



- (51) 국제특허분류:
C08F 4/02 (2006.01) C08F 12/08 (2006.01)
C08F 32/00 (2006.01) C08F 12/36 (2006.01)
C08F 4/32 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/004200
- (22) 국제출원일: 2011년 6월 8일 (08.06.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **코오롱인더스트리 주식회사 (KOLON INDUSTRIES, INC.)** [KR/KR]; 경기도 과천시 별양동 1-23, 427-709 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이상호 (LEE, Sang Ho)** [KR/KR]; 서울특별시 서초구 방배 1동 890-9 신호나이스빌 502호, 137-841 Seoul (KR). **황승상 (HWANG, Seung Sang)** [KR/KR]; 서울특별시 노원구 하계동 288현대 2차아파트 211동 503호, 139-230 Seoul (KR). **백경열 (BAEK, Kyung Youl)** [KR/KR]; 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 KIST 과학자 아파트 A-204, 136-130 Seoul (KR). **박미선 (PARK, Mi Seon)** [KR/KR]; 인천광역시 동구 화수 2동 8-29 3/1 화수맨션 나동 301호, 401-022 Incheon (KR). **채현승 (CHAE, Heon Seung)**

[KR/KR]; 서울특별시 강남구 논현동 179-7 유일빌라 103호, 135-010 Seoul (KR). **강충석 (KANG, Chung Seock)** [KR/KR]; 경기도 용인시 수지구 동천동 868번지 수진마을 2단지 현대효성 205동 101호, 448-120 Gyeonggi-do (KR). **이동희 (LEE, Dong Hee)** [KR/KR]; 경기도 용인시 수지구 풍덕천 2동 신정마을 705동 801호, 448-978 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 명문 (MYUNG MOON IP & LAW FIRM)**; 서울특별시 강남구 역삼동 642-9 송촌빌딩 8층, 135-080 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

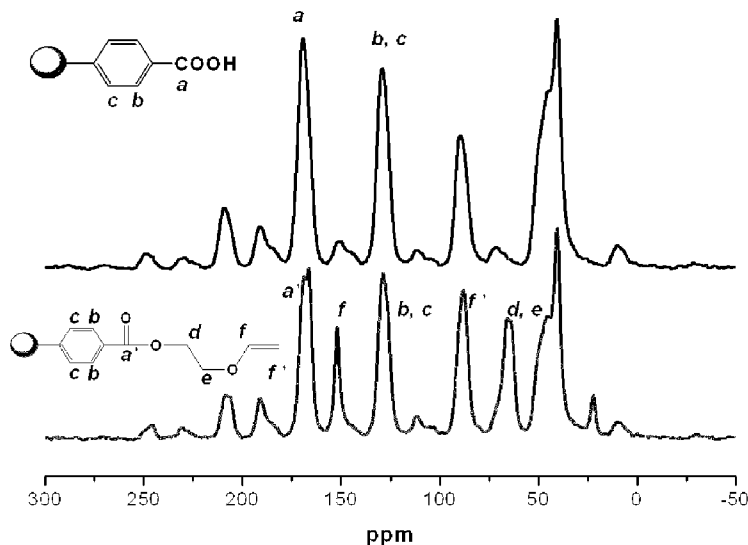
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SUPPORTED QUENCHER FOR OBTAINING HIGH PURITY CYCLIC OLEFIN POLYMERS AND SYNTHESIS METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭 : 고순도 환형 올레핀계 고분자를 얻기 위한 담지 퀼처 및 이의 합성 방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a synthesis method of high purity cyclic olefin polymers and a supported quencher for the same, wherein a synthesis method of high purity cyclic olefin polymers as one embodiment of the invention comprises: a ring opening metathesis polymerization (ROMP) step for performing ROMP of cyclic olefin monomers in the presence of Grubbs catalysts; a cross-metathesis step for reacting the reactants of the ROMP step with the supported quencher; and a filtration step for separating and filtering insoluble contents from the reactants of the cross-metathesis step.

(57) 요약서: 본 발명은 고순도의 환형 올레핀계 고분자의 합성 방법 및 이를 위한 담지 퀼처에 관한 것으로서, 본 발명의 일구현예로서 고순도 환형 올레핀계 고분자의 합성방법은 환형 올레핀계 단량체를 그럽스(Grubbs) 촉매의 존재 하에서 개환중합(Ring opening metathesis polymerization; ROMP)하는 ROMP 반응단계와; 상기 ROMP 반응단계의 반응물과 상기 담지 퀼처를 반응

시키는 크로스 메타세시스 반응단계와; 상기 크로스 메타세시스 반응단계의 반응물 중 불용성분을 분리 여과하는 여과 단계를 포함한다.



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 고순도 환형 올레핀계 고분자를 얻기 위한 담지 켄처 및 이의 합성 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 환형 올레핀계 고분자의 합성 방법에 관한 것으로, 특히, 고순도의 환형 올레핀계 고분자의 합성 방법 및 이를 위한 담지 켄처에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 환형 올레핀계 고분자(Cyclic olefin polymer ; COP)를 중합하기 위하여서는 핵심원료의 확보 및 고순도의 단량체 확보가 중요하며, 또한, 개환중합(Ring opening metathesis polymerization ; ROMP)에 사용되는 양산 적용 가능한 금속 촉매의 확보가 필수적이다.
- [3] 이러한 환형 올레핀계 고분자의 생산방식은 개환중합(ROMP)과 수소화 반응을 시킨 후, 촉매 제거 공정을 거쳐 최종 환형 올레핀계 고분자를 얻게 되는데, 여기에서 주로 사용되는 금속촉매에 관하여서는 세계적으로 많은 연구가 진행되어 왔으며, 그 예로 그럽스(Grubbs) 촉매 및 슈록(Schrock) 촉매를 들 수 있으나, 여기에서 사용되는 금속 촉매 제거가 용이하지 않아, 고순도의 환형 올레핀계 고분자를 얻기가 어려운 문제점이 있었다.
- [4]
- [5] 또, 일반적인 촉매중합반응에서 촉매의 제거가 용이하지 못한 문제점을 극복하기 위하여, 담지 촉매를 사용하여 중합시 친환경적이며, 재활용을 목적으로 한 담지촉매의 연구(Steven P. Nolan 등, Sustainable Concepts in Olefin Metathesis, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 6786-6801) ; 고밀도의 담지체를 합성하기 위한 연구(Anthony G. M. Barrett 등, ROMP-Spheres: A Novel High-Loading Polymer Support Using Cross Metathesis between Vinyl Polystyrene and Norbornene Derivatives, Org. Lett. 1999. Vol. 1. No. 7. 1083-1086) ; 손쉽게 금속을 제거하기 위한 담지촉매의 연구(M. R. Buchmeiser 등, Monolithic Materials: New High-Performance Supports for Permanently Immobilized Metathesis Catalysts, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3839) ; Grubbs 촉매의 리간드 부분을 phosphine exchange reaction을 통해 불용성의 담지체에 연결하여 product에서 잔류 촉매를 제거하는 시도 (R. Breinbauer 등, An efficient and inexpensive scavenger resin for Grubbs catalyst, Tetrahedron letters 2004, 45, 3141), (M. Guino and King Kuok Hii, Applications of phosphine-functionalised polymers in organic synthesis, Chem..soc.rev, 2007, 36, 608) 등이 이루어졌다.
- [6] 그러나, 공정상 간편하고, 높은 수율의 고순도 환형 올레핀계 고분자를 제조할 수 있는 담지 켄처를 이용한 중합 방법에 대한 연구는 미흡한 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

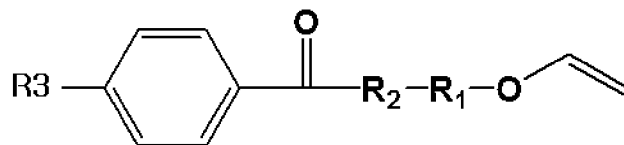
- [7] 본 발명은 중합 공정이 간편하고, 높은 수율의 고순도 환형 올레핀계 고분자를 제조할 수 있는 중합방법을 제공하고, 또, 이를 위한 담지퀀처를 제공하려는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일구현예에 따른 고순도 환형 올레핀계 고분자를 얻기 위한 담지 퀀처는 화학식 1의 구조를 갖는다.

- [9] <화학식 1>

[10]



- [11] R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠(Divinylbenzene ; DVB)을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔이고,

- [12] R2는 산소, 질소 또는 황이고,

- [13] R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로메틱 구조의 화합물기임.

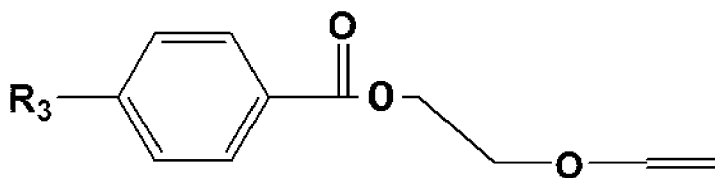
[14]

- [15] 이 때, 화학식 1에서 R3가 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체인 경우, 불용성 담지체는 스타이렌을 95~99mol% 및 다이비닐벤젠 1~5mol%를 포함하는 것이 바람직하다.

- [16] 또, 화학식 1의 구조를 갖는 담지퀀처의 구체적인 예로서 화학식 2의 구조를 갖는 담지 퀀처인 것이 더욱 바람직하다.

- [17] <화학식 2>

[18]



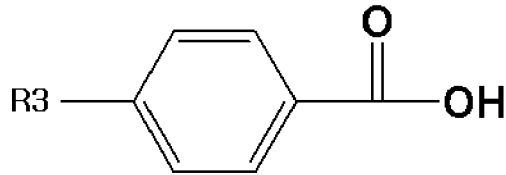
- [19] R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔임.

[20]

- [21] 특히, 화학식 1의 담지퀀처는 화학식 3의 화합물과 화학식 4의 화합물을 반응시켜 형성된 것인 바람직하다.

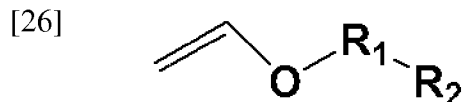
- [22] <화학식 3>

[23]



- [24] R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔임.

[25] <화학식 4>



- [27] R2는 알콜기, 아민기, F, Cl, Br, I의 할로젠 원소, 카르복시산 또는 씨올기(-SH)이고,

[28] R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로매틱 구조의 화합물기임.

[29]

- [30] 본 발명의 제2구현예로서 고순도 환형 올레핀계 고분자의 합성방법은 환형 올레핀계 단량체를 그럽스(Grubbs) 촉매의 존재하에서 개환중합(Ring opening metathesis polymerization ; ROMP)하는 ROMP반응단계와; 상기 ROMP반응단계의 반응물과 상기 담지 켜처를 반응시키는 크로스 메타세시스 반응단계와; 상기 크로스 메타세시스 반응단계의 반응물 중 불용성분을 분리 여과하는 여과단계를 포함한다.

발명의 효과

- [31] 본 발명은 중합 공정이 간편하고, 높은 수율의 고순도 환형 올레핀계 고분자를 제조할 수 있는 중합방법을 제공하고, 또, 이를 위한 담지 켜처를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [32] 도 1은 본 발명의 제조예의 비닐 에테르 말단의 PS-DVB 레진의 반응 전 및 반응 후 결과물의 ¹³C solid phase NMR을 측정한 결과 그래프.

- [33] 도 2는 본 발명의 제조예의 비닐 에테르 말단의 PS-DVB 레진의 반응 전 및 반응 후 결과물의 FT-IR을 측정한 결과 그래프.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [34] 본 발명에 의한 담지 켜처는 불용성의 담지체를 포함하고, 그럽스 촉매의 비닐리텐리간드와 반응 가능하여, 환형 올레핀계 단량체를 그럽스(Grubbs) 촉매의 존재하에 개환중합시킨 중합물과의 반응에서 크로스 메타세시스 반응 단계를 거쳐, 담지 켜처가 그럽스 촉매의 비닐리텐 리간드에 결합되어 그럽스 촉매를 용매에 녹지 않는 불용상태로 존재하게 함으로써, 여과에 의하여 환형 올레핀계 고분자로부터 그럽스 촉매를 용이하게 제거할 수 있게 할 수 있는 것이다.

[35]

[36] 즉, 화학식 1에 존재하는 R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔로서, 용매에 녹지 않는 불용성의 담지체로서의 기능을 하고, 화학식 1에 존재하는 비닐에테르 말단은 그룹스 촉매의 비닐리덴 리간드와 결합할 수 있는 것이다. 또, 화학식 1에 존재하는 R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로매틱 구조의 화합물기(벤조페닐기, 페닐기 등)로 됨으로써 그룹스 촉매의 중심인 Ru금속을 불용성 담지체(R3)와의 거리를 멀리 이격시켜 담지체의 비닐에테르 말단이 Ru금속으로 접근을 용이하게 하여 크로스 메타세시스 반응을 더욱 촉진시킬 수 있는 것이다.

[37]

[38] 또, 상기 화학식 1에 존재하는 R3가 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠을 첨가한 불용성 담지체인 경우, 스타이렌(Styrene) 95~99 mol% 및 다이비닐벤젠 1~5 mol%를 현탁중합 및 가교반응을 통하여 얻어진 불용성의 폴리스타이렌 베이스의 레진으로서, 용매에 의해 팽윤이 가능하고, 스타이렌의 함량이 많을수록 얻어진 레진의 팽윤이 용이해지고, 이를 통하여 크로스 메타세시스 반응시 금속 촉매의 접근을 용이하게 만들 수 있는 것이다. 즉, 용매에 의하여 용해되지 않음으로써 여과단계에서 제거가 용이하도록 할 수 있고, 또, 크로스 메타세시스 반응시 용매에 의하여 스웰링이 가능함으로써, 개환중합에 의하여 미반응된 모노머의 접근이 용이하여 개환중합반응이 활발하게 이루어지도록 할 수 있는 것이다.

[39]

[40] 이와 같은, 화학식 1의 담지퀀처는 화학식 3의 화합물과 화학식 4의 화합물을 반응시켜 형성된 것인 바람직하다. 즉, 화학식 3의 화합물의 말단의 카르복시산과 화학식 4의 R2가 반응하여 화학식 1과 같이 결합될 수 있는 것이다.

[41]

[42] 또, 화학식 1의 구조를 갖는 담지퀀처의 구체적인 예로서는 화학식 2의 구조를 갖는 담지 퀀처로 함으로써, 일반적인 개환 메타세시스 반응의 종결시 사용되는 에틸비닐에테르와 같은 구조를 갖는다는 점에서 더욱 바람직하다.

[43]

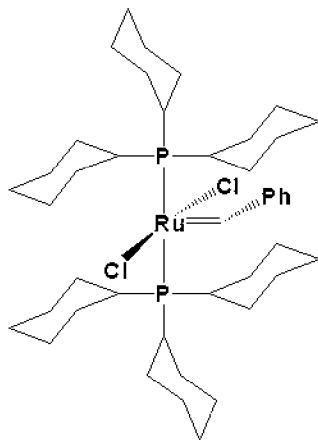
[44] 본 발명의 제2구현예에 따른 고순도 환형 올레핀계 고분자의 합성방법은 환형 올레핀계 단량체를 그룹스(Grubbs) 촉매의 존재하에서 개환중합(Ring opening metathesis polymerization ; ROMP)하는 ROMP반응단계와; 상기 ROMP반응단계의 반응물과 상기 담지 퀀처를 반응시키는 크로스 메타세시스 반응단계와; 상기 크로스 메타세시스 반응단계의 반응물 중 불용성분을 분리 여과하는 여과단계를 포함한다.

[45]

[46] 여기서, 개환중합시 이용되는 그룹수 촉매는 통상의 일반적인 그룹스 촉매 중 선택하여 이용할 수 있으나, 그 구체적인 예로서 1세대 그룹스 촉매, 2세대 그룹스 촉매, 3세대 그룹스 촉매의 예는 다음 화학식 5 내지 7과 같다.

[47] <화학식 5>

[48]

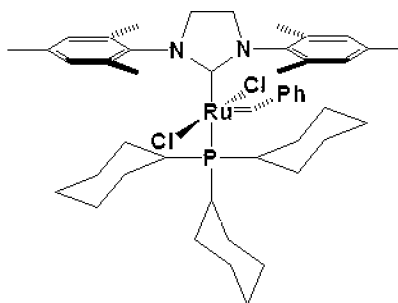


Grubbs catalyst 1st generation

[49]

<화학식 6>

[50]

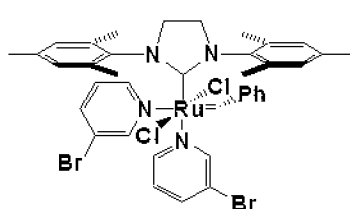


Grubbs catalyst 2nd generation

[51]

<화학식 7>

[52]



Grubbs catalyst 3rd generation

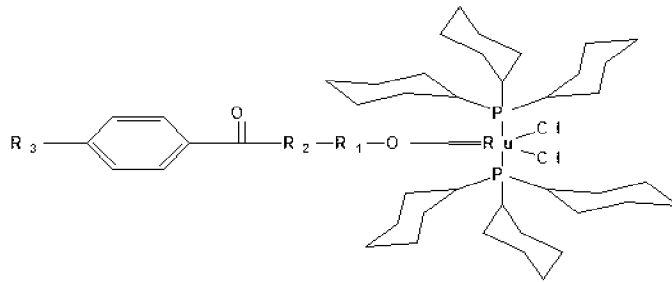
[53]

[54] 또, 위와 같은 화학식 5 내지 7의 그룹스 촉매의 비닐리덴 리간드와 화학식 1이 결합된 경우는 하기 화학식 8 내지 10과 같다.

[55]

[56] <화학식 8>

[57]



[58] R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠(Divinylbenzene ; DVB)을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔이고,

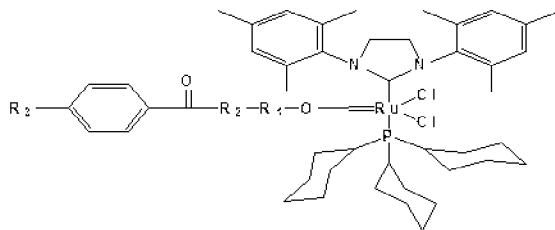
[59] R2는 산소, 질소 또는 황이고,

[60] R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로메틱 구조의 화합물기임.

[61]

[62] <화학식 9>

[63]



[64] R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠(Divinylbenzene ; DVB)을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔이고,

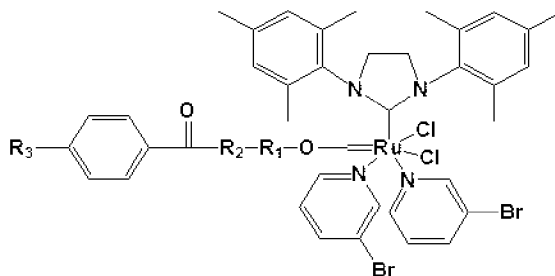
[65] R2는 산소, 질소 또는 황이고,

[66] R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로메틱 구조의 화합물기임.

[67]

[68] <화학식 10>

[69]



[70] R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠(Divinylbenzene ; DVB)을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔이고,

[71] R2는 산소, 질소 또는 황이고,

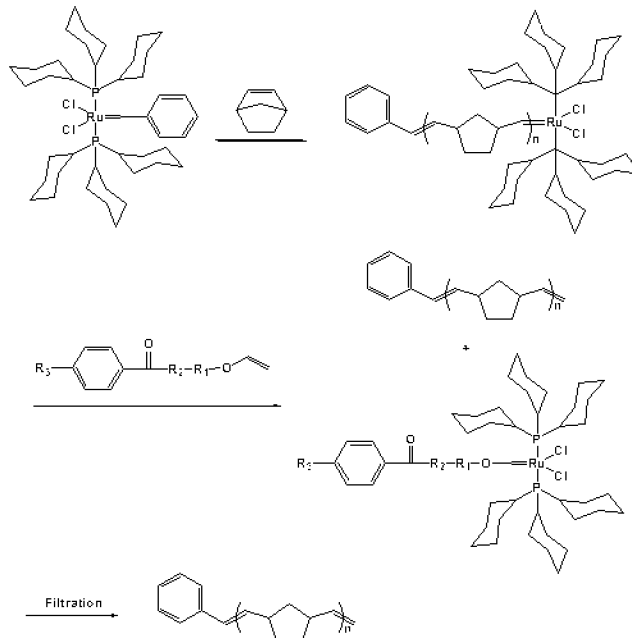
[72] R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로매틱 구조의 화합물기임.

[73]

[74] 본 발명의 고순도 환형 올레핀계 고분자의 합성방법에 따른 전체 반응식은 하기 반응식 1과 같다. 반응식 1에서는 화학식 5의 1세대 그룹스 촉매와 환형 올레핀계 단량체로서 노르보넨을 이용하여 환형 올레핀계 고분자를 합성하는 경우를 나타낸 것이다.

[75] <반응식 1>

[76]



[77] R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠(Divinylbenzene ; DVB)을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔이고,

[78] R2는 산소, 질소 또는 황이고,

[79] R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로매틱 구조의 화합물기임.

[80]

[81] 즉, 반응식 1과 같이, 그룹스 촉매의 존재하에 환형 올레핀계 단량체를 개환중합시키고, 화학식 1의 담지 켄처를 사용하여 크로스 메타세시스 반응이 일어나 화학식 1의 담지 켄처와 그룹스 촉매가 결합된다. 화학식 8의 화합물은 화학식 1의 비닐기가 그룹스 촉매와 결합을 계속 유지하게 되므로 용매에 용해되지 않은 상태로 존재하게 되는 것이다. 그 후, 여과단계를 통하여 화학식 8의 담지체를 불용물의 형태로 석출하고, 합성된 고분자는 용매와 함께 거의 순수하게 회수할 수 있고, 침전 단계를 거쳐 고순도의 환형 올레핀계 고분자를 얻을 수 있는 것이다.

[82]

발명의 실시를 위한 형태

- [83] 이하, 본 발명인 환형 올레핀계 고분자의 합성 방법에 대하여 실시예를 들어 상세히 설명한다.
- [84]
- [85] <실시예>
- [86] 담지 켄처의 합성은 화학식 2의 구조를 갖는 담지켄처의 합성(제조예 1)을 먼저 설명하고, 1세대 및 2세대 그룹스 측매를 이용한 환형 올레핀계 고분자의 대표적인 예로서 노르보넨계 고분자의 합성예(실시예 1, 2)를 설명한다.
- [87]
- [88] <제조예 1 - 화학식 2의 구조를 갖는 담지켄처의 합성>
- [89] 화학식 3에 해당하는 화합물인 카르복실기를 말단으로 갖는 폴리스타이렌 계열의 불용의 담지체와 화학식 4에 해당하는 화합물인 2-(vinylxy)ethanol을 이용하여 화학식 2의 구조를 갖는 담지켄처를 합성하였다.
- [90] 즉, 아르곤(Ar) 분위기에서 2L 라운드플라스크(round flask)에 4.5mmol/g의 카르복실기를 말단으로 갖는 폴리스타이렌 계열의 불용의 담지체인 카르복시폴리스타이렌 레진 5g(22.5mmol)과 12.1ml(135mmol)의 2-(vinylxy)ethanol 및 59.02g(225mmol) 트리페닐포스파인(triphenylphosphine), 900ml의 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣은 뒤, 5°C까지 냉각하였다. 이 후, 디이소프로필 아조디카르복실레이트(diisopropyl azodicarboxylate ; DIAD) 44.3ml(225mmol)을 113ml THF에 묶혀 반응기에 dropwise로 첨가하였다. 상온에서 24시간 교반시킨 후 반응을 종결하고 여과하여 불용의 반응물을 얻은 뒤, THF, 메탄올을 이용하여 불용의 반응물을 반복적으로 세척함으로써 미반응 시약을 제거한 후, 이 불용의 반응물을 진공오븐에서 건조함으로써 카르복실기를 갖는 폴리스타이렌 계열의 레진(Carboxypolystyrene resin)의 카르복실기 말단을 비닐록시화(vinylxy) 하였다.
- [91]
- [92] 반응 전 화합물인 카르복시폴리스타이렌 레진 및 반응 결과물인 비닐록시폴리스타이렌 레진을 solid phase NMR을 측정을 통하여 확인한 결과, 도 1과 같이, 2-(vinylxy)ethanol의 d, e 탄소가 반응 후 약 70 ppm 부분에서 나타남을 확인할 수 있으며 비닐기의 f 부분이 약 150 ppm 부근에서 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR을 측정한 결과 도 2와 같이, 카르보닐기의 피크가 반응 전 1675 cm⁻¹ 에서 반응 후 1719 cm⁻¹로 이동하고, 알코올기가 사라지는 것으로 반응의 유무를 확인할 수 있었다.
- [93]
- [94] <실시예 1>
- [95] - 1세대 그룹스 측매를 이용한 노르보넨 고분자의 합성시 화학식 2의 담지 켄처를 이용한 방법
- [96]
- [97] 1) ROMP 반응단계

[98] Ar 분위기에서 30ml 바이알에 1세대 그룹스 촉매 0.02856g(0.0347 mmol)을 0.174ml 메틸렌클로라이드 용액(MC)에 녹여 0.2M의 용액을 제조하고, 0.2M의 노르보넨(NBE)용액[NBE 0.5g(0.0052 mol), 메틸렌클로라이드 26ml를 상기의 그룹스 촉매 용액에 첨가한 후 1시간 동안 상온에서 교반시켰다.

[99]

[100] 2) 크로스 메타세시스 반응단계

[101] 상기 ROMP반응단계 전에 미리 Ar 분위기에서 상기 제조예 1에 의해 제조된 화학식 2의 담지퀀처 0.2g(0.8 mmol)을 30ml 바이알에 2ml의 메틸렌클로라이드와 함께 넣어 12시간동안 팽윤시켜 두었다.

[102] 그리고, 상기 ROMP반응단계의 반응물을 상기 팽윤된 담지퀀처 용액에 넣어 1시간 동안 교반시켜 크로스 메타세시스 반응을 시켰다.

[103]

[104] 3) 여과단계

[105] 그 후, 불용성의 반응물을 여과를 통하여 획득한 후, THF를 이용해 세척하여 탈리된 담지 퀀처를 제거하고 메탄올에 침전을 잡아 진공오븐에서 건조시켜 최종적으로 노르보넨 고분자를 회수하였다.

[106]

[107] <실시예 2>

[108] - 2세대 그룹스 촉매를 이용한 노르보넨 고분자의 합성시 화학식 9의 담지 퀀처를 이용한 방법

[109] 상기 실시예 1에서 1세대 그룹스 촉매를 2세대 그룹스 촉매로 대체한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 반응시켜 노르보넨계 고분자를 회수하였다.

[110]

[111] <비교예 - 1세대 그룹스 촉매를 이용한 노르보넨 고분자의 합성>

[112] Ar 분위기에서 30ml 바이알에 1세대 그룹스 촉매 0.0295g(0.0347 mmol)을 0.174 ml 메틸렌클로라이드 용액(MC)에 녹여 0.2M의 용액을 제조하고, 0.2M의 노르보넨(NBE)용액 [NBE 0.5g(0.0052 mol), 메틸렌클로라이드 26ml를 상기의 촉매 용액에 첨가한 후 1시간 동안 상온에서 교반시킨다. 이후 에닐비닐에테르 0.08ml(0.8mmol)을 첨가하고 1시간 동안 교반하여 ROMP 반응을 종결시킨다. ROMP 반응이 종결된 고분자 용액은 메탄올에 침전시켜 필터하고 진공오븐에서 건조시켜 최종적으로 노르본넨 고분자를 회수하였다.

[113]

[114] <ROMP 중합반응 유무의 확인>

[115] 실시예 1 및 실시예 2의 여과단계를 통하여 얻어진 노르보넨 고분자를 GPC로 분석한 결과, 표1과 같은 결과를 얻을 수 있었으며 담지 퀀처의 성능을 평가하기 위해 GPC를 이용하여 담지 퀀처와 고분자 용액사이의 반응시간별 분자량을 측정해 보았다. 1세대 그룹스 촉매를 사용하여 중합한 결과는 표 1에 나타나 있으며 2세대 그룹스 촉매를 사용하여 중합한 결과는 표 2에 나타나 있다. 또,

최종 수득된 실시예 1에 의한 노르보넨 고분자는 수평균 분자량(Mn)이 30,500, 무게평균분자량(Mw)이 83,000, 분자량 분포(PDI)가 2.71이었고, 실시예 2에 의한 노르보넨 고분자는 수평균 분자량(Mn)이 4,500, 무게평균분자량(Mw)이 29,000, 분자량 분포(PDI)가 6.5이었으며, 이는 표 3과 같다.

[116] 표 1

Polymerization of PNBE using Grubbs catalyst 1st generation MC

Entry	Monomer	QSP equiv.	Reaction Time	Mw
1	NBE	0	1h	24000
2	NBE	20	0.5h	19300
3	NBE	20	1h	22000
4	NBE	20	2h	22000
5	NBE	20	4h	25300
6	NBE	20	8h	29000

[117] ^aTypical ROMP conditions:NBE/[Ru]= 150, reaction time= 2hours, MC, 25°C

[118] 표 2

Polymerization of PNBE using Grubbs catalyst 2nd generation MC

Entry	Monomer	QSP equiv.	Reaction Time	Mw
1	NBE	0	1h	14400
2	NBE	20	0.5h	6200
3	NBE	20	1h	6600
4	NBE	20	2h	5866
5	NBE	20	4h	12300
6	NBE	20	8h	19700

[119] ^aTypical ROMP conditions:NBE/[Ru]= 150, reaction time= 2hours, MC, 25°C

[120] 표 3

	비교예	실시예 1	실시예 2
수평균분자량(Mn)	18,200	30,500	4,500
무게평균분자량(Mw)	58,900	83,000	29,000
분자량 분포(PDI)	3.24	2.71	6.5

[121]

[122] 이를 통하여 화학식 2의 담지 원처는 1세대 Grubbs 촉매와 2세대 그럽스 촉매 모두와 종결 반응에 유효한 것을 알 수 있었으며, 최종 수득된 노르보넨

고분자로부터 효과적으로 촉매를 제거하여, 고순도의 노르보넨 고분자를 합성할 수 있음을 알 수 있다.

[123]

[124] < 잔류 촉매량 측정 >

[125] 상기 실시예 1, 2 및 비교예를 통하여 얻어진 고분자인 노르보넨 고분자에 포함된 촉매잔류량을 ICP 분석(KIST 특성분석센터에 의뢰하여 측정)을 통하여 확인한 결과, 하기 표 4와 같이, 촉매 잔류량이 실시예 1은 10.8ppm, 실시예 2는 50ppm 미만으로 비교예의 793ppm 보다 상당히 고순도의 노르보넨 고분자가 얻어졌음을 알 수 있었다.

[126]

[127] 표 4

구분	실시예 1	실시예 2	비교예
촉매잔류량	10.8 ppm	< 50 ppm	793ppm

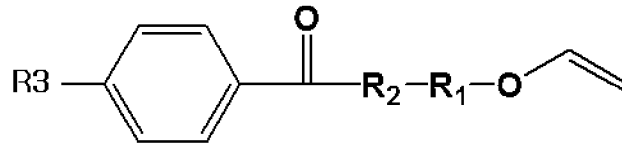
[128]

청구범위

[청구항 1]

화학식 1의 구조를 갖는 고순도 환형 올레핀계 고분자를 얻기 위한 담지 켄처.

<화학식 1>



R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에

다이비닐벤젠(Divinylbenzene ; DVB)을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔이고,

R2는 산소, 질소 또는 황이고,

R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로매틱 구조의 화합물기임.

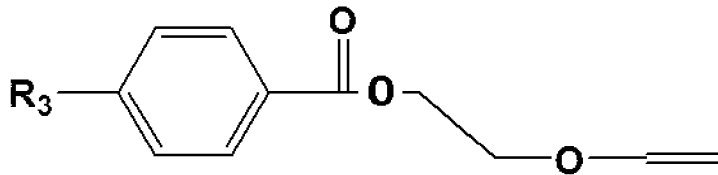
[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R3가 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체인 경우, 상기 불용성 담지체는 스타이렌을 95~99mol% 및 다이비닐벤젠 1~5mol%를 포함하는 것인 고순도 환형 올레핀계 고분자를 얻기 위한 담지 켄처.

[청구항 3]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 담지켄처는 화학식 2의 구조를 갖는 것인 고순도 환형 올레핀계 고분자를 얻기 위한 담지 켄처.

<화학식 2>

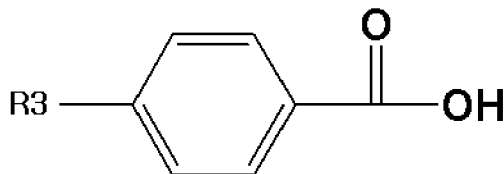


R3는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔임.

[청구항 4]

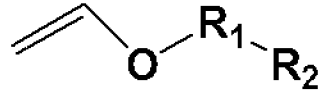
제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 담지켄처는 화학식 3의 화합물과 화학식 4의 화합물을 반응시켜 형성된 것인 고순도 환형 올레핀계 고분자를 얻기 위한 담지 켄처.

<화학식 3>



R3 는 폴리스타이렌 베이스의 고분자에 다이비닐벤젠을 첨가하여 폴리스타이렌 고분자 사슬을 가교시킨 불용성 담지체로서 무게평균분자량이 10,000~1,000,000인 것 또는 불용성의 실리카 겔임.

<화학식 4>



R2는 알콜기, 아민기, F, Cl, Br, I의 할로겐 원소, 카르복시산 또는 씨올기(-SH)이고,

R1은 C1~C12의 알킬기 또는 아로메틱 구조의 화합물기임.

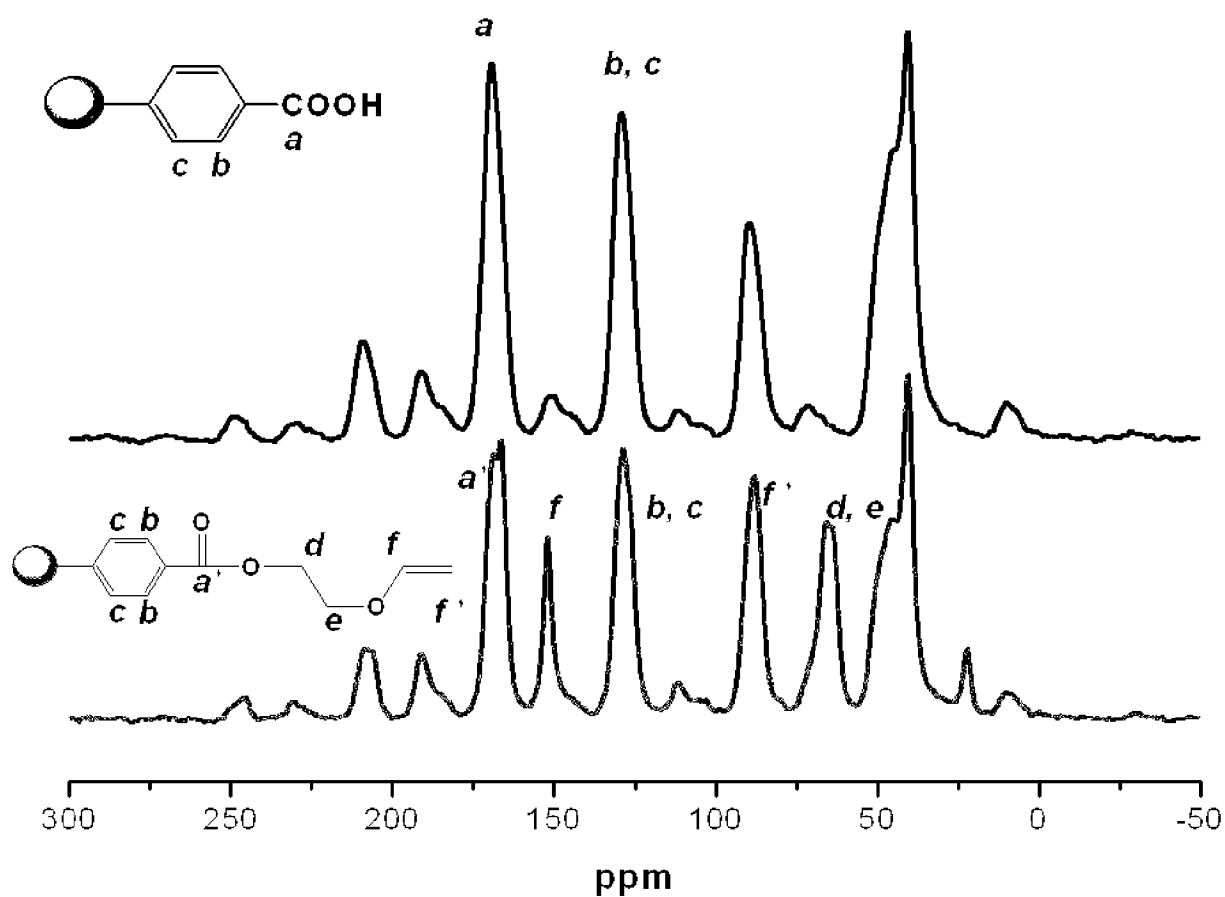
[청구항 5]

환형 올레핀계 단량체를 그럽스(Grubbs) 촉매의 존재하에서 개환중합(Ring opening metathesis polymerization ; ROMP)하는 ROMP반응단계와;

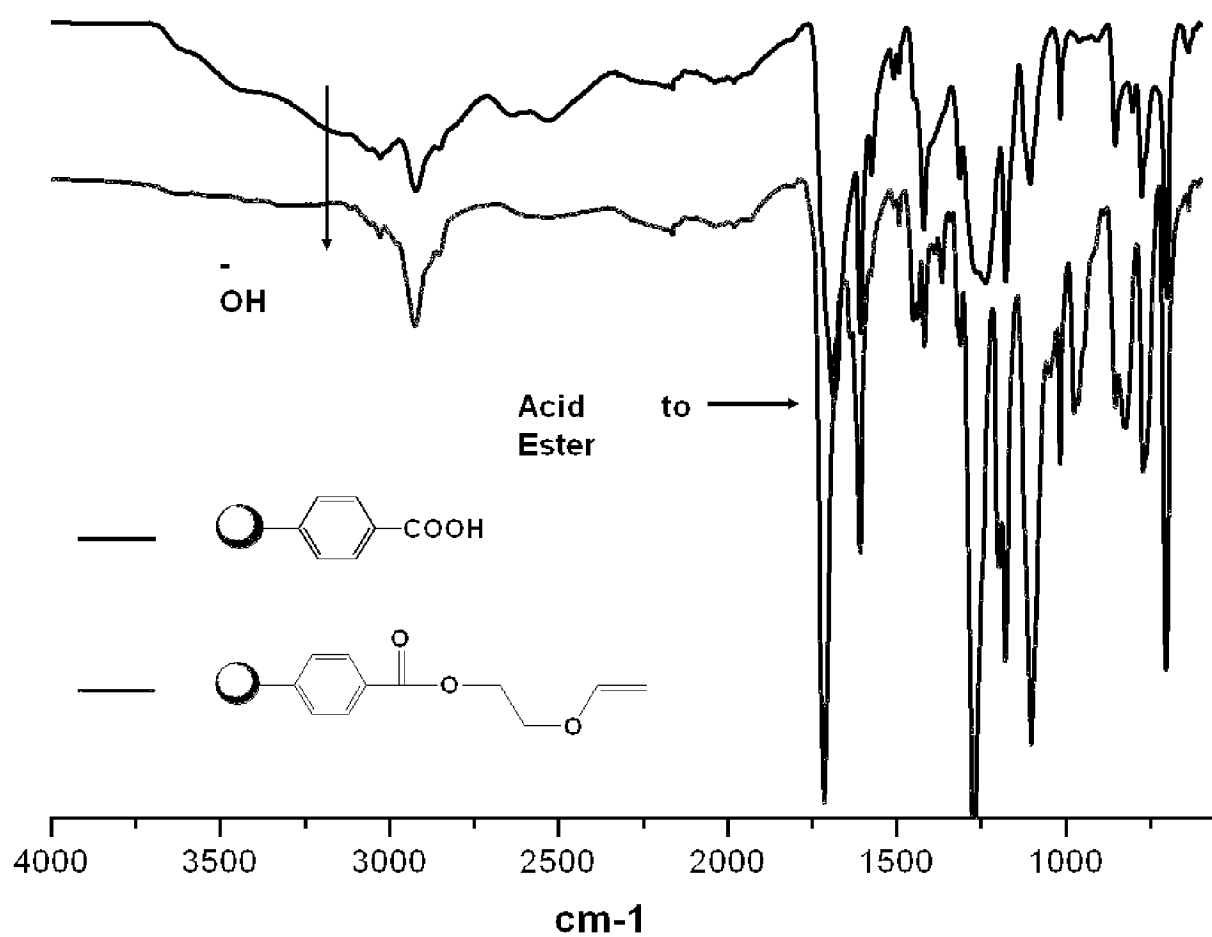
상기 ROMP반응단계의 반응물과 상기 청구항 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 담지 켜처를 반응시키는 크로스 메타세시스 반응단계와;

상기 크로스 메타세시스 반응단계의 반응물 중 불용성분을 분리 여과하는 여과단계를 포함하는 고순도 환형 올레핀계 고분자의 합성방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/004200**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 4/02(2006.01)i, C08F 32/00(2006.01)i, C08F 4/32(2006.01)i, C08F 12/08(2006.01)i, C08F 12/36(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)

C08F 4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: ROMP, catalyst removal, vinyl ether quencher, solid phase quencher

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PULKO, I. et al. "Removal of an Olefin Metathesis Catalyst Using 4-Nitrophenyl Acrylate Based Polymer Supports." In: Tetrahedron Lett., 2010, Vol. 51, pages 5827-5829. See scheme 1.	1,2,4,5
A		3
Y	HERMKENS, P. H. H. et al. "Solid-Phase Organic Reactions: A Review of the Recent Literature." In: Tetrahedron, 1996, Vol. 52, pages 4527-4554. See page 4530.	1,2,4,5
Y	SCHUNK, S. et al. "Solid-Phase Synthesis of Monocyclic beta-Lactam Derivatives." In: J. Org. Chem., 2002, Vol. 67, pages 8034-8042. See schemes 1, 2.	1,2,4,5
Y	MEYERS, H. V. et al. "Multiple Simultaneous Synthesis of Phenolic Libraries." In: Molecular Diversity, 1995, Vol. 1, pages 13-20. See figure 2.	1,2,4,5
A	LIU, W. et al. "Di(ethylene glycol) Vinyl Ether: a Highly Efficient Deactivating Reagent for Olefin Metathesis Catalysts." In: Tetrahedron Lett., 2009, Vol. 50, pages 6103-6105. See the entire document.	1-5



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

"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

15 FEBRUARY 2012 (15.02.2012)

Date of mailing of the international search report

15 FEBRUARY 2012 (15.02.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/004200

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LAMBETH, R. H. et al. "Methods for Removal of Residual Catalyst from Polymers Prepared by Ring Opening Metathesis Polymerization." In: J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2010, Vol. 48, pages 5752-5757. See the entire document.	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/004200

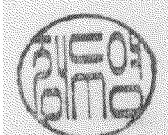
Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member

Publication
date

NONE

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>C08F 4/02(2006.01)i, C08F 32/00(2006.01)i, C08F 4/32(2006.01)i, C08F 12/08(2006.01)i, C08F 12/36(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 4/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: ROMP, catalyst removal, vinyl ether quencher, solid phase quencher		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	PULKO, I. et al. 'Removal of an Olefin Metathesis Catalyst Using 4-Nitrophenyl Acrylate Based Polymer Supports.' In: Tetrahedron Lett., 2010, Vol. 51, p. 5827-5829.	1,2,4,5
A	Scheme 1 참조.	3
Y	HERMKENS, P. H. H. et al. 'Solid-Phase Organic Reactions: A Review of the Recent Literature.' In: Tetrahedron, 1996, Vol. 52, pp. 4527-4554. 4530페이지 참조.	1,2,4,5
Y	SCHUNK, S. et al. 'Solid-Phase Synthesis of Monocyclic beta-Lactam Derivatives.' In: J. Org. Chem., 2002, Vol. 67, pp. 8034-8042. Scheme 1, 2 참조.	1,2,4,5
Y	MEYERS, H. V. et al. 'Multiple Simultaneous Synthesis of Phenolic Libraries.' In: Molecular Diversity, 1995, Vol. 1, pp. 13-20. Figure 2 참조.	1,2,4,5
A	LIU, W. et al. 'Di(ethylene glycol) Vinyl Ether: a Highly Efficient Deactivating Reagent for Olefin Metathesis Catalysts.' In: Tetrahedron Lett., 2009, Vol. 50, pp. 6103-6105. 문서 전체 기재 참조.	1-5
☒ 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 “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 2012년 02월 15일 (15.02.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 02월 15일 (15.02.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 정두영 전화번호 82-42-481-8699 

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	LAMBETH, R. H. et al. 'Methods for Removal of Residual Catalyst from Polymers Prepared by Ring Opening Metathesis Polymerization.' In: J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2010, Vol. 48, pp. 5752-5757. 문서 전체 기재 참조.	1-5

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

없음