047] 상기 텅스텐염 화합물은 WCl_6 , WCl_4 , $WOCl_4$, $W(CO)_6$, $W(OC_6H_5)_6$, $WCl_2(O_6H_5)_4$, $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ 및 $W(OEt_2)Cl_3$ 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것으로, 바람직하게는 WCl_6 또는 $WOCl_4$ 이다. 이때 텅스텐염 화합물은 단량체 10g당 1×10^{-9} 내지 1×10^{-3} 몰이 되도록 사용하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 범위를 벗어나는 경우, 최종 생성물 내에 금속 함량이 높아 금속제거 공정이 필수적으로 수반되어야 하므로 경제적 효율이 떨어지고, 생성물의 변색 등의 문제점이 발생된다.

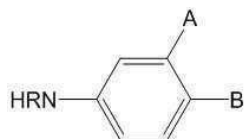
[0048] 한편, 유기알루미늄 할라이드 화합물은 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디프로필알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디옥틸알루미늄 클로라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 프로필알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 옥틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 및 부틸알루미늄 세스퀴클로라이드로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상이고, 바람직하게는 디에틸알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드 및 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 화합물을 사용할 수 있다.

[0049] 본 발명에 있어서, 유기알루미늄 할라이드 화합물과 텅스텐염 화합물의 투입순서는 촉매 제조용 용매가 일정량 투입된 질소분위기의 반응기에 유기알루미늄 할라이드 화합물을 투입한 다음, 여기에 촉매 제조용 용매에 용해시킨 텅스텐염 화합물을 투입하는 것으로, 투입순서는 상기와 같이 할 수도 있고, 경우에 따라서는 투입순서를 조절할 수 있다.

[0050] 본 발명에 있어서, 상기 촉매 제조용 용매로는 촉매와 반응성이 없는 비극성 용매를 사용해야 하며, 바람직하게는 시클로헥산, 헥산, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등을 사용할 수 있다.

[0051] 한편, 본 발명에 따른 반응속도 조절제는 고리형 올레핀 화합물의 중합시 반응속도를 조절하는 지연제 또는 억제제 역할을 수행하여 겔이 생성되는 것을 방지하는 것으로, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 아민계 화합물을 포함할 수 있다

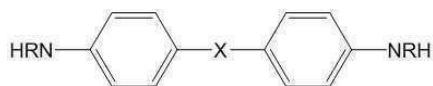
[0052] [화학식 1]



[0053]

[0054] 상기 화학식 1에서, A 및 B는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H 또는 NRH이며, R은 H 또는 탄소수 1~5의 알킬기이고,

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] 상기 화학식 2에서, X는 O, CO, SO_2 , $C(CH_3)_2$ 또는 $C(CF_3)_2$ 이고, R은 H 또는 탄소수 1~5의 알킬기이다.

[0058] 이때, 상기 텅스텐염 화합물과 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물은 1:0.1 ~ 1:1,000의 몰비로 사용할 수 있고, 바람직하게는 1:0.1 ~ 1:100의 몰비로 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1:0.1 ~ 1:10의 몰비로 사용하는 것이 좋다. 만일 텅스텐염 화합물에 대해 상기 범위를 초과하여 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용하게 되면, 개환중합이 진행되지 않는 문제점이 발생되고, 상기 범위 미만으로 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용하게 되면, 중합속도가 지연이 되지 않아 겔화가 진행되는 문제점이 발생할 수 있다.

[0059] 전술된 바와 같이 제조된 촉매와 반응속도 조절제를 사용하여 고리형 올레핀 화합물을 개환중합시켜 본 발명에 따른 공중합체를 제조한다. 중합시 사용되는 중합용 비극성 용매는 헥산, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄 등과 같은 지방

족 탄화수소; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등과 같은 시클로지방족 탄화수소; 및 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, o-디클로로벤젠 등과 같은 방향족 탄화수소를 사용할 수 있다.

[0060] 상기 중합용 비극성 용매와 고리형 올레핀 화합물 단량체의 중량비는 2:1 내지 100:1인 것이 바람직하다. 만약, 중합용 비극성 용매와 고리형 올레핀 화합물 단량체의 중량비가 2:1 미만으로 사용될 경우, 중합과정에서 점도가 급격히 증가하여 고리형 올레핀 화합물의 유동성 저하로 수율이 낮아지고, 중합용 비극성 용매와 고리형 올레핀 화합물 단량체의 중량비가 100:1을 초과하여 사용하는 경우는 중합 종료 후 과량의 용매를 제거하는 공정이 수반되어야 하는 문제점이 발생될 수 있다

[0061] 본 발명에 따른 고리형 올레핀 화합물을 개환 중합하는 방법은 질소 등과 같은 불활성 기체 조건에서 전량의 고리형 올레핀 화합물 단량체를 중합용 비극성 용매에 용해시켜 균일한 용액을 제조한 다음, 여기에 유기알루미늄 화합물과 텅스텐염 화합물이 혼합된 촉매와 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물을 첨가하여 30분 ~ 2시간 동안 중합을 진행시킨다. 이때, 유기알루미늄 화합물과 텅스텐염 화합물은 혼합되어 착물형태로 형성할 수 있다. 상기 중합 후 생성된 중합체는 톨루엔 등과 같은 비극성 용매를 이용하여 침전시킨 다음, 여과하여 수거한다. 이때, 중합온도는 특별히 제한되어 있지 않으며, -10 ~ 100℃이고, 바람직하게는 20 ~ 80℃에서 선택될 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명에 따른 고리형 올레핀 중합체의 제조에는 개환중합이 원활하고 효율적으로 진행되도록 분자량 조절제, 다른 종류의 반응속도 조절제 등과 같은 첨가제를 추가로 첨가시킬 수 있다. 상기 분자량 조절제는 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 2-부텐, 2-펜텐, 1,4-헥사디엔 화합물 등이 가능하나, 바람직하게 1-헥센, 1-옥텐 등이 특히 적합하다. 또한, 다른 종류의 반응속도 조절제는 1,3-디아미노페닐, 4,4'-디아미노디페닐 설편 등의 디아민 화합물을 추가로 사용할 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법은 단일 단계의 개환중합반응으로 공중합체를 제조할 수 있어 간단한 공정으로 용이하게 고리형 올레핀 중합체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 텅스텐계 화합물과 유기알루미늄 할라이드 화합물을 혼합하여 제조된 촉매와 아민계 화합물을 이용하여 고리형 올레핀 공중합체를 제조함으로써 겔의 생성 없이 고수율로 제조할 수 있다.

[0064] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명이 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0065] <실시예 1 내지 실시예 5>

[0066] 중합과정은 압력 반응기를 질소로 충분히 불어 넣어 준 후, 중합 용매로 톨루엔, 고리형 올레핀 화합물의 단량체인 디사이클로펜타디엔과 테트라사이클로도데센(10g, 중량비 = 50:50), 분자량 조절제인 1-헥센 (단량체 대비 10 중량%), 촉매([디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC)]/[WC1₆]= 4), 반응속도 조절제로 사용한 1,3-디아미노페닐의 양을 달리하여 혼합한 다음, 60℃에서 1시간 반응시켰다. 이때, 중합용매와 단량체의 중량비는 20:1이었으며, 반응 후 반응 생성물에 에탄올을 가하여 반응을 종결하였다.

[0067] 중합물의 겔 함량 측정은 중합반응 종료 후 반응 생성물을 15시간 동안 상온에서 방치한 후 중합용액 10g(고분자 함량 1g, 수율이 100%인 경우)을 취하여 톨루엔(50 mL)에 분산시킨 다음, 상온에서 1시간 저어 주고 여과지를 이용 진공 여과하였다. 여과된 고체를 건조한 후 무게를 측정하고 이를 측정 시험에 사용한 고분자의 무게로 나눈 백분율로 겔 함량을 나타내었다.

[0068] 그 결과, 표 1에 나타난 바와 같이, 고리형 올레핀 화합물 단량체와 촉매의 몰비가 10,073인 조건에서 반응속도 조절제인 1,3-디아미노페닐의 양이 증가될수록 겔화가 진행되지 않는 것을 알 수 있었다.

표 1

[0069]

구분	단량체* (mmol)	WC1 ₆ (mmol)	DEAC (mmol)	반응속도 조절제** (mmol)	[WC1 ₆]/단량체* (mol/g)	[단량체*]/[WC1 ₆] 몰비	수율 (%)	겔 함량 (%)
실시예 1	82.6	0.0082	0.032	0.0200	6.8×10^{-7}	10,073	99	5
실시예 2	82.6	0.0082	0.032	0.0250	6.8×10^{-7}	10,073	100	1
실시예 3	82.6	0.0082	0.032	0.0300	6.8×10^{-7}	10,073	100	0
실시예 4	82.6	0.0082	0.032	0.0350	6.8×10^{-7}	10,073	100	0
실시예 5	82.6	0.0082	0.032	0.0400	6.8×10^{-7}	10,073	75	0

* : 디싸이클로펜타디엔 및 테트라싸이클로도데
 **: 1,3-디아미노페닐

[0070]

<실시예 6 내지 실시예 10>

[0071]

실시예 1과 동일한 방법으로 고리형 올레핀 중합체를 제조하되, 다음 표 2에 나타난 바와 같이 반응속도 조절제를 4,4'-디아미노디페닐 설펜으로 사용하여 양을 달리하여 개환중합 반응을 수행하였다.

[0072]

그 결과, 표 2에 나타난 바와 같이, 반응속도 조절제인 4,4'-디아미노디페닐 설펜의 양을 소량만 첨가하여 겔화가 진행되지 않아 수율이 100%에 도달하였지만, 촉매와 반응속도 조절제의 몰비가 0.4인 경우에는 수율이 다소 감소함을 확인하였다.

표 2

[0073]

구분	단량체* (mmol)	WC1 ₆ (mmol)	DEAC (mmol)	반응속도 조절제** (mmol)	[WC1 ₆]/단 량체* (mol/g)	[단량체*]/ [WC1 ₆] 몰 비	수율 (%)	겔 함량(%)
실시예 6	82.6	0.0082	0.032	0.0200	6.8×10^{-7}	10,073	100	0
실시예 7	82.6	0.0082	0.032	0.0250	6.8×10^{-7}	10,073	100	0
실시예 8	82.6	0.0082	0.032	0.0300	6.8×10^{-7}	10,073	100	0
실시예 9	82.6	0.0082	0.032	0.0350	6.8×10^{-7}	10,073	80	0
실시예 10	82.6	0.0082	0.032	0.0400	6.8×10^{-7}	10,073	65	0

* : 디싸이클로펜타디엔 및 테트라싸이클로도데
 **: 4,4'-디아미노디페닐 설펜

[0074]

<비교예 1 내지 비교예 4>

[0075]

실시예 1과 동일한 방법으로 고리형 올레핀 공중합체를 제조하되, 반응속도 조절제를 사용하지 않거나(비교예 1) 또는 반응속도 조절제로 이소부틸알코올(비교예 2 내지 4)을 사용하여 개환중합 반응을 수행하였다.

[0076]

그 결과, 표 3에 나타난 바와 같이, 이소부틸알코올을 반응속도 조절제로 사용한 경우, 95% 이상의 겔이 생성됨을 확인할 수 있었고, 반응속도 조절제를 사용하지 않은 경우에는 겔이 100% 생성된 것을 확인하였다.

표 3

[0077]

구분	단량체* (mmol)	WC1 ₆ (mmol)	DEAC (mmol)	반응속도 조절제** (mmol)	[WC1 ₆]/단 량체* (mol/g)	[단량체*]/ [WC1 ₆] 몰 비	수율 (%)	겔 함량(%)
실시예 6	82.6	0.0082	0.032	-	-	10,073	100	100

실시예 7	82.6	0.0082	0.032	0.0200	6.8×10^{-7}	10,073	100	100
실시예 8	82.6	0.0082	0.032	0.0250	6.8×10^{-7}	10,073	100	100
실시예 9	82.6	0.0082	0.032	0.0300	6.8×10^{-7}	10,073	100	95
* : 디싸이클로펜타디엔 및 테트라싸이클로도데								
** : 이소부틸알코올								

[0078] 전술된 바와 같이, 알코올을 반응속도 조절제로 사용하여 고리형 올레핀 공중합체를 제조한 경우나, 반응속도 조절제 없이 제조한 경우, 상당량의 겔이 생성됨을 확인한 반면, 본 발명에 따른 고리형 올레핀 공중합체의 제조방법은 겔의 생성이 명확히 제어됨과 동시에 고수율로 고리형 올레핀 공중합체를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0079] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.