(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 10 월 4 일 (04.10.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/182174 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 297/02 (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)
C08F 4/44 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
C08F 297/06 (2006.01) *C08L 53/00* (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/001974

(22) 국제출원일: 2018 년 2 월 14 일 (14.02.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0042191 2017 년 3 월 31 일 (31.03.2017) KR
10-2017-0093822 2017 년 7 월 24 일 (24.07.2017) KR
10-2017-0104226 2017 년 8 월 17 일 (17.08.2017) KR

(71) 출원인: 아주대학교 산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 이분열 (LEE, Bun Yeoul); 16517 경기도 수원시 영통구 광교호수공원로 155, 1120동 304호, Gyeonggi-do (KR). 박승수 (PARK, Seung Soo); 16249 경기도 수원시 팔달구 중부대로125번길 22-15, 2호, Gyeonggi-do (KR). 김청솔 (KIM, Chung Sol); 13161 경기도 성남시 산성대로 462번길 6-1, 1층, Gyeonggi-do (KR). 이현모 (LEE, Hyun Mo); 16512 경기도 수원시 영통구 법조로 134, 3009동 601호, Gyeonggi-do (KR). 김성동 (KIM, Sung Dong); 16501 경기도 수원시 영통구 중부대로271번길 27-9, 105동 102호, Gyeonggi-do (KR).

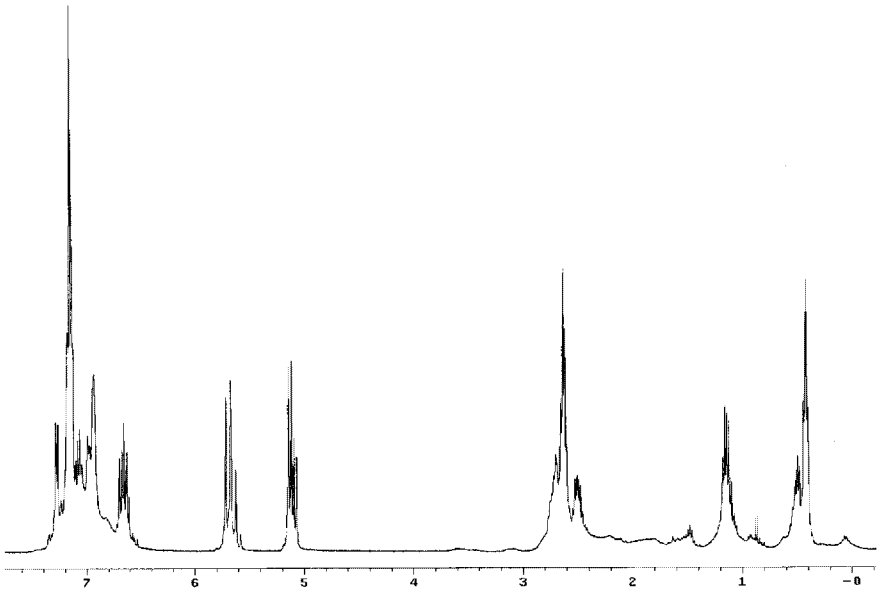
(74) 대리인: 특허법인 아주 (AJU INTERNATIONAL LAW & PATENT GROUP); 06627 서울시 서초구 사임당로 174, 강남미래타워 12-13층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

WO 2018/182174 A1

(54) **Title:** POLYOLEFIN-POLYSTYRENE MULTI-BLOCK COPOLYMER, ORGANOZINC COMPOUND FOR PREPARING SAME, AND METHOD FOR PREPARING POLYOLEFIN-POLYSTYRENE MULTI-BLOCK COPOLYMER

(54) **발명의 명칭:** 폴리올레핀- 폴리스티렌계 다중블록 공중합체, 이를 제조하기 위한 유기 아연 화합물 및 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a polyolefin-polystyrene multi-block copolymer having a structure comprising a polyolefin block and polystyrene blocks bonded to both ends of the polyolefin block, to an organozinc compound for preparing the same, and a method for preparing the polyolefin-polystyrene multi-block copolymer.

(57) **요약서:** 본 발명은 폴리올레핀 블록 및 상기 폴리올레핀 블록의 양말단에 결합된 폴리스티렌 블록을 포함하는 구조의 폴리올레핀- 폴리스티렌계 다중블록 공중합체, 이를 제조하기 위한 유기 아연 화합물 및 포함하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체, 이를 제조하기 위한 유기 아연 화합물 및 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법

기술분야

[1] 본 발명은 폴리올레핀 사슬의 양 단말에 폴리스티렌 사슬이 부착되는 구조의 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체, 이를 제조하기 위한 유기 아연 화합물 및 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 폴리올레핀-폴리스티렌 블록 공중합체, 예를 들어 Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene (SEBS) 또는 Styrene-Ethylene/Propylene-Styrene (SEPS)은 현재 전세계적으로 수 십만톤 규모의 시장이 형성되어 있다. 또한, 이들은 Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) 또는 Styrene-Isoprene-Styrene (SIS) 대비 내열성 및 내광성이 우수한 장점이 있으며, 그립 및 핸들의 부드러우면서 강한 터치 감을 위한 소재, 기저귀의 탄력성 소재, 의료 및 통신 재료에 사용되는 오일-겔, 엔지니어링 플라스틱의 충격 보강제, 투명 폴리프로필렌의 가소제(flexibilizer) 또는 강인화제(toughener) 등으로 사용되고 있다. 종래의 SEBS는 스티렌과 부타디엔을 음이온 중합하여 얻어진 SBS를 수소화 반응시키는 두 단계의 반응을 걸쳐 제조된다. 종래의 SEPS도 마찬가지로 스티렌과 이소프렌을 음이온 중합하여 얻어진 SIS를 수소화 반응시키는 두 단계의 반응을 걸쳐 제조된다. 이와 같이 고분자 주 사슬에 포함된 이중 결합을 수소화 반응시켜 모두 포화시키는 공정은 공정 비용이 높아 SEBS 및 SEPS의 단가가 수소화 반응 전의 SBS 및 SIS 대비 상당히 높아진다. 이러한 점은 시장 확장에 한계로 작용할 수 있다. 또한, 수소화 반응을 통해 고분자 사슬 안의 이중 결합을 모두 포화시키는 것은 사실상 불가능하여 상업화된 SEBS 및 SEPS는 잔여 이중 결합을 약간 포함하게 되고 이의 존재가 종종 문제가 되기도 한다.

[3] 이에, 본 발명자는 올레핀 및 스티렌 단량체로부터 원-폿(one-pot) 공정으로 폴리올레핀-폴리스티렌 다이블록 공중합체를 제조하는 기술을 개발하였다(특허문헌 1 및 비특허문헌 1).

[4] 산업적으로 더욱 유용한 블록 공중합체는 상기 SEBS와 같은 트리블록 이상의 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체로 이러한 다중블록 구조에 의해 열가소성 엘라스토머 성질이 구현되어 고유한 활용 범위를 가질 수 있다. 그러나 현재까지 올레핀 및 스티렌 단량체로부터 원폿으로 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 제조할 수 있는 기술은 개발되지 못했다.

[5] (선행기술문헌)

[6] 특허문헌 1: 한국등록특허 제1657925호

[7] 비특허문헌 1: JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART A: POLYMER CHEMISTRY 2016, 54, 3110-3118.

[8] 비특허문헌 2: J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 9913-9923.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명의 하나의 목적은 폴리올레핀 사슬의 양 단말에 폴리스티렌 사슬이 부착된 구조의 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 제공하는 것이다.

[10] 본 발명의 다른 목적은 상기 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체의 제조에 용이하게 사용될 수 있는 유기 아연 화합물을 제공하는 것이다.

[11] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 올레핀 단량체와 스티렌 단량체로부터 직접 제조하는 원-폿(one-pot) 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[12] 본 발명의 또 다른 목적은 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체를 원-폿 반응으로 제조함에 의해 생산 단가가 획기적으로 낮으면서, 다이블록 및 호모 폴리머 생성을 억제하여 열가소성 엘라스토머 물성 구현에 적합한 제조 방법을 제공하는 것이다.

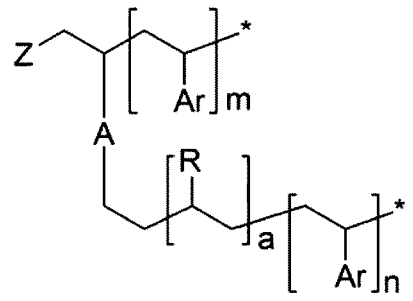
[13] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위체를 포함하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체에 관한 것이다.

[15] [화학식 1]

[16]



[17] 상기 화학식 1에서, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고; n은 0 또는 평균값이 10 내지 1,000이고; m의 평균값은 10 내지 1,000이고; A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; *는 반복단위의 단말 부위이거나 또는 Z 부분과 공유결합에 의하여 연결되는 부위이고; Z는 음이온 중합 개시제에서 유래되고, 규소 원자를

포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위이다.

[18] 상기 화학식 1에서, Z는 음이온 중합 개시제에서 유래되고, 규소 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위이다.

[19] 상기 화학식 1에서, Ar은 비치환된 페닐기이고; A는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; Z는 $(CH_3)_3SiCH_2$- 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위이다.

[20] 본 발명의 다른 구현예는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 아연 화합물에 관한 것이다.

[21] [화학식 2]

[22] $CH_2=CH\text{-}A\text{-}CH_2CH_2\text{-}\{[CH(R)\text{-}CH_2]_a\}_p\text{-}Zn\text{-}\{[CH(R)\text{-}CH_2]_a\}_q\text{-}CH_2CH_2\text{-}A\text{-}CH=CH_2$

[23] 상기 화학식 2에서, A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 q는 각각 0 또는 1이다.

[24] 상기 유기 아연 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것일 수 있다.

[25] [화학식 2-1]

[26] $CH_2=CH\text{-}A\text{-}CH_2CH_2\text{-}Zn\text{-}CH_2CH_2\text{-}A\text{-}CH=CH_2$

[27] 상기 유기 아연 화합물은 하기 화학식 2-2로 표시되는 것일 수 있다.

[28] [화학식 2-2]

[29] $CH_2=CH\text{-}A\text{-}CH_2CH_2\text{-}[CH(R)\text{-}CH_2]_a\text{-}Zn\text{-}[CH_2\text{-}CH(R)]_a\text{-}CH_2CH_2\text{-}A\text{-}CH=CH_2$

[30] 상기 화학식 2-1 및 2-2에서, A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이다.

[31] 본 발명의 또 다른 구현예는 올레핀 단량체를, 상기 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연 화합물 존재하에서, 전이금속 촉매로 배위 중합하여 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 제조하는 제1단계; 및 연속하여 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하여 음이온 중합을 수행하는 제2단계; 를 포함하는 전술한 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법에 관한 것이다.

[32] 상기 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

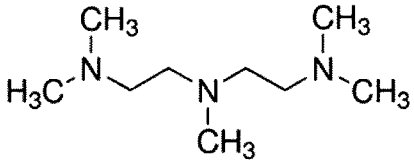
[33] [화학식 3]

[34] $(CH_3)_3SiCH_2Li$

[35] 상기 트리 아민 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다.

[36] [화학식 4]

[37]



[38] 상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 또는 이들의 혼합물이고, 스티렌계 단량체는 스티렌일 수 있다.

[39] 상기 제1단계의 중합은 이소부탄, 헥산, 시클로헥산, 및 메틸시클로헥산 중 1종 이상을 포함하는 용매를 사용한 용액 중합에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[40] 상기 제1단계에서 투입한 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연 화합물과, 제2단계에서 투입되는 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물의 몰비는(즉, [Li]/[Zn])는 0.5 내지 2일 수 있다.

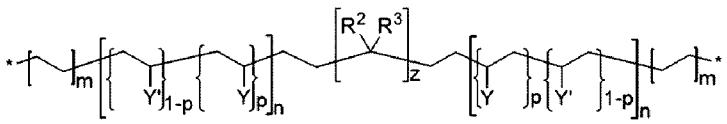
[41] 상기 제2단계에서 투입되는 트리 아민 화합물과 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물의 몰비는 1:0.5 내지 1:1일 수 있다.

[42] 반응 용액 내의 아연 원자와 상기 제2단계에서 투입되는 스티렌 단량체의 몰비([Styrene]/[Zn])는 250 내지 1,000일 수 있다.

[43] 본 발명의 또 다른 구현예는 하기 화학식 7로 표시되는 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체에 관한 것이다.

[44] [화학식 7]

[45]



[46] 상기 화학식 7에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고; m의 평균값은 20 내지 10,000이고; Y 및 Y'는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 부틸, 헥실 및 옥틸 중 어느 하나이고, Y 및 Y'는 서로 동일하지 않으며; p 및 1-p는 반복단위체 n을 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p 는 0 내지 1의 값이고; n의 평균값은 40 내지 10,000이고; R^2 내지 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고; z는 0 내지 10의 정수이다.

[47] 상기 화학식 7에서 Ar은 페닐이고; m의 평균값은 20 내지 200이고; Y는 수소이고; Y'는 메틸, 에틸, 부틸 또는 헥실이고; R^2 내지 R^3는 수소이고; z는 0 또는 2일 수 있다.

[48] 상기 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체는 PDI 가 1.2 내지 1.5일 수 있다.

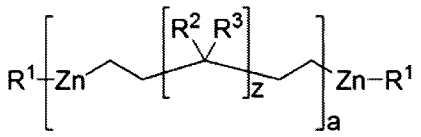
[49] 본 발명의 또 다른 구현예는 다핵성 아연 화합물을 사슬이동제로 올레핀계 단량체를 연쇄 사슬 이동 중합 반응시켜 폴리올레핀 블록을 형성하는 단계; 및 연속해서 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하고, 음이온 중합하여 폴리스티렌 블록을 형성하는

단계; 를 포함하는 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법에 관한 것이다.

[50] 상기 다핵성 아연 화합물은 하기 화학식 8로 표시되는 것일 수 있다.

[51] [화학식 8]

[52]



[53] 상기 화학식 8에서, R^1은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고; R^2 내지 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고; a의 평균값은 1 내지 10이다.

[54] 상기 다핵성 아연 화합물은 하기 화학식 8-1 또는 화학식 8-2 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다.

[55] [화학식 8-1]

[56] CH_3CH_2-[Zn-$(CH_2)_6$]$_a$-Zn-CH_2CH_3

[57] [화학식 8-2]

[58] CH_3-[Zn-$(CH_2)_6$]$_a$-Zn-CH_3

[59] 상기 식 2-1 및 식 2-2에서, a의 평균값은 1 내지 10이다.

[60] 상기 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물은 상기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[61] 상기 트리 아민 화합물은 상기 화학식 4로 표시되는 것일 수 있다.

[62] 상기 폴리스티렌 블록을 형성하는 단계에서 아연 원자 당 투입되는 스티렌 단량체의 몰비([Styrene]/[Zn])는 250 내지 1,000일 수 있다.

[63] 상기 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체는 아연 원자 당 생성된 폴리스티렌 고분자 사슬 수([PS-chains]/[Zn])가 2.0 내지 3.0일 수 있다.

발명의 효과

[64] 본 발명은 상업적으로 유용한 구조의 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체, 이를 제조하기 위한 유기 아연 화합물 및 상기 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 원-폿(one-pot)에 올레핀 단량체와 스티렌 단량체로부터 직접 제조하는 방법을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[65] 도 1은 본 발명 제조예 1에서 제조된 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연 화합물의 ^{1}H NMR 스펙트럼이다.

[66] 도 2는 본 발명 실시예 5에서 제조된 블록 공중합체의 GPC 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

[67] 도 3은 본 발명 실시예 3에서 제조된 블록 공중합체의 TEM 이미지이다.

[68] 도 4는 본 발명 실시예 4에서 제조된 블록 공중합체의 TEM 이미지이다.

[69] 도 5는 본 발명 실시예 5에서 제조된 블록 공중합체의 TEM 이미지이다.

[70] 도 6은 본 발명 실시예 8에서 제조된 블록 공중합체의 TEM 이미지이다.

[71] 도 7은 본 발명 실시예 2, 실시예 3, 실시예 5 및 실시예 8에서 제조된 블록 공중합체와 비교예 1에서 사용된 공중합체의 반복 인장 테스트 결과를 나타낸 것이다.

[72] 도 8은 본 발명 실시예 9에서 제조된 삼중블록 공중합체에 대해 GPC 분석 결과를 나타낸 것이다.

[73] 도 9는 본 발명 실시예 19(e), 실시예 11(a), 실시예 12(c), 실시예 13(b), 실시예 15(d) 및 비교예 1(f)에서 제조된 삼중블록 공중합체의 투과 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.

[74] 도 10은 본 발명 실시예 9, 10, 12, 15에 대한 인장시험 결과 중 응력 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[75] 도 11은 본 발명 실시예 12에서 제조한 트리블록 공중합체의 반복된 인장 테스트 결과를 나타낸 것이다.

[76] 도 12는 본 발명 비교예 1 트리블록 공중합체의 반복된 인장 테스트 결과를 나타낸 것이다.

[77] 도 13은 본 발명의 실시예 12에서 제조된 삼중블록 공중합체의 ^{1}H NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[78] 도 14는 본 발명의 실시예 10에서 제조된 삼중블록 공중합체의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[79] 본 출원서에 기재된 화학식 중 알파벳 기호는 별도로 언급되어 있지 않은 한, 해당 기호로 표시되는 원소를 의미하며, Me는 메틸, Et는 에틸, PO는 폴리올레핀, PS는 폴리스티렌, PE는 폴리에틸렌, PP는 폴리프로필렌을 의미한다.

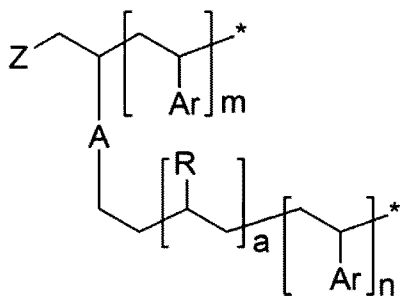
[80] 본 출원서에 기재된 "중합체"는 별도로 언급되어 있지 않은 한, 올리고머, 단일 중합체, 공중합체를 모두 포함하는 의미로 사용된다.

[81] 본 출원서에 기재된 기호"*"는 고분자 사슬의 단말기를 의미한다.

[82] <u>폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체</u>

[83] [화학식 1]

[84]



[85] 상기 화학식 1에서, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고; n은 0 또는 평균값이 10 내지 1,000이고; m의 평균값은 10 내지 1,000이고; A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; *는 각각 독립적으로 반복단위의 단말 부위이거나 또는 Z 부분과 공유결합에 의하여 연결되는 부위이고; Z는 음이온 중합 개시제에서 유래되고, 규소 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위이다.

[86] 상기 화학식 1로 표시되는 구조의 반복단위를 포함하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체는 본 발명의 제조 방법에 의하여 최초로 공개되는 화합물이다.

[87] 본 명세서에서, 반복단위체 a는 화학식 1의 다중블록 공중합체에 구조적으로 포함되는 폴리올레핀 블록을 의미한다. 마찬가지로, 반복단위체 n 및 반복단위체 m은 화학식 1의 다중블록 공중합체에 구조적으로 포함되는 각각의 폴리스티렌 블록을 의미한다. 동시에 a, n 및 m은 화학식 1에서 각각의 반복단위체들이 반복되는 정도를 나타내는 값일 수 있다.

[88] 통상적인 고분자 합성에서 a, n 및 m의 값은 단일 정수가 아닌 일정한 분포를 가진 혼합물이 얻어지고, 따라서 본 출원서에서는 그 평균값을 측정하여 논한다.

[89] 상기 화학식 1에서, Ar은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다. 상기 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환된 경우 치환기는 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는 탄소수 1 내지 5의 하이드로카빌기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 이들의 이성질체 등이 될 수 있다. 또한, 상기 치환기로 이용되는 하이드로카빌은 환형(cyclic), 비환형 (acyclic), 분지형(acyclic) 또는 직쇄(straight-chained)의 형태일 수 있다.

[90] 구체적으로, 상기 탄소수 6 내지 20의 아릴기는 단환식 아릴기, 다환식 아릴기 또는 헤테로 아릴기를 포함할 수 있으며, 예를 들면 벤질, 페닐, 바이페닐, 터페닐, 톨릴 등의 단환식 아릴기; 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐 등의 다환식 아릴기; 등을 포함할 수 있다.

[91] 상기 화학식 1에서, 폴리스티렌 블록을 나타내는 반복단위체 n(화학식 1의 $-[CH_2-CH(Ar)]_n-$) 및 반복단위체 m(화학식 1의 $-[CH_2-CH(Ar)]_m-$) 각각의 길이는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체의 제조 시 반응 물질로 투입되는 스티렌 단량체 양에 따라 조절할 수 있다.

[92] 상기 화학식 1의 n은 0 또는 평균값이 10 내지 1,000이다. n이 0인 경우, 폴리올레핀 사슬 단말기(즉, $-[CH(R)CH_2]_a-*$)가 동일 분자의 화학식 1의 Z부분 또는 다른 분자의 화학식 1의 Z부분과 공유결합할 수 있다. 이러한 구조는 후술하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법의

제2단계에서 폴리올레핀 사슬의 말단기가 투입한 스티렌 단량체와 반응하기 이전에 유기 아연 화합물에 포함되어 있는 스티렌기와 반응하여 형성될 수 있다.

[93] 또한, n 및 m의 각각의 평균값은 10 내지 1,000일 수 있다. 하한에 특별한 제한이 없으나, n 및 m의 각각의 평균값이 1,000 초과이면 점도가 커서 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 구현하기가 용이하지 않다. 구체적으로, 화학식 1의 n 및 m은 각각의 평균값이 100 내지 500일 수 있다. 상기 범위 내에서, 화학식 1의 다중블록 공중합체를 제조하기에 더욱 효율적일 수 있으며, 제조된 다중블록 공중합체가 더욱 다양한 분야에 적용될 수 있다.

[94] 상기 화학식 1에서, A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이다. 상기 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기가 치환된 경우 치환기는 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는 탄소수 1 내지 5의 하이드로카빌기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 이들의 이성질체 등이 될 수 있다. 또한, 상기 치환기로 이용되는 하이드로카빌은 환형(cyclic), 비환형 (acyclic), 분지형(acyclic) 또는 직쇄(straight-chained)의 형태일 수 있다.

[95] 상기 화학식 1의 a의 평균값은 후술하는 제조 방법에서 반응 물질로 투입되는 올레핀 단량체 및 유기 아연 화합물의 함량에 따라 조절할 수 있다. a의 평균값은 1 이상으로 하한에 제한이 없으나, a의 평균값이 10,000 초과이면 점도가 커서 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 구현하기가 용이하지 않다. 구체적으로, 화학식 1의 a는 평균값은 10 내지 10,000 일 수 있다.

[96] 구체적으로, 반복단위체 a(화학식 1의 $-[CH(R)-CH_2]_a-$)는 제조 방법에서 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 포함하는 올레핀 단량체를 반응 물질로 사용함으로써 제조될 수 있다.

[97] 구체예에서, 반복단위체 a는 제조 방법에서 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 포함하는 올레핀 단량체 중 1종을 반응 물질로 사용함으로써 제조될 수 있고, 또는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 포함하는 올레핀 단량체 중 2종을 반응 물질로 사용함으로써 제조될 수 있다. 구체적으로 화학식 1의 반복단위체 a는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(에틸렌-co-프로필렌), 폴리(에틸렌-co-1-부텐), 폴리(에틸렌-co-1-헥센), 또는 폴리(에틸렌-co-1-옥텐)일 수 있다.

[98] 상기 화학식 1에서, *는 각각 독립적으로 화학식 1의 단말기 부위이거나 또는 Z 부분과 공유결합에 의하여 연결되는 부위이다. 구체적으로, 상기 화학식 1에서, *가 단말기 부위인 경우, 제조 방법에서의 반응 후 종결하는 조건에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, *는 종결 조건에 따라 산소와 반응하여 -OH가 될 수 있고, 또는 물과 반응하여 -H가 될 수 있다. 또한, 일부는 후술하는 제조 방법의 스티렌 중합 단계에서 유기 아연 화합물에 포함되어 있는 스티렌 부위와 반응하여 동일 분자의 화학식 1의 Z부위 또는 서로 다른 분자의 화학식 1의 Z부위와 공유결합에 의하여 연결될 수 있다.

[99] 상기 화학식 1에서, Z는 음이온 중합 개시제에서 유래되는 것으로, 규소 원자를

포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위일 수 있다.

[100] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, Z는 음이온 중합 개시제 중 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물에서 유래되는 것으로, 규소 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위이다.

[101] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 Ar은 비치환된 페닐기이고; A는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; Z는 $(CH_3)_3SiCH_2$- 이거나, 다른 분자의 반복 단위 또는 동일 분자의 반복 단위의 *부위와 공유결합에 의하여 연결된 결합 부위일 수 있다. 이러한 경우, 경제성이 우수하면서도 상업적 유용성이 더욱 우수하며, 제조 시 반응 활성도가 더욱 우수할 수 있다.

[102] 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위들로 이루어진 공중합체는 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체, 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 오중블록 공중합체, 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 칠중블록 공중합체 또는 이들의 혼합체일 수 있다.

[103] 예를 들면, 화학식 1의 Z가 개시제에서 유래한 알킬 또는 아릴알킬기이고, * 부분이 모두 단말기인 경우, 화학식 1은 삼중블록공중합체일 수 있다.

[104] 예를 들면, 화학식 1의 Z가 n이 0인 다른 분자의 화학식 1의 반복단위 중 폴리올레핀 사슬 말단의 *와 공유결합에 의하여 연결되면 오중블록공중합체의 구조를 형성할 수 있다.

[105] 예를 들면, 상기 오중블록공중합체의 말단 Z가 n이 0인 또 다른 분자의 화학식 1의 반복단위 중 폴리올레핀 사슬 말단의 *와 공유결합에 의하여 연결되면 칠중블록공중합체의 구조를 형성할 수 있다.

[106]

[107] <u>유기 아연 화합물</u>

[108] 본 발명의 다른 구현예는 하기 화학식 2로 표시되는 유기 아연 화합물에 관한 것이다. 이러한 화학식 2의 유기 아연 화합물은 본 발명의 폴리올레핀-폴리스티렌계 블록 공중합체를 제조하는데 매우 우수한 적합성을 갖는다.

[109] [화학식 2]

[110] $CH_2=CH\text{-}A\text{-}CH_2CH_2\text{-}\{[CH(R)\text{-}CH_2]_a\}_p\text{-}Zn\text{-}\{[CH(R)\text{-}CH_2]_a\}_q\text{-}CH_2CH_2\text{-}A\text{-}CH=CH_2$

[111] 상기 화학식 2에서, A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 q는 각각 0 또는 1이다.

[112] 일 구체예에서, 상기 화학식 2의 유기 아연 화합물은 하기 화학식 2-1 또는 화학식 2-2로 표시되는 화합물일 수 있다. 이러한 화학식 2-1 또는 2-2 표시되는 화합물은 본 발명에 의하여 최초로 공개되는 화합물로, 원료의 수급이 용이하고, 공정 단가가 낮으며, 생산성이 우수하여, 대량 생산 공정에 대한 상업적 활용 가능성이 매우 우수하다.

[113] [화학식 2-1]

[114] $CH_2=CH-A-CH_2CH_2-Zn-CH_2CH_2-A-CH=CH_2$

[115] [화학식 2-2]

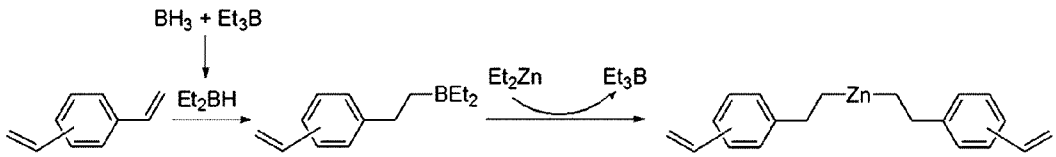
[116] $CH_2=CH-A-CH_2CH_2-[CH(R)-CH_2]_a-Zn-[CH_2-CH(R)]_a-CH_2CH_2-A-CH=CH_2$

[117] 상기 화학식 2-1 및 2-2에서, A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이다.

[118] 구체적으로, 상기 화학식 2-1의 유기 아연 화합물은 예를 들면, 하기 반응식 1과 같은 과정으로 과량의 $CH_2=CH-C_6H_4-CH=CH_2$을 Et_2BH와 반응시킨 후 Et_2Zn 반응시켜 제조할 수 있다. 이와 같이, 반응식 1에 의하여 $CH_2=CH-C_6H_4-CH_2CH_2-Zn-CH_2CH_2-C_6H_4-CH=CH_2$ 화합물을 제조하는 경우, 수율이 우수하며, 특별히 정제 과정 없이 제조된 유기 아연 화합물을 직접적으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한, 상기 화학식 2-1의 유기 아연 화합물은 중합 방지제 역할을 해, 목적하지 않은 스티렌기와의 중합을 방지하여 보관 및 이송에 문제를 야기하지 않는 장점도 있다.

[119] [반응식 1]

[120]



[121] 이때, 반응식 1에서 반응 물질로 사용되는 $CH_2=CH-C_6H_4-CH=CH_2$ 및 Et_2Zn 화합물은 현재 산업계에서 대량으로 사용하고 있는 물질로 원료의 수급이 유리하며, 공정 단가를 낮추어 상업적 생산성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 반응식 1에서 반응 물질로 사용되는 Et_2BH는 BH_3와 Et_3B를 단순 혼합하여 얻어지는 물질이고, BH_3는 시중에서 쉽게 대량으로 구입할 수 있는 물질이며, Et_3B는 본 반응의 부산물로 생성되는 것으로 이를 회수하여 사용할 수도 있어, 원료의 수급에 매우 유리하고, 공정 단가를 낮추어 상업적 생산성을 더욱 향상시키는 효과가 더욱 향상될 수 있다.

[122] 구체적으로, 상기 화학식 2-2의 유기 아연 화합물은 예를 들면, 상기 화학식 2-1을 이용하여 후술하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법의 제1단계를 통해 제조될 수 있다. 이와 같이 제조되는 상기 화학식 2-2로 표시되는 유기 아연 화합물은 폴리올레핀계 반복단위체의 한쪽 단말기가

아연에 연결되어 있고, 다른 한쪽 단말기는 스티렌계 반복단위체가 연결되어 있다. 이러한 구조적 특징을 통해 화학식 2-2의 유기 아연 화합물은 화학식 1의 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체의 제조 시 폴리올레핀의 블록의 제조 및 폴리올레핀 단말기 기능화에 매우 유용하게 사용할 수 있는 특징이 있다.

[123] 예를 들면, 상업적으로 대량으로 생산되고 있는 다이에틸징크와 같은 유기 아연 화합물 존재하에 올레핀 배위 중합하여 올레핀을 아연-에틸기 사이로 삽입하여 폴리올레핀기가 부착된 유기 아연 화합물 제조 방법은 이미 공지된 방법(비특허문헌 2)이나, 본 발명 화학식 2의 유기 아연 화합물과 같이 스티렌기를 포함하는 유기 아연 화합물($Zn-[CH_2CH_2-C_6H_4-CH=CH_2]_2$)을 전구체로 사용하여 한쪽 끝은 스티렌기가 있고 다른 한쪽 끝은 아연이 부착되어 있는 구조를 제조하는 것은 보고된 예가 없다.

[124] 구체적으로, 화학식 2의 반복단위체 $a(-[CH(R)-CH_2]_a-)$는 제조 방법에서 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 포함하는 올레핀 단량체를 반응 물질로 사용함으로써 제조될 수 있다.

[125] 구체예에서, 화학식 2의 반복단위체 a는 제조 방법에서 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 포함하는 올레핀 단량체 중 1종을 반응 물질로 사용함으로써 제조될 수 있고, 또는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 포함하는 올레핀 단량체 중 2종을 반응 물질로 사용함으로써 제조될 수 있다.

[126] 구체적으로 화학식 2의 반복단위체 a는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(에틸렌-co-프로필렌), 폴리(에틸렌-co-1-부텐), 폴리(에틸렌-co-1-헥센), 또는 폴리(에틸렌-co-1-옥텐)일 수 있다.

[127]

[128] **폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법**

[129] 본 발명의 또 다른 구현예는 올레핀 단량체를, 상기 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연 화합물 존재하에서, 전이금속 촉매로 배위 중합하여 상기 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 제조하는 제1단계; 및 연속하여 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하여 음이온 중합을 수행하는 제2단계; 를 포함하는 전술한 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법에 관한 것이다.

[130] 이러한 제조 방법에 의해 제조된 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체는 상기 화학식 2-1의 유기 아연 화합물로부터 목적하는 폴리올레핀 사슬이 성장된 화학식 2-2로 표시되는 유기 아연 화합물을 형성한 후, 연이어 스티렌 음이온 중합을 수행하여 폴리올레핀 사슬의 단말기에 폴리스티렌 블록을 형성함으로써, 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체의 열가소성 엘라스토머 성질의 구현성을 더욱 높일 수 있다.

[131] 제1단계

[132] 상기 제1단계는 올레핀 단량체를, 전술한 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연 화합물 존재하에서, 전이금속 촉매로 배위 중합하여 전술한 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 제조한다.

[133] 구체적으로, 제1단계에서 반응물질로 투입하는 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 또는 이들의 혼합물로 형성된 단량체 등을 예시할 수 있다. 상기 올레핀 단량체는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[134] 제1단계에서 올레핀 단량체로서 끓는점이 비교적 낮은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 등을 사용하는 경우, 일정 압력하에서 중합반응을 진행할 수 있다.

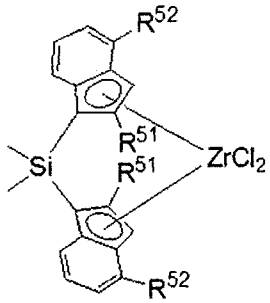
[135] 일 구체예에서, 제1단계에서 반응물질로 투입하는 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 단량체일 수 있다. 이러한 경우, 제조된 화학식 2-2의 유기 아연 화합물은 예를 들면, 반복단위체 a가 HDPE, MDPE, LLDPE, VLDPE, POE, EP 등의 구조를 포함하게 될 수 있다.

[136] 제1단계에서 사용하는 전이금속촉매는 일정한 제한이 있는 것은 아니나 통상적으로 주촉매인 전이금속촉매 및/또는 조촉매인 유기알루미늄 또는 보론 화합물을 포함하는 균일계(메탈로센)촉매, 또는 비균일계 지글러 촉매가 사용될 수 있다. 구체예에서, 균일계 촉매를 사용할 경우 촉매 활성이 더욱 우수하여 바람직할 수 있다.

[137] 구체적으로, 상기 전이금속촉매는 하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[138] [화학식 5]

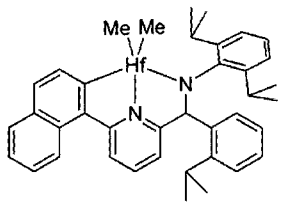
[139]



[140] 상기 화학식 5에서, R^{51}은 수소 또는 메틸이고, R^{52}는 수소 또는 페닐이다.

[141] 상기 전이금속촉매로서, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물을 사용할 경우, 유기 아연 화합물로부터 폴리올레핀 사슬을 성장시키는데 더욱 효율적일 수 있다. 또한, 상기 전이금속촉매는 메틸알루미녹세인(MAO), 메틸알루미녹세인(MAO) 또는 보론계 조촉매로 활성화시킨 것을 사용할 수 있다.

[142] [화학식 6]

[143] 

[144] 상기 전이금속촉매로서, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 사용할 경우, 불필요하게 발생하는 베타-소거 반응을(beta-elimination process) 방지하여, 유기 아연 화합물로부터 균일한 폴리올레핀 사슬을 성장시키는데 더욱 효율적일 수 있다. 또한, 상기 전이금속촉매는 $[(C_{18}H_{37})_2MeNH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, 메틸알루미녹세인(MAO), 메틸알루미녹세인(MAO) 또는 보론계 조촉매로 활성화시킨 것을 사용할 수 있다.

[145] 상기 제1단계는 예를 들면, 균일 용액 상태에서 수행될 수 있다. 이때, 용매로는 탄화수소 용매 또는 올레핀 단량체 자체를 매질로 사용할 수도 있다. 상기 탄화수소 용매로는 탄소수 4 내지 20의 지방족 탄화수소 용매, 구체적으로 이소부탄, 헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등을 예시할 수 있다. 상기 용매는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[146] 제1단계의 중합 온도는 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 섭씨 70도 내지 170도에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서, 고분자의 용해도를 높이면서도, 촉매를 열적으로 안정시킬 수 있다.

[147] 제1단계의 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고 또한 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수도 있다.

[148] 전술한 실시예들의 제1단계에 의해 제조된 상기 화학식 2-1로 표시되는 화합물은 후술하는 제2단계의 음이온 중합 반응에 의해 전술한 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 제조하기 위한 전구체의 역할을 수행할 수 있다.

[149]

[150] 제2단계

[151] 전술한 제1단계에 연속적으로 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하고, 음이온 중합하는 단계를 수행함으로써, 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 제조할 수 있다.

[152] 상기 제2단계는 전술한 제1단계에 의하여 형성된 화학식 2-2의 화합물이 포함하고 있는 아연-탄소 결합 사이로 스티렌계 단량체를 연속적으로 삽입할 수 있고, 또한 동시에 화학식 2-2로 표시되는 화합물의 단말기에 존재하는 스티렌기가 스티렌계 단량체와의 공중합 부위로 참여하여 폴리스티렌 사슬에 연결될 수 있다. 이를 통해, 원-폿 제조 방법으로 전술한 화학식 1의 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 제조할 수 있다.

[153] 구체적으로, 상기 스티렌계 단량체는 탄소수 6 내지 20의 스티렌계 단량체일 수

있다. 더욱 구체적으로, 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환된 에틸렌, 페닐기가 치환된 에틸렌 등을 포함하는 스티렌계 단량체, 예를 들면 스티렌일 수 있다.

[154] 유기 아연 화합물이 자체적으로 스티렌 중합에서 개시제 역할을 하지 못한다는 것은 주지의 사실이다. 즉, 제1단계의 배위 중합 후 스티렌계 단량체만 투입하면 중합 반응이 전혀 진행되지 않는다. 또한, 탄화수소 용매에서 유기 아연 화합물 존재하에 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물을 개시제로 사용하여 스티렌 중합을 수행하면, 폴리스티렌 블록은 폴리올레핀 블록이 형성된 방향의 아연-탄소 결합 사이에서만 형성되고, 규소 원자가 존재하는 말단기쪽 아연-탄소 결합 사이에는 스티렌계 단량체가 삽입되지 않는다. 이러한 경우, 유기 아연 화합물은 고분자 사슬 형성 반응에 참여하지 않고 그대로 잔존하며, 이것도 주지의 사실이다.

[155] 본 발명의 제2단계는 전술한 제1단계에 연속적으로 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하여 음이온 중합을 수행함으로써, 스티렌계 단량체가 제1단계에서 형성된 화학식 2-2의 아연-탄소 결합 사이를 통하여 삽입되어 결과적으로 전술한 화학식 1로 표시되는 다중블록 공중합체가 얻을 수 있다. 상기 제2단계에서는 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물과 트리 아민 화합물이 복합적으로 작용하여 개시제로 사용된다. 이를 통해, 종래의 개시제의 사용시 발생할 수 있는 폴리스티렌 호모폴리머 생성량을 줄일 수 있다.

[156] 구체적으로, 상기 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[157] [화학식 3]

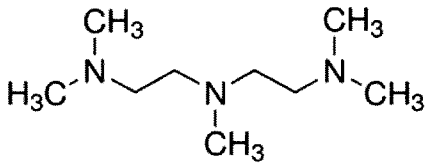
[158] $(CH_3)_3SiCH_2Li$

[159] 이러한 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물은 음이온 중합의 개시제로 널리 사용되는 물질로 입수가 용이하여 본 발명에 활용하기에 수월하다.

[160] 구체적으로, 트리 아민 화합물은 상기 트리 아민 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[161] [화학식 4]

[162]



[163] 이러한 화학식 4의 화합물은 리튬에 배위를 잘하여 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물의 염기로서의 반응성 또는 친핵체로서의 반응성을 향상시키는 목적으로 사용되는 화합물로 입수가 용이하고 단가가 저렴하다.

[164] 본 발명자는 유기 아연 화합물의 아연-탄소 결합으로부터 폴리스티렌 사슬을 성장시키는 방법을 개발하여 공지하였다(특허문헌 1 및 비특허문헌 1). 이와

같은 선행 발명에서는 nBuLi·(TMEDA) (TMEDA; tetramethylethylenediamine)를 개시제로 투입하여 스티렌 중합을 수행하였다. 이때 초기의 관찰되는 스티릴 음이온의 독특한 주황색이 점차 황갈색으로 변하여 최종적으로 불투명한 검은색으로 되어 고분자 사슬이 성장하는 음이온이 파괴되는 현상이 관찰되고 아울러 제조된 폴리스티렌의 분자량 분포가 다소 넓은 약점(Mw/Mn, ~1.5)이 있다. 또한, 선행 발명에서는 유기 아연 화합물 중의 아연 원자와 투입한 스티렌계 단량체의 몰 비(즉, [styrene]/[Zn])가 500 이하로 작으면 존재하는 유기 아연 화합물의 모든 Zn-C 결합으로부터 폴리스티렌 사슬이 성장하지 못하고, 일부분으로부터만 폴리스티렌 사슬이 성장하는 약점이 있다. 이와 같이 유기 아연 화합물 중 일부의 Zn-C 결합으로부터만 폴리스티렌 사슬이 성장하면 폴리스티렌-폴리올레핀 다이블록 또는 폴리올레핀 호모폴리머 생성되어 열가소성 엘라스토머 성질을 구현하는데 방해가 된다.

[165] 본 발명의 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법에서는 상기 화학식 3 및 화학식 4의 예시적인 화합물인 Me_3SiCH_2Li·(PMDETA) (PMDETA: pentamethyldiethylenetriamine)를 개시제로 투입하여 음이온 중합함으로써, 중합 과정 중 색변화 없이 노란색을 유지하는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 고분자 사슬의 성장점 음이온이 파괴되지 않고 살아 있음을 알 수 있다. 이에 따라, 제조되는 폴리스티렌 사슬의 분자량 분포를 상대적으로 낮출 수 있다. 이러한 경우, 제조되는 다중블록 공중합체의 분자량 분포(PDI) 값은 구체적으로, 1.2 내지 1.5, 보다 구체적으로 Mw/Mn 1.3일 수 있다.

[166] 후술하는 본 발명의 실시예 및 실험예에서는 상기 화학식 3 및 화학식 4의 화합물을 개시제로 이용하는 경우, 투입된 아연 화합물의 모든 Zn-C 결합으로부터 폴리스티렌 사슬이 성장함을 확인하였으며, 이를 통해 폴리스티렌-폴리올레핀 다이블록 또는 폴리올레핀 호모폴리머의 생성이 억제되어 다중블록의 선택성이 더욱 향상됨을 확인할 수 있다.

[167] 또한, 규소 원자를 포함하는 리튬 화합물로부터는 극히 일부만 폴리스티렌 사슬이 성장함을 확인하였으며, 이를 통해 원하지 않는 폴리스티렌 호모 폴리머의 생성도 일부 억제된 것을 확인하였다(Zn-C 결합으로부터 성장한 폴리스티렌 사슬은 블록 공중합체이고 Me_3SiCH_2Li부터 성장한 폴리스티렌 사슬은 원하지 않는 폴리스티렌 호모 폴리머임).

[168] 즉, 본 발명은 상기 화학식 3 및 화학식 4의 화합물(예를 들면, Me_3SiCH_2Li·(PMDETA))을 개시제로 새롭게 사용함에 의해, PS 호모폴리머, PO 호모폴리머, PO-PS 다이블록 공중합체 생성량을 억제하면서, 본 발명의 목적인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 생성을 극대화하여 열경화성 엘라스토머 성질을 제대로 구현할 수 있다.

[169] 통상적으로 제1단계에서 폴리올레핀 블록 형성 시 올레핀 중합에 사용되는 전이금속촉매는 제2단계에서 폴리스티렌 블록 형성을 위해 투입되는 알킬 리튬 화합물 대비 극미량으로 제2단계의 음이온 중합에 영향을 주지 않는다. 반면

제1단계에서 올레핀 중합 시 유기 알루미늄계 조촉매를 추가로 사용하는 경우, 이의 양은 제2단계에서 투입하는 알킬 리튬 화합물 대비 무시할 수 없다.

[170] 통상적으로 유기 알루미늄 화합물은 알킬 리튬 화합물과 1 : 1 비(Al : Li 비)로 컴플렉스를 형성하고 이는 음이온 중합을 개시하지 못한다. 그러나, Li/Al 비가 1 이상이면 음이온 중합이 개시되고, 이때 1:1로 컴플렉스 형성한 알킬 리튬을 포함한 투입한 모든 알킬 리튬 화합물로부터 스티렌 사슬이 성장할 수 있다.

[171] 즉, 유기알루미늄 화합물을 조촉매로 사용하여 제1단계를 수행한 후 제2단계의 음이온 중합을 수행할 경우, 투입하는 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물의 몰수는 제1단계에서 투입한 유기알루미늄 화합물에 포함된 알루미늄 몰 수 이상이어야 한다. 반응 속도를 감안하여 유기-아연 결합 사이로 폴리스티렌 사슬을 효율적으로 성장시키기 위하여 유기알루미늄과 반응하고 남은 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물 몰 수(즉, 'Li 몰 수 - Al 몰 수')는 화학식 2의 아연 화합물 몰수의 0.2 배 이상일 수 있다.

[172] 일 구체예에서, Me_3SiCH_2Li·(PMDETA) 대비 제1단계에서 투입한 유기 아연 화합물의 몰비(즉, [Li]/[Zn])는 0.5 내지 2.0일 수 있다. 이러한 경우, Me_3SiCH_2Li과 PMDETA을 혼합하여 Me_3SiCH_2Li·(PMDETA) 복합체를 형성하여 반응기에 투입할 수도 있고 또는 각각을 반응기에 순차적으로 투입할 수도 있다.

[173] 다른 구체예에서, 상기 화학식 4의 화합물은 화학식 3의 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물 대비 1 : 0.5 내지 1 : 1.0, 예를 들면, 1 : 1 몰비로 투입하여 사용할 수 있다.

[174] 또 다른 구체예에서, 반응 용액 내의 아연 원자와 제2단계에서 투입된 스티렌 단량체의 몰비([Styrene]/[Zn])는 250 내지 1,000, 보다 구체적으로 250 내지 500일 수 있다.

[175] 구체적으로, 화학식 3의 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물과 화학식 4의 화합물은 지방족 탄화수소 용매에서 혼합하여 투입할 수도 있고 또는 반응기에 화학식 3의 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물과 화학식 4의 화합물을 순차적으로 투입할 수도 있다.

[176] 상기 폴리스티렌 블록 형성단계의 음이온 중합 온도는 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 섭씨 40도 내지 170도, 보다 구체적으로 100℃ 내지 110℃에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서, 화학식 1로 표시되는 다중블록 공중합체가 효율적으로 생성된다.

[177] 상기 폴리스티렌 블록 형성단계의 음이온 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 또한 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수도 있다.

[178] 상기 폴리스티렌 블록 형성단계의 음이온 중합 시간은 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 0.5 내지 10 시간, 0.5 내지 8 시간, 0.5 내지 5 시간, 또는 0.5 내지 2 시간 일 수 있다. 상기 범위 내에서, 투입되는 스티렌계 단량체를 전량 다중블록 공중합체로 전환하기에 유리하다.

[179] 본 발명의 특징은 전술한 화학식 2로 표시되는 유기 아연 화합물을 이용하여, 올레핀 중합을 통해 폴리올레핀 사슬을 성장시킨 후 연속으로 스티렌 음이온 중합을 연이어 수행하는 하는 방법을 통해, 화학식 1로 표시되는 특정 구조의 블록 공중합체를 제조하며, 이때 종래보다 향상된 제조 방법을 통해 제조 단가를 경제성이 우수하면서도 상업적 유용성이 더욱 우수하며, 제조 시 반응 활성도를 향상시키는 것이다.

[180] 또한, 본 발명은 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체를 원-폿 반응으로 제조함에 있어, 선택성이 높고, 고분자 사슬의 성장점으로 작용하는 음이온의 분해를 방지하여 더욱 높은 수율을 구현하는 제조 방법을 제공할 수 있다.

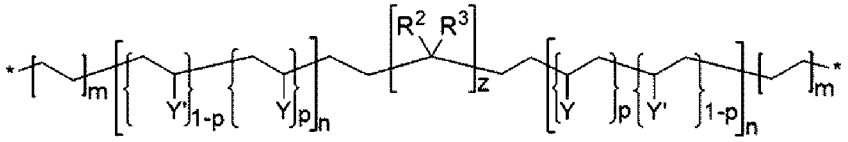
[181]

[182] **폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체**

[183] 본 발명의 또 다른 구현예는 하기 화학식 7로 표시되는 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체에 관한 것이다.

[184] [화학식 7]

[185]



[186] 상기 화학식 7에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고; m의 평균값은 20 내지 10,000이고; Y 및 Y'는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 부틸, 헥실 및 옥틸 중 어느 하나이고, Y 및 Y'는 서로 동일하지 않으며; p 및 1-p는 반복단위체 n을 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p 는 0 내지 1의 값이고; n의 평균값은 40 내지 10,000이고; R^2 내지 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고; z는 0 내지 10의 정수이다.

[187] 구체적으로, 상기 탄소수 6 내지 20의 아릴기는 치환되거나 또는 비치환된 형태일 수 있으며, 치환된 경우 치환기는 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는 탄소수 1 내지 5의 하이드로카빌기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 이들의 이성질체 등이 될 수 있다. 또한, 상기 치환기로 이용되는 하이드로카빌은 환형(cyclic), 비환형 (acyclic), 분지형(acyclic) 또는 직쇄(straight-chained)의 형태일 수 있다.

[188] 구체적으로, 상기 탄소수 6 내지 20의 아릴기는 단환식 아릴기, 다환식아릴기 또는 헤테로 아릴기를 포함할 수 있으며, 예를 들면 벤질, 페닐, 바이페닐, 터페닐, 톨릴 등의 단환식 아릴기; 나프틸, 안트라세닐, 페난트레닐 등의 다환식아릴기; 등을 포함할 수 있다.

[189] 구체적으로, 상기 m 및 n은 화학식 7에 표시된 각 반복단위를 구분하는 기호로 사용될 수 있으며, 동시에 각 반복단위의 반복 개수를 의미하는 기호로 사용될

수 있다. 통상적인 고분자 합성에서 m 및 n의 값은 단일 정수가 아닌 일정한 분포를 가진 혼합물이 얻어지고, 따라서 그 평균값을 측정하여 논한다.

[190] 상기 m의 평균값이 20 미만이면 투입한 아연 화합물 대비 생성된 고분자 량이 적어 경제성에 문제가 발생하고 m의 평균값이 10,000 초과로 지나치게 크면 점도가 커서 제조 방법이 용이하지 않아 상기 화학식 7의 구조를 갖는 화합물을 구현하기가 용이하지 않다. 구체적으로, 화학식 7의 m의 평균값은 20 내지 10,000 일 수 있다.

[191] 상기 n의 평균값이 40 미만이면 투입한 아연 화합물 대비 생성된 고분자 량이 적어 경제성에 문제가 발생하고 n의 평균값이 10,000 초과로 지나치게 크면 점도가 커서 제조 방법이 용이하지 않아 상기 화학식 7의 구조를 갖는 화합물을 구현하기가 용이하지 않다. 구체적으로, 화학식 7의 n의 평균값은 40 내지 10,000 일 수 있다.

[192] 구체적으로, 반복단위체 n은 올레핀 반복단위 p 및 1-p를 포함할 수 있다. 본 출원서에서 p 및 1-p 는 상기 반복단위체 n를 구성하는 올레핀 반복단위를 구분하는 기호로 사용되는 동시에, 반복단위 p 및 반복단위 1-p 각각이 반복단위체 n 내에서 존재하는 각각의 몰분율을 나타낸다. 폴리올레핀 사슬 내의 상기 반복단위(p 및 1-p)의 조성은 후술하는 제조 방법에서 올레핀 중합(연쇄사슬이동 중합) 시 투입하는 올레핀 단량체의 양을 조절하여 조절할 수 있다. 상기 올레핀 단량체 투입 조성을 반응 중 변화시켜 형성된 폴리올레핀 사슬 내에서 상기 반복단위(p 및 1-p)의 조성을 랜덤, 그레디언트, 블록으로 조절할 수 있다.

[193] 구체적으로, 상기 하이드로카빌은 치환되거나 또는 비치환된 형태일 수 있으며, 치환된 경우 치환기는 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는 탄소수 1 내지 5의 하이드로카빌기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 이들의 이성질체 등이 될 수 있다. 또한, 상기 하이드로카빌은 환형(cyclic), 비환형(acyclic), 분지형(acyclic) 또는 직쇄(straight-chained)의 형태일 수 있다.

[194] 보다 구체적으로, 상기 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알케닐, 탄소수 1 내지 20의 알키닐, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헵틸, 헥틸, 옥틸, 노닐, 데카닐 및 이들의 이성질체 등을 포함할 수 있다.

[195] 구체적으로, 상기 z는 특별히 제한되지 않으나, 0 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 z의 값이 10 이상의 정수인 화합물을 사용해도 무관하나, 이러한 큰 분자를 사용하여 얻을 이득이 적어 본 발명은 z의 값을 0 내지 10의 일정한 정수 값으로 한정한다. 상기 범위 내에서, 제조 방법 상 효율성 증대 및 반응을 정밀하게 제어하는 효과가 더욱 향상될 수 있다. 상기 z는 예를 들면, 0 내지 8, 0 내지 6, 0 내지 4, 0, 1, 2, 3, 4 일 수 있다. 상기 범위 내에서, 다핵성 아연 화합물의 제조에 필요한 반응물 수급이 수월하다.

[196] 구체예에서, 상기 화학식 7에서 Ar은 페닐이고; m의 평균값은 20 내지 200이고;

Y는 수소이고; Y'는 메틸, 에틸, 부틸 또는 헥실이고; R^2 내지 R^3는 수소이고; z는 0 또는 2일 수 있다. 이러한 경우, 폴리올레핀 블록에 탄소-탄소 이중 결합이 전혀 존재하지 않고, 산업적으로 더욱 유용한 폴리스티렌-block-폴리올레핀-block-폴리스티렌 삼중블록 공중합체를 제공할 수 있다.

[197] 상기 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체는 PDI 가 1.2 내지 1.5일 수 있다. 이러한 경우, 상기 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체는 종래의 음이온 중합 및 수소화 반응의 두 공정에 의하여 제조되어 분자량 분포가 1.2 이하 것과 차별되는 폴리올레핀 블록에 탄소-탄소 이중 결합이 전혀 존재하지 않고, 산업적으로 더욱 유용한 폴리스티렌-block-폴리올레핀-block-폴리스티렌 삼중블록 공중합체를 제공할 수 있다.

[198] 상기 화학식 7로 표시되는 삼중블록 공중합체는 예를 들면, n 폴리스티렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리스티렌, 폴리스티렌-block-폴리(에틸렌-co-1-부텐)-block-폴리스티렌, 폴리스티렌-block-폴리(에틸렌-co-1-헥센)-block-폴리스티렌, 폴리스티렌-block-폴리(에틸렌-co-1-옥텐)-block-폴리스티렌 등의 삼중블록(triblock) 공중합체일 수 있다.

[199]

[200] 본 발명의 또 다른 구현예는 다핵성 아연 화합물을 사슬이동제로 올레핀계 단량체를 연쇄 사슬 이동 중합 반응시켜 폴리 올레핀 블록을 형성하는 단계; 및 연속해서 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하고, 음이온 중합하여 폴리스티렌 블록을 형성하는 단계; 를 포함하는 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법에 관한 것이다.

[201] 이를 통해, 목적하는 구조의 폴리올레핀 블록이 안정적으로 형성되고, 형성된 폴리올레핀 구조의 양쪽 말단에 폴리스티렌 블록이 역시 안정적으로 형성되어, 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체에 대한 선택성이 우수한 제조 방법을 제공할 수 있다.

[202] 또한, 상기 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체를 올레핀 단량체와 스티렌 단량체로부터 직접 제조하는 원-폿(one-pot) 제조 방법을 제공하는 것이 가능하며, 다이블록 및 호모 폴리머 생성을 억제하여 열가소성 엘라스토머 물성을 구현하기에 적합한 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[203]

[204] **폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체의 제조 방법**

[205] <폴리올레핀 블록 형성 단계>

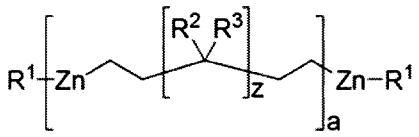
[206] 먼저, 상기 폴리 올레핀 블록을 형성하는 단계는 다핵성 아연 화합물을

사슬이동제로 올레핀계 단량체를 연쇄 사슬 이동 중합 반응시켜 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체를 이루는 폴리올레핀 블록을 형성할 수 있다.

[207] 구체적으로, 상기 다핵성 아연 화합물은 알칸다이일기를 포함하는 유기 아연 화합물로, 보다 구체적으로 하기 화학식 8로 표시되는 화합물일 수 있다.

[208] [화학식 8]

[209]



[210] 상기 화학식 8에서, R^1은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고; R^2 내지 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고; a의 평균값은 1 내지 10이다.

[211] 상기 하이드로카빌은 치환되거나 또는 비치환된 형태일 수 있으며, 치환된 경우 치환기는 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는 탄소수 1 내지 5의 하이드로카빌기, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 및 이들의 이성질체 등이 될 수 있다. 또한, 상기 하이드로카빌은 환형(cyclic), 비환형 (acyclic), 분지형(acyclic) 또는 직쇄(straight-chained)의 형태일 수 있다.

[212] 상기 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌은 구체적으로는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알케닐, 탄소수 1 내지 20의 알키닐, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헵틸, 헥틸, 옥틸, 노닐, 데카닐 및 이들의 이성질체 등을 포함할 수 있다.

[213] 상기 화학식 8에서, z는 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로 0 내지 10의 정수일 수 있다. 상기 z의 값이 10 이상의 정수인 다핵성 아연 화합물을 사용해도 무관하나, 이러한 큰 분자를 사용하여 얻을 이득이 적어 본 발명은 z의 값을 0 내지 10의 일정한 정수 값으로 한정한다. 상기 z는 예를 들면, 0 내지 8, 0 내지 6, 0 내지 4, 0, 1, 2, 3, 4 일 수 있다. 상기 범위 내에서, 다핵성 아연 화합물의 제조에 필요한 반응물 수급이 수월하다.

[214] 상기 화학식 8에서, a는 0을 초과하는 자연수로 특별히 제한되지 않으나, 상기 화학식 8로 표시되는 다핵성 아연 화합물은 a의 값이 단일 정수가 아닌 일정한 분포를 가진 혼합물로 예를 들면 1 내지 10의 평균값을 갖는 것으로 나타낼 수 있다. 상기 화학식 8에서 a의 평균값이 10을 초과하는 경우 올레핀 중합에 적용 시 생성되는 다핵성 아연 화합물의 분자량이 지나치게 커져서 점도가 높아 반응 제어가 용이하지 않은 문제가 발생할 수 있다.

[215] 일 구체예에서, 상기 다핵성 화합물은 하기 화학식 8-1 또는 화학식 8-2로 표시되는 화합물일 수 있다. 이러한 화학식 8-1 또는 2-2 표시되는 화합물은 상업적으로 대량으로 제조되어 사용되고 있는 Et_2Zn 또는 Me_2Zn를 원료 물질로 사용하여 제조할 수 있어 유리하다.

[216] [화학식 8-1]

[217] CH_3CH_2-[Zn-$(CH_2)_6$]$_a$-Zn-CH_2CH_3

[218] [화학식 8-2]

[219] CH_3-[Zn-$(CH_2)_6$]$_a$-Zn-CH_3

[220] 상기 식 2-1 및 2-2에서, a의 평균값은 1 내지 10이다.

[221] 본 발명의 폴리 올레핀 블록을 형성하는 단계에서 반응물질로 투입하는 올레핀 단량체는 특별히 제한되지 않으나 구체적으로 탄소수 1 내지 10의 올레핀, 보다 구체적으로 탄소수 1 내지 10의 알파올레핀, 예를 들면, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등을 포함할 수 있다.

[222] 구체예에서, 올레핀 단량체로서 끓는점이 비교적 낮은 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 등을 사용하는 경우, 일정 압력 하에서 중합반응을 진행할 수 있다.

[223] 본 발명의 폴리 올레핀 블록을 형성하는 단계에서 연쇄사슬이동 중합 반응을 위해 올레핀 중합용 전이금속촉매를 이용할 수 있다. 전이금속촉매의 종류에 일정한 제한이 있는 것은 아니나 통상적으로 주촉매인 전이금속촉매 및/또는 조촉매인 유기알루미늄 또는 보론 화합물을 포함하는 균일계(메탈로센)촉매, 또는 비균일계 지글러 촉매가 사용될 수 있다. 구체예에서, 균일계 촉매를 사용할 경우 촉매 활성이 더욱 우수하여 바람직할 수 있다.

[224] 구체적으로, 상기 전이금속촉매는 전술한 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 이에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[225] 상기 폴리 올레핀 블록을 형성하는 단계는 예를 들면, 균일 용액 상태에서 수행될 수 있다. 이 때, 용매로는 탄화수소 용매 또는 올레핀 단량체 자체를 매질로 사용할 수 있다. 상기 탄화수소 용매로는 탄소수 4 내지 20의 지방족 탄화수소 용매, 구체적으로 이소부탄, 헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등을 예시할 수 있다. 상기 용매는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[226] 상기 폴리 올레핀 블록을 형성하는 단계의 중합 온도는 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 섭씨 40도 내지 170도, 구체적으로 95℃ 내지 125℃에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서, 고분자의 용해도를 높이면서도, 촉매를 열적으로 안정시킬 수 있다.

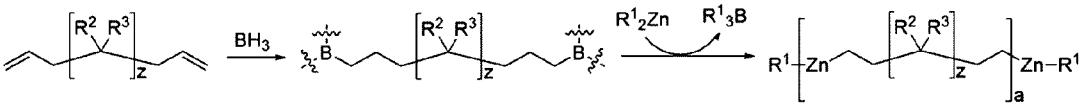
[227] 상기 폴리 올레핀 블록을 형성하는 단계의 올레핀 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고 또한 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수도 있다.

[228] 상기 화학식 8로 표시되는 다핵성 아연 화합물은 특별히 제한되지 않으나, 디엔(diene) 화합물을 보론계 무기 화합물과 반응시켜 하이드로보레이션을 수행한 후, 생성물을 다이알킬아연 화합물과 반응시켜 알킬기 교환 반응을 수행하는 방법으로 제조될 수 있다.

[229] 더욱 구체적으로, 상기 화학식 8로 표시되는 다핵성 아연 화합물의 제조 방법은 하기 반응식 3과 같은 방법에 의해 수행될 수 있다.

[230] [반응식 3]

[231]



[232] 상기 반응식 3에서는 출발 물질인 디엔(diene) 화합물은 목적하는 화학식 8의 R^2 내지 R^3 구조 및 z 값에 따라 선택하여 다양한 것을 사용할 수 있다. 상기 반응식 1에서 z의 값은 출발 물질인 디엔 화합물의 구조에서 유래하는 값으로 화학식 8의 z의 값을 결정할 수 있다. 반응식 1에서 z가 10 이상의 정수 값을 가진 화합물을 사용해도 무관하나 z의 값을 0 내지 10 일정한 정수 값으로 한정하는 경우, 제조되는 화학식 8의 다핵성 아연 화합물의 구조적 균일성이 더욱 우수하고, 원료 수급이 용이하다.

[233] 상기 반응식 3에서 디엔 화합물은 구체적으로 z의 값이 0 내지 10인 디엔 화합물, 예를 들면, 1,4-부타디엔, 1,5-헥사디엔, 1,7-옥타디엔, 1,9-데카디엔, 이소프렌 등을 사용할 수 있다.

[234] 구체예에서, 상기 반응식 3의 출발 물질로 1,4-부타디엔 또는 1,5-헥사디엔(R^2 내지 R^3는 수소이고 z는 0 또는 2인 화합물)을 사용하는 경우, 원료의 단가가 낮고 대량으로 구입할 수 있어 경제적, 산업적 측면에서 유리한 장점이 있다.

[235] 상기 반응식 3에서 보론계 무기 화합물은 디엔 화합물에 하이드로보레이션 반응을 일으킬 수 있다면 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로 트리하이드로보란(trihydridoboron) 일 수 있다. 이러한 경우 제조되는 화학식 8의 다핵성아연 화합물의 구조적 균일성이 더욱 우수하고, 생산 효율이 더욱 향상될 수 있다.

[236] 상기 반응식 3에서는 하이드로보레이션 반응 후 생성된 생성물에 다이알킬아연(R^1_2Zn) 화합물을 반응시킨 후 보론과 아연 사이의 알킬기 교환반응에 의하여 잠시 생성되는 트리알킬보론(R^1_3B) 화합물을 증류(또는 진공증류)로 연속적으로 제거하여 상기 화학식 8의 화합물을 합성할 수 있다.

[237] 상기 반응식 3에서 알킬기 교환 반응은 아연과 보론 사이에 일어날 뿐 아니라 아연과 또 다른 아연 사이에도 빠르게 진행되어 상기 반응식에 의하여 제조되는 다핵성 아연 화합물은 단일 종의 화합물이 아닌, 화학식 8에서 a의 값이 일정한 분포를 가진 혼합물로 제조될 수 있다.

[238] 또한, 상기 반응식 3에서 투입되는 다이알킬아연(R^1_2Zn) 화합물의 양을 조절하여 화학식 8의 a의 평균값을 조절할 수 있다. 상기 화학식 8에서 a의 평균값은 반응 수행으로 최종적으로 잔존하는 다이알킬아연(R^1_2Zn) 화합물의 양에 의하여 결정된다.

[239] 상기 반응식 3에서 투입하는 다이알킬아연(R^1_2Zn)가 R^1이 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 또는 적어도 하나의 탄소 원자가 규소 원자로 치환된 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌인 것으로 특별히 제한되지 않는다.

[240] 구체예에서, 상기 반응식 3의 다이알킬아연(R^1_2Zn)으로 Me_2Zn 또는 Et_2Zn를 사용하는 경우, 현재 산업계에서 대량으로 제조되고 있어 원료 수급이 용이하다. 특히 Me_2Zn를 사용하는 경우 부산물로 생성되는 Me_3B의 끓는점이 -20℃로 제거가 용이하고, Et_2Zn를 사용하는 경우 부산물로 생성되는 Et_3B의 끓는점이 95℃이고 Et_2Zn의 끓는점이 117℃로 증류 또는 진공증류로 선택적으로 Et_3B을 제거할 수 있어 화학식 8의 화합물 제조 공정에 더욱 유리하게 작용할 수 있다.

[241] 상기 방법으로 제조된 화학식 8의 다핵성 아연 화합물은 제조 시 사용된 유기금속 촉매 및 알루미늄 또는 붕소 원소로 구성된 조촉매의 제거가 유리하고, THF 및 다량의 마그네슘 염 등의 불순물을 포함하고 있지 않아 고순도로 제공하는 것이 가능하며 이에 따라 사슬이동제로 사용될 수 있고, 올레핀 중합에 사용하기에 유리하다.

[242] 상기 폴리올레핀 사슬을 포함하는 다핵성 아연 화합물을 제조하기 위한 올레핀 중합 시 구체적인 중합 조건은 특별히 제한되지 않으나 예를 들면 다음과 같을 수 있다.

[243] <폴리스티렌 블록 형성 단계>

[244] 전술한 폴리 올레핀 블록을 형성하는 단계에 연속적으로 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하고, 음이온 중합하여 폴리스티렌 블록을 형성하는 단계를 수행함으로써, 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체를 제조할 수 있다.

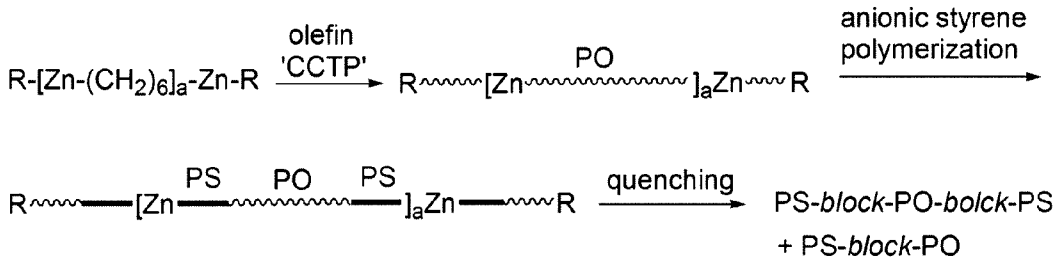
[245] 상기 폴리스티렌 블록 형성단계는 전술한 폴리올레핀 블록 형성단계에 의하여 폴리올레핀 블록이 형성된 화학식 8의 화합물이 포함하고 있는 아연-탄소 결합 사이로 스티렌계 단량체를 연속적으로 삽입할 수 있다. 또한, 상기 공정을 통하여 생성된 삼중블록 공중합체는 말단기가 물, 산소 또는 유기산과 반응하여 쉽게 퀜칭될 수 있으며, 이를 통해 산업적으로 유용한 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체로 전환된다.

[246] 구체적으로, 상기 스티렌계 단량체는 탄소수 6 내지 20의 알파스티렌계 단량체($ArCH=CH_2$)일 수 있다. 더욱 구체적으로, 탄소수 6 내지 20의 아릴기가 치환된 에틸렌, 페닐기가 치환된 에틸렌 등을 포함하는 스티렌계 단량체, 예를 들면 스티렌일 수 있다.

[247] 본 발명의 폴리스티렌 블록 형성단계는 폴리올레핀 블록 형성단계에 연속적으로 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하여 음이온 중합을 수행함으로써, 스티렌계 단량체가 폴리올레핀 블록 형성단계에서 형성된 $(폴리올레핀일)_2Zn$의 아연-탄소 결합 사이를 통하여 삽입되어 결과적으로 전술한 화학식 7로 표시되는 삼중블록 공중합체가 얻어진다. 이러한 반응은 예시적으로 하기 반응식 4로 나타낼 수 있다.

[248] [반응식 4]

[249]



[250] 구체적으로, 상기 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물은 알킬 리튬 화합물은 전술한 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다. 상기 화학식 3은 앞서 설명한 바와 같다.

[251] 이러한 알킬 리튬 화합물은 입수 또는 제조가 용이하여 본 발명에 활용하기에 수월하다.

[252] 구체적으로, 상기 트리 아민 화합물은 전술한 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다. 상기 화학식 4는 앞서 설명한 바와 같다.

[253]

[254] 본 발명자는 유기 아연 화합물의 아연-탄소 결합으로부터 폴리스티렌 사슬을 성장시키는 방법을 개발하여 공지하였다(특허문헌 1 및 비특허문헌 1). 선행 발명에서는, nBuLi·(TMEDA) (TMEDA; tetramethylethylenediamine)를 개시제로 투입하여 스티렌 중합을 수행하였다. 이 때 초기의 관찰되는 스티릴 음이온의 독특한 주황색이 점차 황갈색으로 변하여 최종적으로 불투명한 검은 색으로 되어 고분자 사슬이 성장하는 음이온이 파괴되는 현상이 관찰되고 아울러 제조된 폴리스티렌의 분자량 분포가 다소 넓고(Mw/Mn, ~1.5)은 약점이 있다. 또한, 선행 발명에서는 유기 아연 화합물 중 아연 원자와 투입한 스티렌 단량체의 몰 비(즉, [styrene]/[Zn])가 500이하로 작으면 존재하는 유기 아연 화합물의 모든 Zn-C 결합으로부터 폴리스티렌 사슬이 성장하지 못하고 일부분으로부터만 폴리스티렌 사슬이 성장하는 약점이 있다. 이와 같이 유기 아연 화합물의 모든 Zn-C 결합으로부터 폴리스티렌 사슬이 성장하지 못하고 일부분으로부터만 폴리스티렌 사슬이 성장하면 폴리스티렌-폴리올레핀 다이블록 또는 폴리올레핀 호모폴리머 생성되어 열가소성 엘라스토머 성질을 구현하는데 방해가 된다.

[255] 본 발명의 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법에서는 상기 화학식 3 및 화학식 4의 화합물인 Me_3SiCH_2Li·(PMDETA) (PMDETA: pentamethyldiethylenetriamine)를 개시제로 투입하여 음이온 중합함으로써, 중합 과정 중 색변화 없이 노란색을 유지하는 것을 확인할 수 있으며 이를 통해 고분자 사슬이 성장점 음이온이 파괴되지 않고 살아 있음을 알 수 있다.이에 따라, 제조되는 폴리스티렌 사슬의 분자량 분포를 상대적으로 낮출 수 있다. 이러한 경우, 제조되는 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체의 분자량 분포(PDI) 갑은 구체적으로, 1.2 내지 1.5, 보다 구체적으로

Mw/Mn 1.3일 수 있다.

[256] 상기 화학식 3 및 화학식 4의 화합물을 개시제로 이용하는 경우, 투입된 다핵성 아연 화합물의 모든 Zn-C 결합으로부터 폴리스티렌 사슬이 성장함을 확인하였고, 이를 통해 폴리스티렌-폴리올레핀 다이블록 또는 폴리올레핀 호모폴리머의 생성이 억제되어 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록의 선택성이 더욱 향상됨을 확인할 수 있다.

[257] 또한, 개시제로 투입한 Me_3SiCH_2Li부터는 일부만 폴리스티렌 사슬이 성장함을 확인하였으며, 이를 통해 원하지 않는 폴리스티렌 호모 폴리머 생성도 일부 억제된 것을 확인하였다(Zn-C 결합으로부터 성장한 폴리스티렌 사슬은 블록공중합체이고 Me_3SiCH_2Li부터 성장한 폴리스티렌 사슬은 원하지 않는 폴리스티렌 호모 폴리머임).

[258] 즉, 상기 화학식 3 및 화학식 4의 화합물인 Me_3SiCH_2Li·(PMDETA)를 개시제로 새롭게 사용함에 의해, PS 호모폴리머, PO 호모폴리머, PO-PS 다이블록 공중합체 생성량을 억제하면서, 본 발명의 목적인 PS-PO-PS 삼중불록 공중합체 생성을 극대화하여 열경화성 엘라스토머 성질을 제대로 구현할 수 있다.

[259] 통상적으로 폴리올레핀 블록 형성단계에서 올레핀 중합에 사용되는 전이금속촉매는 폴리스티렌 블록 형성단계 투입하는 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물 대비 극미량으로 폴리스티렌 블록 형성단계 음이온 중합에 영향을 주지 않는다. 반면 폴리올레핀 블록 형성단계 올레핀 중합에 투입하는 유기알루미늄계 조촉매를 추가로 사용하는 경우, 이의 양은 폴리스티렌 블록 형성단계 투입하는 알킬 리튬 화합물 대비 무시할 수 없다. 통상적으로 유기알루미늄 화합물은 알킬 리튬 화합물과 1 : 1 비(Al : Li 비)로 컴플렉스를 형성하고 이는 음이온 중합을 개시하지 못한다. 그러나, Li/Al 비가 1 이상이면 음이온 중합이 개시되고 이때 1:1로 컴플렉스 형성한 알킬 리튬을 포함한 투입한 모든 알킬 리튬 화합물로부터 스티렌 사슬이 성장한다.

[260] 즉, 유기알루미늄 화합물을 조촉매로 사용하여 폴리올레핀 블록 형성단계를 수행한 후 폴리스티렌 블록 형성단계 음이온 중합을 수행할 경우, 투입하는 알킬 리튬 화합물의 몰수는 폴리올레핀 블록 제조 단계에서 투입한 유기알루미늄 화합물에 포함된 알루미늄 몰 수 이상이어야 한다. 반응 속도를 감안하여 유기-아연 결합 사이로 폴리스티렌 사슬을 효율적으로 성장시키기 위하여 유기알루미늄과 반응하고 남은 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물 몰 수(즉, 'Li 몰 수 - Al 몰 수')는 화학식 8 의 다핵성 아연 화합물 몰수의 0.2배 값 이상일 수 있다.

[261] 일 구체예에서, 상기 화학식 4의 화합물은 화학식 3의 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물 대비 1 : 0.5 내지 1 : 1.5, 예를 들면, 1 : 1 몰비로 투입하여 사용할 수 있다.

[262] 다른 구체예에서, 폴리스티렌 블록을 형성하는 단계에서 아연 원자와 투입된 스티렌 단량체의 몰비([Styrene]/[Zn])는 250 내지 1,000, 보다 구체적으로 250

내지 500일 수 있다.

[263] 또 다른 구체예에서, 상기 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체는 아연 원자 당 생성된 폴리스티렌 고분자 사슬 수 ([PS-chains]/[Zn])가 2.0 내지 3.0일 수 있다.

[264] 구체적으로, 화학식 3의 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물과 화학식 4의 화합물은 지방족 탄화수소 용매에서 혼합하여 투입할 수도 있고 또는 반응기에 화학식 3의 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물과 화학식 4의 화합물을 순차적으로 투입할 수도 있다.

[265] 상기 폴리스티렌 블록 형성단계의 음이온 중합 온도는 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 섭씨 40도 내지 170도, 보다 구체적으로 100℃ 내지 110℃에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서, 화학식 7로 표시되는 삼중블록 공중합체가 효율적으로 생성된다.

[266] 상기 폴리스티렌 블록 형성단계의 음이온 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 또한 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수도 있다.

[267] 상기 폴리스티렌 블록 형성단계의 음이온 중합 시간은 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 0.5 내지 10 시간, 0.5 내지 8 시간, 0.5 내지 5 시간, 또는 0.5 내지 2 시간 일 수 있다. 상기 범위 내에서, 투입되는 스티렌계 단량체를 전량 삼중블록 공중합체로 전환할 수 있다.

[268] 본 발명의 특징은 폴리올레핀 블록 형성 단계에서의 올레핀 중합 후 연속으로 스티렌 음이온 중합을 연이어 수행하는 폴리스티렌 블록 형성단계를 포함하는 방법을 통해, 삼중블록 공중합체 제조 방법을 단순화하여 제조 단가를 낮춰 상업 공정 적용이 용이한 것이다. 또한, 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체를 스티렌 및 올레핀 단량체로부터 원-폿 반응으로 제조할 수 있어 생산 단가가 낮으면서, 다이블록 및 호모 폴리머 생성을 억제하여 열가소성 엘라스토머 물성을 구현에 적합한 제조 방법을 제공할 수 있다.

[269]

[270]

[271] **실시예**

[272] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[273]

[274] **제조예 1: 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연화합물 제조**

[275] [화학식 2-1]

[276] CH_2=CH-A-CH_2CH_2-Zn-CH_2CH_2-A-CH=CH_2

[277] 보레인 다이메틸 설파이드(1.6 mL, 3.2 mmol)를 교반 중에 있는 트리에틸보레인(0.6 g)에 천천히 투입한 후 90분간 반응시켰다. -20℃로 냉각되어

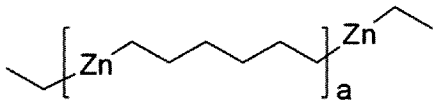
있는 무수 다이에틸 에테르(10 mL)에 녹인 다이바이닐벤젠(3.8 g)에 천천히 투입한 다음 하룻밤 동안 교반했다. 진공 펌프로 용매를 제거한 후 다이에틸징크(0.8 g)를 첨가했다. 5시간 동안 0℃에서 감압 증류를 통해 생성되는 트리에틸보레인을 제거하면서 반응을 진행시켰다. 40℃에서 여분의 다이바이닐벤젠 및 다이에틸징크를 감압 증류로 제거하였다. 메틸시클로헥산(150 mL)을 첨가하여 산물을 다시 용해한 후 부산물로 생성된 고체 화합물을 셀라이트를 사용하여 여과하여 제거하였다. 여과액을 그대로 후술하는 실시예에 사용하였고, 일부는 취하여 용매를 제거하여 ^{1}H NMR 분석을 수행하고, 그 결과 스펙트럼을 도 1에 나타내었다.

[278]

[279] **제조예 2: 알칸다이일(organodiyl)기를 포함하는 다핵성 아연 화합물 제조**

[280] **[화학식 8-1]**

[281]



1

[282] 글러브 박스 내에서 2구 플라스크에 소듐보로하이드라이드(5.55 g, 146.1 mmol)를 투입하고 다이글라임(73 mL)을 투입하였다. 또 다른 2구 플라스크에는 1,5-헥사디엔(6.0 g, 73 mmol)을 투입하고 다이에틸에터(17 g)와 헥세인(24 g)을 투입하였다. 2구 플라스크의 한 쪽 입구는 고무 셉타로 막고 증류관을 연결하였다. 이 반응은 기체인 다이보레인과 용매에 녹아있는 1,5-헥사디엔 간의 반응이기 때문에 증류관의 입구가 용매에 잠겨 있는 것이 효율적이다. 연결한 증류관을 밖으로 가지고 나와서 슈랭크 라인에 연결하였다. 1구 플라스크에 요오드(18.5 g, 73 mmol)를 투입하고 고무 셉타로 막은 후 진공을 짧게 30초 잡고 질소 분위기로 만들어 준 후 박스에서 나온 다이글라임(73 mL)을 주사기를 이용하여 주입하였다. 요오드를 완전히 녹인 후 요오드를 소듐보로하이드라이드가 있는 2구 플라스크에 5시간에 걸쳐 주입하였다. 이때 NMR을 통해 1,5-헥사디엔의 이중결합이 다 사라진 것을 확인하였다. 다 사라지지 않았다면 소듐보로하이드라이드를 추가로 넣고 정량대로 요오드를 또 추가로 넣어 줌으로써 반응을 종결시킬 수 있다. 그 후 생성물을 에틸렌 20 bar 하에서 밤새 반응시켜 노란색 액체 bis-1,6-(1-boracyloheptyl)hexane를 얻었다. 슈랭크 플라스크에 얻은 생성물과 다이에틸징크(15.7 g, 127 mmol)를 투입하고 부생성물을 제거하기 위해 0℃ 에서 4 시간에 걸쳐 증류를 진행하였다. 이 때 부생성물을 받는 플라스크를 -78℃로 냉각해주었다. 부생성물인 트리에틸보론의 어는점은 -78℃ 보다 낮고 다이에틸징크의 어는점은 -78℃ 보다 높기 때문에 시간이 지남에 따라 액체가 생성되는 것으로 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 그 후 1 시간 동안 부생성물을 받는 플라스크를 액체 질소로 냉각해주어

증류관에 잔존하는 부생성물을 냉각시켰다. 반응을 종결시키고 글로브 박스로 반응기를 옮겨 헥세인 용해하고 필터를 하여 회색빛의 액체를 얻었다. 고순도를 위해 위와 같이 동일한 질량의 다이에틸징크를 넣고 두 번의 증류를 더 진행하였다. 마지막 세 번째 증류에서는 상기 화학식 8-1 화합물의 a를 증가시키기 위해 고체가 될 때까지 진공 증류를 통해 휘발성 물질을 최대한 제거하여 어두운 회색빛의 고체 생성물을 얻었다. ^{1}H NMR 분석 결과 a의 평균값이 6.5임을 확인할 수 있었다. 상기 제조한 화합물 3.0 g를 취하여 다이에틸아연 0.396 g을 첨가한 후 가열하여 혼합시켜 a의 평균값이 3인 화합물 제조하였다.

[283]

[284] **실험예 1 : 음이온 중합 과정에서의 개시제 성능 평가**

[285] 다이헥실아연 화합물 존재하에 Me_3SiCH_2Li·(PMDETA) 개시제를 이용한 스티렌 중합을 수행하여, 음이온 중합 과정에서 개시제의 성능을 평가하였다.

[286] 1구 플라스크에 다이헥실아연 화합물(22.6 mg, 0.096 mmol), Me_3SiCH_2Li (6.3 mg, 0.067 mmol, [Li]/[Zn] = 0.70), PMDETA (11.7 mg, 0.067 mmol)를 메틸시클로헥산(27 g)에 용해하여 투입하였다 90℃ 항온조에서 15분 간 교반 후, 스티렌 단량체(5.0 g, 48.0 mmol, [Styrene]/[Zn] = 500)를 투입하고 90℃에서 3시간 동안 음이온 중합을 수행하였다.

[287] 중합 도중 용액의 색이 변함없이 초기의 노란색으로 계속 유지되었다. 스티렌이 모두 폴리스티렌으로 전환된 것을 NMR 스펙트럼으로 확인한 후 HCl 2N 수용액 (0.3 mL)을 투입하여 생성된 폴리스티렌을 포함하는 유기 아연 화합물 및 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물을 분해한 후 톨루엔에 녹여 실리카겔 패드를 통과시켜 순수한 폴리스티렌을 얻었다. 얻어진 순수한 폴리스티렌의 질량은 투입한 스티렌 단량체 양과 일치하였다. 얻어진 폴리스티렌의 분자량을 젤 투과 크로마토그래피를 이용하여 측정하였을 때 수평균 분자량(Mn)의 값이 23,000이었다. 측정된 Mn 값으로부터 유기 아연 화합물 한 분자당 생성된 폴리스티렌 고분자 사슬 수를 다음의 방정식 식 1을 통하여 계산할 수 있다.

[288] [식 1]

[289] [PS-chains]/[Zn] = [styrene]/[Zn]/DP (DP = M_n/104).

[290]

[291] **실험예 2 내지 6 및 비교 실험예 1 내지 2 : 음이온 중합 과정에서의 개시제 성능 평가**

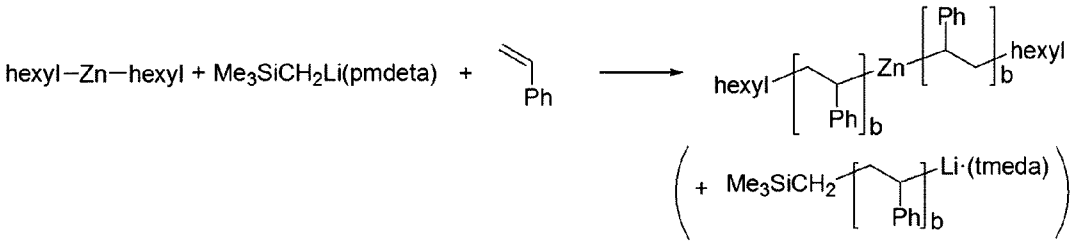
[292] 실험 조건 중 [Styrene]/[Zn] 및 [Me_3SiMe_2Li·(PMDETA)]/[Zn] 비에 변화를 주면서 실험한 결과와 비교 실험예로 [Me_3SiMe_2Li·(TMEDA)]를 투입하여 실험한 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 각각의 실험 조건은 하기 표 1에 표시된 내용에 따라 변경한 것을 제외하고, 실험예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[293] 또한, 상기 실험예 1 내지 6, 비교 실험예 1 및 2의 결과를 해석하여 반응식 2에

표시하였다.

[294] [반응식 2]

[295]



[296] [표1]

실험예	[Styrene]/[Zn]	[Me_3SiMe_2Li·(PMDETA)]/[Zn]	M_n	M_w/M_n	{[PS-chains]-[Li]}/[Zn]
실험예 1	500	1.00	23200	1.24	2.24
실험예 2	500	0.700	23000	1.23	2.26
실험예 3	500	0.500	20800	1.26	2.50
실험예 4	500	0.300	22000	1.30	2.36
실험예 5	250	1.00	13200	1.31	1.97
실험예 6	250	0.700	12500	1.36	2.08
비교 실험예1	500	1.00 (TMEDA)	28100	1.32	1.85
비교 실험예2	500	0.700 (TMEDA)	31200	1.37	1.67

[297] 상기 실험예 및 비교 실험예의 결과를 통해 알 수 있는 바와 같이 [스티렌] / [Zn] 비율을 500으로 고정하고 [Me_3SiCH_2Li·(PMDETA)] / [Zn] 비를 1.0, 0.70, 0.50 또는 0.30로 변화시키면서 음이온 중합 반응을 수행하여 진행한 실험예 1 내지 4에서 생성된 폴리스티렌은 ^{1}H NMR 스펙트럼에서 Me_3Si-* 말단기 시그널이 ~ 0 ppm에서 매우 미약한 크기로 관찰되었다. 또한, [PS-chains] / [Zn] 값은 2.24~2.50의 범위를 갖는 값으로, 이를 통해 모든 Zn-C 결합으로부터 우선적으로 폴리스티렌 사슬이 성장하고 이후 일부 Me_3SiCH_2-* 부위로부터 PS 사슬이 성장하였음을 알 수 있다. 특히, 실험예 1 내지 4에서 생성된 폴리스티렌은 분자량 분포도 바람직하게 좁았다(Mw / Mn, 1.23~1.30). 또한, 실험예 5 내지 6과 같이, [스티렌] / [Zn] 비율이 250으로 낮은 경우에도, ^{1}H NMR 스펙트럼에서 Me_3SiCH_2-말단 그룹 시그널이 관찰되지 않았고, 아울러 [PS-chains] / [Zn] 값이 1.97 및 2.08으로 모든 Zn-C 결합으로부터 폴리스티렌 사슬이 성장하였으며, Me_3SiCH_2-* 부위로부터는 PS 사슬이 성장하지 않았다.

[298] 반면, 실험예 1 내지 6의 [Me_3SiCH_2Li·(PMDETA)] 대신 [Me_3SiCH_2 Li·(TMEDA)]를 개시제로 투입한 비교 실험예 1 및 2는 ^1H NMR 스펙트럼에서 Me_3SiCH_2-* 말단기 시그널이 관찰되지 않았으나 [PS-chains] / [Zn] 값이 1.85 또는 1.67로 일부 Zn-C 결합으로부터 폴리스티렌 사슬이 성장하지 않았다.

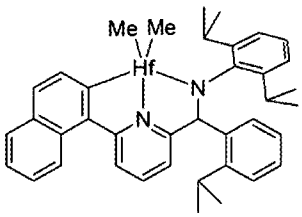
[299] 또한, nBuLi·(PMDETA)를 개시제로 사용한 경우에서는 시클로헥산에서 고온(90℃)에서 급속히 분해되어 개시제 사용하기에 적당하지 않음을 확인하였다.

[300]

[301] **실시예 1: 폴리올레핀 양 끝 단말에 폴리스티렌 사슬이 부착된 화학식 1로 표시되는 다중블록 공중합체의 제조**

[302] [화학식 6]

[303]



[304] 고압 반응기에 메틸시클로헥산(17 g)에 용해한 트리메틸알루미늄(14.4 mg, 200 umol-Al) 용액을 주입하였다. 100℃에서 1시간 동안 고압 반응기안의 촉매 독을 정화하고 용액을 케뉼라를 사용하여 제거하였다.

[305] 고압 반응기에 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연 화합물(49.1 mg, 150 μmol)을 메틸시클로헥산(40 g)에 녹여서 투입하고 온도를 80℃로 올렸다. 화학식 6의 화합물과 $(C_{18}H_{37})N(Me)H^+[B(C_6F_5)_4]^-$(4.0 μmol)을 벤젠에서 2시간 동안 교반시킨 용액을 트리옥틸알루미늄(50 μmol, 18.3 mg)을 메틸시클로헥산(15 g)에 녹인 용액(1.0 g)과 희석 시켰다. 촉매 용액을 고압 반응기에 주입한 뒤 곧바로 에틸렌-프로필렌 혼합가스를 20 bar의 압력으로 주입하였다. 반응기가 팬으로 냉각되더라도, 발열 반응으로 인해 5분 이내에 ~ 115℃까지 온도가 상승했다. 온도는 서서히 감소하고 95~115℃의 범위에서 조절하였다. 단량체의 소비로 압력이 서서히 감소하였고 45℃에서 60분 동안 중합 공정을 수행한 후, 나머지 가스는 배출되었다. 이 과정에서, 중합체 용액은 팽창되어 벨브를 막았고 이 부분의 샘플은 하기 2단계 반응에 참여하지 않게 되어 후에 취하여 GPC 및 ^1H NMR 분석을 하였다.

[306] Me_3SiCH_2Li(150 μmol, 14.1 mg)와 PMDETA(150 μmol, 26 mg)를 메틸시클로헥산(1.0 g)에 혼합하여 상기 반응기에 주입한 뒤 30분간 교반시켰다. 교반 온도는 90℃에서 100℃로 유지했다. 스티렌(7.8 g)을 고압 반응기에 주입한 뒤 90℃에서 100℃사이로 유지하며 5시간에 걸쳐 반응시켜 스티렌 단량체를 모두 전환시켰다(^1H NMR분석으로 확인). 스티렌의 완전한 전환 후, 아세트산 및 에탄올이 연속적으로 주입되었다. 수득 된 중합체를 180℃의 진공 오븐에서 밤새

건조시켰다. 온도를 상온으로 낮춘 후 생성된 블록공중합체(2.8 g)를 플라스크에 옮겨 담고 클로로포름(30.3 g)을 투입하여 환류하면서 20분 동안 75℃ 에서 교반한 후 아세톤(60.6 g)을 부어 넣어 고분자 물질을 침전시켰다. 고분자 물질이 들어있는 용액을 필터하여 얻은 여과액을 진공 펌프로 용매를 제거하여 호모 폴리스티렌를 얻었다 (0.49g). 이 추출 과정에서 일부 블록 공중합체가 호모 폴리스티렌과 같이 용출되어 GPC분석 결과 분자량 분포가 바이모덜로 넓게 관찰되었다.

[307]

[308] **실시예 2 내지 8 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀 양 끝 단말에 폴리스티렌 사슬이 부착된 블록 공중합체 제조**

[309] 중합 조건을 하기 [표 2]과 같이 변경한 것을 제외하고, 실시예 1와 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다. [표 3]에 실시예 1 내지 8의 블록공중합체 제조 결과를 정리하여 나타내었다.

[310]

[311] [표2]

	촉매함량 (μmol)	$[(C_{18}H_{37})_2MeNH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (equiv)	제1단계 사슬이동반응온도, 시간	$[Me_3SiCH_2Li\cdot(PMDETA)]$ (μmol)	제2단계음이온 중합반응온도, 시간
실시예 1	4	1	95~110℃, 55 min	150	90~100℃, 5.0 h
실시예 2	4	1	95~110℃, 60 min	150	90~100℃, 5.0 h
실시예 3	4	1	95~110℃, 45 min	150	90~100℃, 5.0 h
실시예 4	4	1	95~110℃, 40 min	150	90~100℃, 5.0 h
실시예 5	4	1	95~120℃, 35 min	150	90~100℃, 5.0 h
실시예 6	4	1	95~110℃, 60 min	150	90~100℃, 5.0 h
실시예 7	4	1	90~110℃, 60 min	150	90~100℃, 5.0 h
실시예 8	4	1	90~110℃, 40 min	150	90~100℃, 5.0 h

[312] [표3]

실시예	Yield (g)	[C3] /([C2]+[C3])	(PS, g) /(yield, g)	(homo-PS, g) /(PS, g)	homo-PS M_n (kDa) : PDI	PO M_n (kDa) : PDI			Triblock copoltmer M_n(kDa): PDI
						expected	PO equiv	PS equiv	
1	22.9	0.29	0.34	0.18	21: 1.25	50	50: 1.89	79: 1.91	106: 1.76
2	20.1	0.27	0.38	0.20	17: 1.17	41	54: 1.92	88: 1.95	125: 1.72
3	21.3	0.22	0.37	0.17	16: 1.20	45	52: 1.92	90: 1.95	121: 1.73
4	24.7	0.28	0.32	0.19	18: 1.25	56	50: 1.96	80: 2.00	110: 1.75
5	24.1	0.25	0.32	0.23	18: 1.46	54	47: 1.87	79: 1.88	109: 1.69
6	23.9	0.22	0.33	0.24	23: 2.01	54	48: 1.88	84: 1.90	120: 1.84
7	20.0	0.30	0.39	0.22	17: 1.15	41	51: 1.98	80: 2.00	134: 1.67
8	18.7	0.24	0.42	0.17	15: 1.13	36	47: 1.89	84: 1.92	111: 1.71

[313]

[314] **실시예 9 : 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체의 제조**

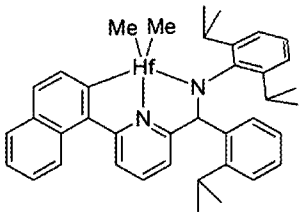
[315] 봄브(bomb) 반응기(125 mL)에 메틸시클로헥산(17.0 g)에 용해한 트리메틸 알루미늄(14.4 mg, 200 μmol-Al) 용액을 장입하였다. 가열맨틀을 사용하여 100℃로 온도를 조절한 후, 1 시간 동안 교반 한 후, 촉매 독을 정화하기 위해 용액을 캐뉼라를 사용하여 제거하였다.

[316] 반응기를 불활성 대기하에 메틸시클로헥산(45.0 g)에 용해된 제조예 2에서 제조된 다핵성 아연 화합물($Et[Zn(CH_2)_6]_3ZnEt$)(21.5 mg, 150 μmol-Zn)의 용액으로 다시 채우고 온도를 70℃로 설정 하였다. 촉매 원액은 Hf 착제인 하기 화학식 6(18.1 mg, 25.0 μmol)를 $[(C_{18}H_{37})_2MeNH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$(30.4 mg, 25.0 μmol)을 벤젠(4.0 g)에서 반응시켜 제조 하였다. 상기 촉매 원액 (583 mg, 4.0 μmol-Hf 착물)을 주사기를 사용하여 반응기에 주입하고 에틸렌 / 프로필렌 혼합물 기체를 즉시 20 bar의 압력에서 시스템에 충전시켰다. 반응기가 팬으로 냉각되더라도, 발열 반응으로 인해 5 분 이내에 ~ 125℃까지 온도가 상승했다. 온도는 서서히 감소하고 95~125℃의 범위에서 조절하였다. 단량체의 소비로 압력이 서서히 감소하여 최종적으로 16 bar에 이르렀고 두꺼운 점도 용액의 형성으로 인해 교반 속도도 300 rpm에서 40 rpm으로 점차 감소했다. 40 분 동안 중합 공정을 수행한 후, 나머지 가스는 배출되었다. 이 과정에서, 중합체 용액은 팽창되어 밸브를 막고 GPC 및 1H NMR 분석을 위해 회수되었다. 온도가 90℃에 도달하면, Me_3SiCH_2Li (11.3 mg, 0.120 mmol) 및 PMDETA (20.8 mg, 0.120 mmol)를 메틸시클로헥산 (1.0 g)에 혼합하여 제조한 Me_3SiCH_2Li·(PMDETA) 용액을 첨가하였다. 교반하면서 온도를 90℃에서 30 분간 유지 한 후, 스티렌 (7.8 g, 750 mmol)을 주입 하였다. 온도는 맨틀을 사용하여 100~110℃의 범위에서 조절되었다. 점도는 점차적으로 증가하여 5 시간 이내에 거의 비가 시성 상태에

도달했다. 분취 물의 1H NMR 분석으로부터 스티렌의 완전한 전환을 확인하였다. 스티렌의 완전한 전환 후, 아세트산 및 에탄올이 연속적으로 주입되었다. 수득 된 중합체 덩어리를 160 ℃ (24.7 g)의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다. 60℃에서 클로로포름 (30.0 g)에 중합체 (3.0 g)를 용해시킨 후, 아세톤 (60.0 g)을 첨가하여 블록 공중 합체를 침전시켰다. 제조 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[317] [화학식 6]

[318]



[319]

[320] **실시예 10 내지 7 : 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체의 제조**

[321] 반응 조건을 하기 표 4와 같이 변경한 것을 제외하고, 실시예 9과 동일한 방법으로 공중합체를 제조하였다. 제조 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[322] [표4]

	촉매함량(㎛ol)	$[(C_{18}H_{37})_2MeNH]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (equiv)	사슬이동 반응 온도, 시간	$[Me_3SiCH_2Li\cdot(PMDETA)]$	음이온 중합 반응온도, 시간
실시예 9	3	1	95~125℃, 40 min	110	100~110℃, 5.0 h
실시예 10	4	1	95~125℃, 40 min	120	100~110℃, 5.0 h
실시예 11	4	1	95~125℃, 40 min	120	100~110℃, 5.0 h
실시예 12	3	1	95~125℃, 40 min	110	100~110℃, 5.0 h
실시예 13	4	1	95~125℃, 40 min	120	100~110℃, 5.0 h
실시예 14	3	1	95~125℃, 40 min	110	100~110℃, 5.0 h
실시예 15	4	1	95~125℃, 40 min	120	100~110℃, 5.0 h

[323] 또한, 실시예 12에서 제조된 삼중블록 공중합체의 1H NMR 스펙트럼을 하기 도 12에 나타내었다.

[324] 또한, 실시예 10에서 제조된 삼중블록 공중합체의 DSC 분석 결과를 하기 도 13에 나타내었다.

[325] [표5]

실시예	yield (g)	[C3]/([C2]+[C3])[b]	(PS, g)/(yield, g)	(homo-PS, g)/(PS, g)[c]	homo-PS M_n (kDa); PDI[d]	PO M_n (kDa), PDI			triblock copolymer M_n (kDa), PDI[e]
						expected[f]	PO equiv[g]	PS equiv[e]	
9	17.6	0.29	0.44	0.17	20; 1.63	52	49; 1.61	78; 1.62	128; 1.37
10	23.0	0.29	0.34	0.15	23; 1.76	81	57; 1.70	91; 1.71	127; 1.56
11	28.2	0.28	0.28	0.21	23; 1.81	109	61; 1.81	96; 1.84	129; 1.62
12	20.4	0.26	0.38	0.18	20; 1.52	67	45; 1.90	75; 1.92	120; 1.64
13	24.7	0.27	0.32	0.20	23; 1.78	89	57; 1.78	93; 1.80	141; 1.51
14	18.0	0.23	0.43	0.17	20; 1.63	54	43; 1.81	74; 1.82	130; 1.48
15	20.8	0.22	0.38	0.22	22; 1.51	69	50, 1.81	88; 1.83	135; 1.58

[326] 상기 표 5에서, b, c, d, e, f, g의 구체적인 내용은 하기와 같다.

[327] b: ^1H NMR 스펙트럼으로 측정된 POs 중 프로필렌의 몰 분율을 나타낸다.

[328] 또한, [C2]는 에틸렌의 몰 분율, [C3]는 프로필렌의 몰 분율을 나타낸다.

[329] c: 아세톤 및 클로로포름(2:1 중량비)로 추출된 PS 중량을 소비된 스티렌 중량으로 나눈 값을 나타낸다.

[330] d: 톨루엔을 희석액으로 이용한 PS-standards 400℃ GPC 측정값을 나타낸다(Measured with GPC at 40℃ eluting with toluene using PS-standards).

[331] e: 1,2,4-트리클로로벤젠을 희석액으로 이용한 PS-standards 160℃ GPC 측정값을 나타낸다(Measured with GPC at 160℃ eluting with 1,2,4-trichlorobenzene using PS-standards).

[332] f: (PO (g))/((화학식 8-1의 연쇄사슬이동제 중 Et- 및 $-(CH_2)_6-$ 단위 (mol)) 값을 나타낸다.

[333] g: 범용보정된 전환 PO 당량 값을 나타낸다(Converted to PO equivalents by universal calibration).

[334]

[335] **비교예 1**

[336] SBS를 제조한 후, 이를 수소화 반응시켜 제조된 종래의 SEBS(제품명: polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene)를 알드리치 사에서 구매하여 사용하였다.

[337]

[338] **<평가 방법>**

[339] **(1) GPC 데이터의 교정(Universal calibration of the GPC data)**

[340] PE 시료의 경우, 이미 알려진 Mark-Houwink-Sakurada PS 매개 변수(K = 0.000121; a = 0.707) 및 PE 매개 (K = 0.000406; a = 0.725)를 사용하여 PS 표준 분자량(M_{PS})를 PE 당량 (M_{PE})로 하기 식 1과 같이 변환하였다.

[341] [식 1]

[342] $M_{PE} = [(0.000121 / 0.000406) \times M_{PS}^{(1 + 0.707)}]^{(1 / (0.725 + 1))} = 0.495 \times M_{PS}^{0.990}$

[343] 폴리(에틸렌-Co-프로필렌) 시료의 경우, 변환된 M_{PE} 값을 하기 식 2를 사용하여 PO 당량으로 추가로 전환시켰다.

[344] [식 2]

[345] $M_{PO} = M_{PE} / (1-S)$

[346] 상기 식 2에서, S는 CH_3- 측쇄 (즉, $S = (15 \times F_{C3}) / [(1-F_{C3}) \times 28 + (F_{C3} \times 42)]$);이고, F_{C3}는 폴리(에틸렌-Co-프로필렌) 시료에서 프로필렌의 몰 분율이다.

[347]

[348] **(2) 투과 전자 현미경 검사 (TEM)**

[349] 시료 준비 : 실시예 및 비교예의 폴리올레핀-폴리스티렌 다중블록 공중합체 (5 mg)를 100℃에서 톨루엔 (5 mL)에 완전히 용해시켰다. 뜨거운 용액 한 방울을 탄소 코팅된 구리 TEM 그리드(200 메쉬)에 적재하였다. 실온에서 밤새 용매를 천천히 증발시킨 후 그리드 상의 샘플을 150℃의 오븐에서 6시간 동안 어닐링시켰다. RuO_2 (30 mg) 및 $NaIO_4$ (0.20 g)를 물(5 ㎖)에서 0℃로 4 시간 동안 반응시켜 제조한 RuO_4의 수용액을 함유하는 밀폐된 챔버에서 30분 동안

필름으로 코팅된 TEM 그리드를 현탁시킴으로써 샘플을 RuO_4로 염색하였다.

[350]

[351] **(3) 인장시험**

[352] 실시예 및 비교예의 폴리올레핀-폴리스티렌 다중블록 공중합체 샘플은 135℃의 두 개의 핫 플레이트 사이에서 5 MPa의 압력으로 20분 동안 유지한 후, 10 MPa의 압력으로 100분 동안 압력을 유지하면서 압축시켰다. 두께가 1mm의 얻어진 폴리머 필름을 4개의 조각(100x10mm^2 크기)으로 절단했다. 인장 시험은 ASTM D882에 따라 온도 25(±2)℃ 및 습도 45(±5)%에서 50 mm의 게이지 길이로 500 mm/분의 인발 속도에서 UTM (WL2100)을 사용하여 각 배치에 대해 두번씩 수행하였다. 각 시험편은 인장 시험에서 측정된 파단점 거리의 절반까지 10 사이클 이상 인장하였다.

[353]

[354] **<평가 결과>**

[355] **(1) GPC 데이터**

[356] 도 2는 실시예 5에서 제조된 다중블록 공중합체의 GPC 분석 결과를 나타낸 것이다. a는 제1단계의 올레핀 중합 후 취한 샘플의 분자량 분포이고, b는 이어서 제2단계의 음이온 중합을 수행한 후 얻어진 블록 공중합체의 분자량 분포이다. 음이온 중합 후 수평균 분자량이 30,000 Da 증가하였다. 음이온 중합에서 폴리스티렌 사슬 성장점은 총 450 μmol(투입한 음이온 중합 개시제 Me_3SiCH_2Li 몰 수 + 아연 몰 수 × 2)이고 따라서 하나의 성장점으로부터 17000 Da(7.8 g/450 μmol) 크기의 폴리스티렌 사슬이 성장할 것을 기대할 수 있다. 음이온 중합 후 수평균 분자량이 30,000 Da 증가한 것은 폴리올레핀 사슬 양 단말기에 폴리스티렌 사슬이 붙어 있음을 암시한다. 실시예 5 이외의 다른 실시예에서도 음이온 중합 후 수평균 분자량이 33000, 36000, 31000, 29000, 36000, 63000, 24000 증가한 것으로 보아 폴리올레핀 양 단말기에 폴리스티렌 사슬이 붙어 있음을 알 수 있다.

[357] 또한, 실시예 9에서 제조된 삼중블록 공중합체에 대해, GPC 분석 결과를 하기 도 8에 표시하였다.

[358] 상기 결과를 통해 알 수 있는 바와 같이 실시예 9에서, GPC 곡선은 음이온 중합에 의해 폴리스티렌 블록을 형성하는 단계 후 분자량 (Mn과 Mw 모두)이 호모 PS Mn (20 kDa)의 약 두 배인 음이온 성 스티렌 중합 후 50 kDa만큼 증가한 명확한 전체 변화를 확인하였다.

[359]

[360] **(2) 투과 전자 현미경 검사 (TEM)**

[361] 도 3, 4, 5, 6는 각각 실시예 3(a), 실시예 4(b), 실시예 5(c), 실시예 8(d)에서 제조된 폴리올레핀-폴리스티렌 다중블록 공중합체의 투과 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.

[362] PS 사슬은 PO 사슬과 섞이지 않기 때문에 상분리가 일어나고 RuO_4에 의해

선택적으로 염색된 PS 도메인은 박막의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지에서 어두운 영역으로 분명히 확인할 수 있다. 도 3 내지 6을 통해 PS 도메인이 균일하게 나타남과 PS의 함량을 32 wt%, 37 wt%, 42 wt%로 증가시킴에 따라 PS 도메인의 패턴이 구형에서 잔물결형으로 변하는 것을 확인할 수 있다.

[363] 도 9는 실시예 9(e), 실시예 11(a), 실시예 12(c), 실시예 13(b), 실시예 15(d) 및 비교예 1(f)에서 제조된 삼중블록 공중합체의 투과 전자 현미경 이미지를 나타낸 것이다.

[364] PS 사슬은 PO 사슬과 섞이지 않기 때문에 상분리가 일어나고 RuO_4에 의해 선택적으로 염색된 PS 도메인은 박막의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지에서 어두운 영역으로 분명히 확인할 수 있다. 상기 도 9의 형태 변화를 통해 PS의 함량을 28 wt%에서 32 wt%, 38 wt%, 44wt%로 증가 시킴에 따라, PS 도메인의 패턴이 구형에서 잔물결 형으로 변화하는 것을 확인할 수 있다.

[365] 그러나, 실시예 9, 11, 12, 13의 패턴은 유사하지만 종래의 좁은 PDI를 갖는 SBS의 수소화를 통해 제조된 SEBS(비교예 1)의 이미지인 도 9의 (f)와 비교하였을 때, 규칙성에서 차이를 확인할 수 있다.

[366] 또한, PO 사슬이 낮은 프로필렌 분율 (F_{C3}, 0.22)을 갖는 실시예 15(d)는 결정질로 인해 PS 함량이 38 중량%로 높았음에도 불구하고 PS 도메인의 형태는 지속적으로 구형으로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[367]

[368] **(3) 인장시험 결과**

[369] [표6]

실시예	F_{C3}	PS (%)	M_n (kDa); PDI	인장 시험		반복 인장 시험	
				인장 강도(N/mm^2)	연신율(%)	elastic recovery at 1st cycle %	elastic recovery at 10th cycle %
2	0.27	38	125; 1.72	4.25	486	78	66
3	0.22	37	121; 1.73	5.09	486	65	55
5	0.25	32	109; 1.69	5.22	765	77	64
8	0.24	42	111; 1.71	6.10	469	61	54
비교예 1	SEBS	-	-	19.2	723	89	86

[370] 상기 표 6은 실시예 2, 3, 5, 8에서 제조한 폴리올레핀-폴리스티렌 블록 공중합체의 인장 시험과 반복 인장 시험의 결과이다. 상기 결과에서 낮은 프로필렌 분율(F_{C3}, 0.22)은 인장 강도를 증가시키고 낮은 PS의 중량%(32 wt%)는 연신율을 증가시킴을 알 수 있다.

[371] 도 7의 a 내지 d는 각각 상기 실시예 2(a), 실시예 3(b), 실시예 5(c), 실시예 8(d)에서 제조한 블록 공중합체의 반복 인장 시험 결과를 종래의 SEBS인 비교예 1의 반복 인장 시험 결과와 비교하여 보여주는 것으로 제조된 다중블록 공중합체가 열경화성 엘라스토머 성질이 구현되었음을 확인하였다.

[372]

[373] [표7]

	F_{C3}	PS (%)	M_n (kDa); PDI	tensile test		cyclic tensile test	
				tensile strength (N/mm^2)	elongation at break (%)	elastic recovery at 1st cycle (%)	elastic recovery at 10th cycle (%)
실시예 9	0.29	44	128; 1.37	9.72 (8.37)	889 (843)	63 (63)	56 (58)
실시예 10	0.29	34	127; 1.56	2.49 (2.33)	609 (595)	84 (84)	71 (73)
실시예 12	0.26	38	120; 1.64	6.94 (4.15)	785 (512)	75 (78)	71 (73)
실시예 15	0.22	38	135; 1.58	9.56 (8.50)	900 (837)	58 (57)	43 (46)
비교예 1	SEBS	-	-	19.2 (14.8)	723 (739)	89 (88)	86 (86)

[374] 도 10은 상기 표 7에 표시된 인장시험 결과 중 응력 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 실시예 9, 10, 12, 15에서 제조된 삼중블록 공중합체는 파단이 없는 작거나 종래의 SEBS와 비교하여 동일한 정도의 응력을 가짐을 확인하였다.

[375] 도 11는 상기 실시예 12에서 제조한 삼중블록 공중합체의 반복된 인장 테스트 결과 나타낸 것이다.

[376] 도 12는 본 발명 비교예 1 트리블록 공중합체(종래의 SEBS)의 반복된 인장 테스트 결과를 나타낸 것이다.

[377] 도 11와 도 12를 비교하여, 종래의 SEBS(비교예 1)와 달리 본 발명 실시예 12의 삼중블록 공중합체는 열경화성 엘라스토머 성질이 구현되었음을 확인하였다.

[378]

[379] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

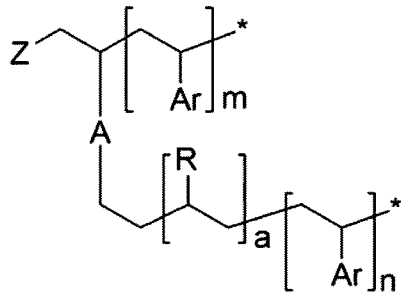
[380]

[381]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고; n은 0 또는 평균값이 10 내지 1,000이고; m의 평균값은 10 내지 1,000이고; A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; *는 각각 독립적으로 반복단위의 단말 부위이거나 또는 Z 부분과 공유결합에 의하여 연결되는 부위이고; Z는 음이온 중합 개시제에서 유래되고, 규소 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, Z는 음이온 중합 개시제에서 유래되고, 규소 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, Ar는 비치환된 페닐기이고; A는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; Z는 $(CH_3)_3SiCH_2$- 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체.

[청구항 4] 하기 화학식 2로 표시되는 유기 아연 화합물:

[화학식 2]

CH_2=CH-A-CH_2CH_2-{[CH(R)-CH_2]$_a$}$_p$-Zn-{[CH(R)-CH_2]$_a$}$_q$-CH_2CH_2-A-CH=CH_2

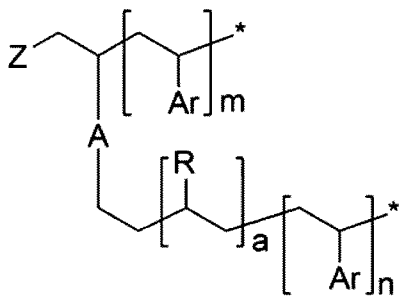
상기 화학식 2에서, A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된

메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 q는 각각 0 또는 1이다.

[청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 유기 아연 화합물은 하기 화학식 2-1로 표시되는 것인 유기 아연 화합물:
[화학식 2-1]
$CH_2=CH-A-CH_2CH_2-Zn-CH_2CH_2-A-CH=CH_2$
상기 화학식 2-1에서, A는 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이다.

[청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 유기 아연 화합물은 하기 화학식 2-2로 표시되는 것인 유기 아연 화합물:
[화학식 2-2]
$CH_2=CH-A-CH_2CH_2-[CH(R)-CH_2]_a-Zn-[CH_2-CH(R)]_a-CH_2CH_2-A-CH=CH_2$
상기 화학식 2-2에서, A는 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이다.

[청구항 7] 올레핀 단량체를, 하기 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연 화합물 존재 하에서, 전이금속 촉매로 배위 중합하여 하기 화학식 2-2로 표시되는 화합물을 제조하는 제1단계; 및
연속하여 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하여 음이온 중합을 수행하는 제2단계; 를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, Ar은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고; n은 0 또는 평균값이 10 내지 1,000이고; m의 평균값은 10 내지 1,000이고; A는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고;

*는 각각 독립적으로 반복단위의 단말 부위이거나 또는 Z 부분과 공유결합에 의하여 연결되는 부위이고; Z는 음이온 중합 개시제에서 유래되고, 규소 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 규소 원자를 포함하는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 규소 원자를 포함하지 않는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 또는 상기 *와 공유결합에 의하여 연결되는 결합 부위이다;

[화학식 2-1]

$CH_2=CH\text{-}A\text{-}CH_2CH_2\text{-}Zn\text{-}CH_2CH_2\text{-}A\text{-}CH=CH_2$

[화학식 2-2]

$CH_2=CH\text{-}A\text{-}CH_2CH_2\text{-}[CH(R)\text{-}CH_2]_a\text{-}Zn\text{-}[CH_2\text{-}CH(R)]_a\text{-}CH_2CH_2\text{-}A\text{-}CH=CH_2$

상기 화학식 2-1 및 2-2에서, A는 메타-페닐렌기 또는 파라-페닐렌기이고; a의 평균값은 10 내지 10,000이고; R은 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기 및 헥실기 중 어느 하나이다.

[청구항 8] 제7항에 있어서,

상기 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법:

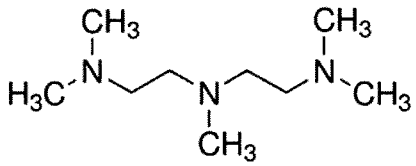
[화학식 3]

$(CH_3)_3SiCH_2Li$

[청구항 9] 제7항에 있어서,

상기 트리 아민 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 것인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법:

[화학식 4]



[청구항 10] 제7항에 있어서,

상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 또는 이들의 혼합물이고, 스티렌계 단량체는 스티렌인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법.

[청구항 11] 제7항에 있어서,

상기 제1단계의 중합은 이소부탄, 헥산, 시클로헥산, 및 메틸시클로헥산 중 1종 이상을 포함하는 용매를 사용한 용액 중합에 의해 수행되는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법.

[청구항 12] 제7항에 있어서,

상기 제1단계에서 투입한 화학식 2-1로 표시되는 유기 아연 화합물과, 제2단계에서 투입되는 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물의

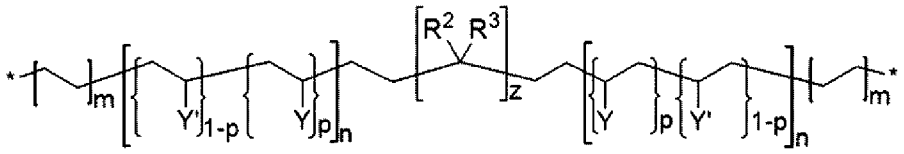
몰비는(즉, [Li]/[Zn])는 0.5 내지 2인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법.

[청구항 13] 제7항에 있어서,
상기 제2단계에서 투입되는 트리 아민 화합물과 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물의 몰비는 1:0.5 내지 1:1인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법.

[청구항 14] 제7항에 있어서,
아연 원자와 상기 제2단계에서 투입되는 스티렌 단량체의 몰비([Styrene]/[Zn])는 250 내지 1,000인 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체 제조 방법.

[청구항 15] 하기 화학식 7로 표시되는 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체.

[화학식 7]



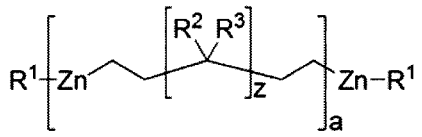
상기 화학식 7에서, Ar은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고; m의 평균값은 20 내지 10,000이고; Y 및 Y'는 각각 독립적으로 수소, 메틸, 에틸, 부틸, 헥실 및 옥틸 중 어느 하나이고, Y 및 Y'는 서로 동일하지 않으며; p 및 1-p는 반복단위체 n을 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p 는 0 내지 1의 값이고; n의 평균값은 40 내지 10,000이고; R^2 내지 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고; z는 0 내지 10의 정수이다.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 화학식 7의 Ar은 페닐이고; m의 평균값은 20 내지 200이고; Y는 수소이고; Y'는 메틸, 에틸, 부틸 또는 헥실이고; R^2 내지 R^3는 수소이고; z는 0 또는 2인 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체.

[청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체는 PDI 가 1.2 내지 1.5인 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체.

[청구항 18] 다핵성 아연 화합물을 사슬이동제로 올레핀계 단량체를 연쇄 사슬 이동 중합 반응시켜 폴리올레핀 블록을 형성하는 단계; 및
상기 폴리 올레핀 블록에 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물, 트리 아민 화합물 및 스티렌계 단량체를 투입하고, 음이온 중합하여 폴리스티렌 블록을 형성하는 단계; 를 포함하는
폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법.

[청구항 19] 제18항에 있어서,
상기 다핵성 아연 화합물은 하기 화학식 8로 표시되는 것인
폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법:
[화학식 8]

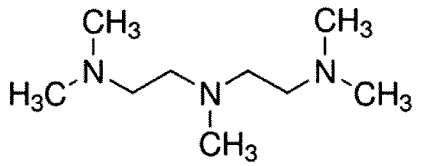


상기 화학식 8에서, R^1은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고; R^2 내지 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이고;
a의 평균값은 1 내지 10이다.

[청구항 20] 제18항에 있어서,
상기 다핵성 아연 화합물은 하기 화학식 8-1 및 화학식 8-2 중 어느 하나로 표시되는 것인 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법:
[화학식 8-1]
CH_3CH_2-[Zn-$(CH_2)_6$]$_a$-Zn-CH_2CH_3
[화학식 8-2]
CH_3-[Zn-$(CH_2)_6$]$_a$-Zn-CH_3
상기 식 2-1 및 식 2-2에서, a의 평균값은 1 내지 10이다.

[청구항 21] 제18항에 있어서,
상기 규소 원자를 포함하는 알킬 리튬 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법:
[화학식 3]
$(CH_3)_3SiCH_2Li$

[청구항 22] 제18항에 있어서,
상기 트리 아민 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 것인
폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법:
[화학식 4]

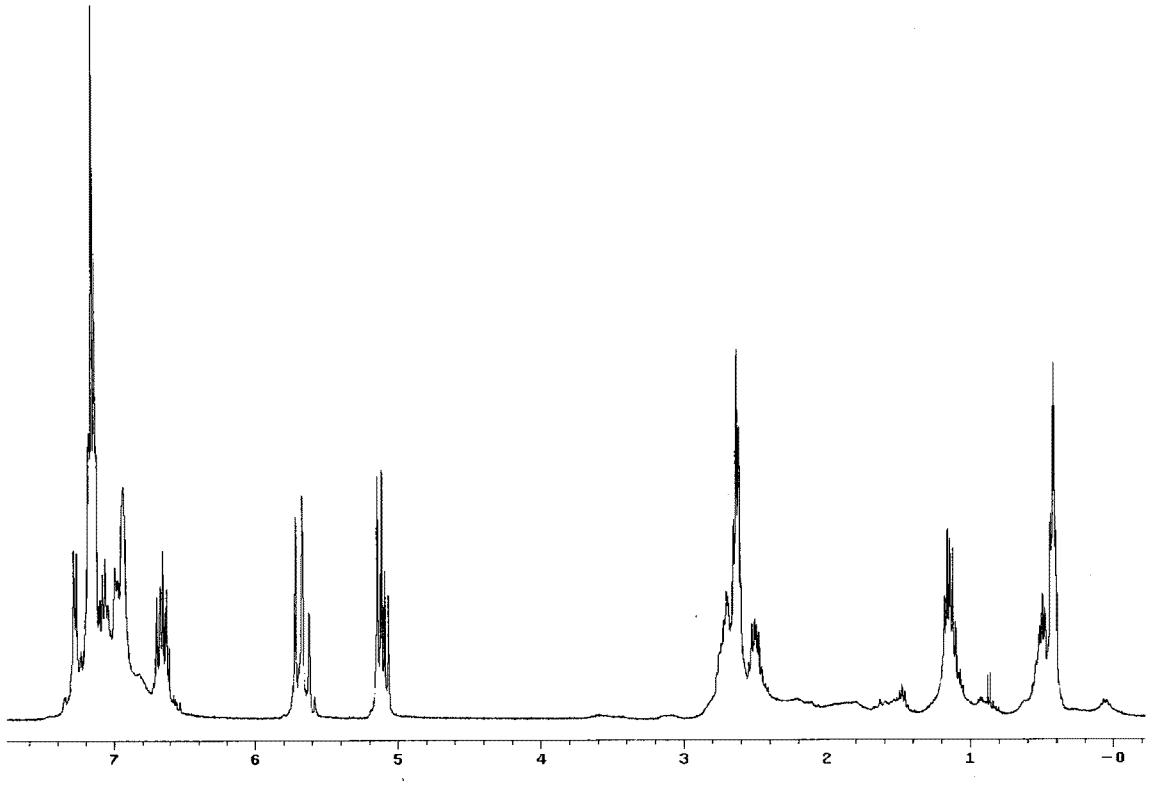


[청구항 23] 제18항에 있어서,
상기 폴리스티렌 블록을 형성하는 단계에서 아연 원자와 투입되는 스티렌 단량체의 몰비([Styrene]/[Zn])는 250 내지 1000인

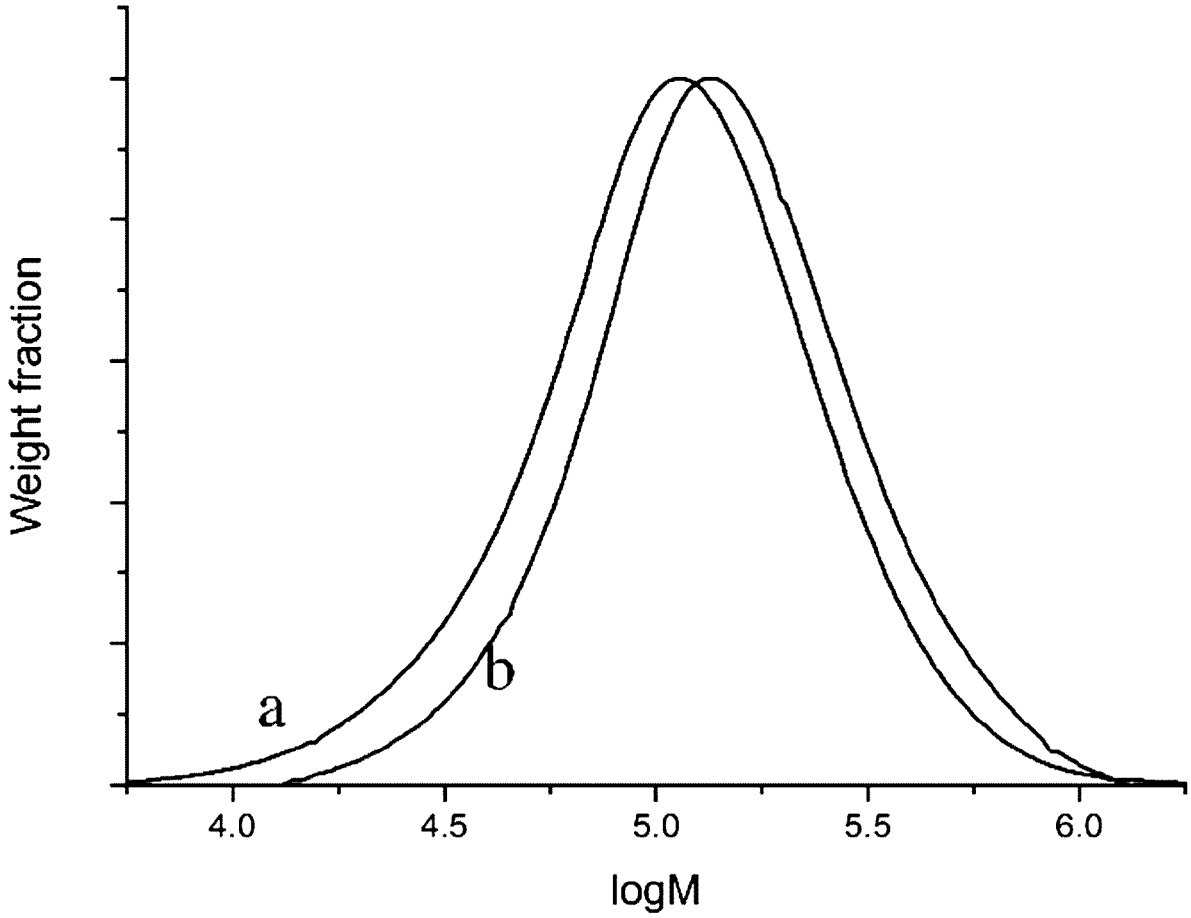
폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법.

[청구항 24] 제18항에 있어서,
상기 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체는 아연 원자 당 생성된 폴리스티렌 고분자 사슬 수([PS-chains]/[Zn])가 2.0 내지 3.0인 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체 제조 방법.

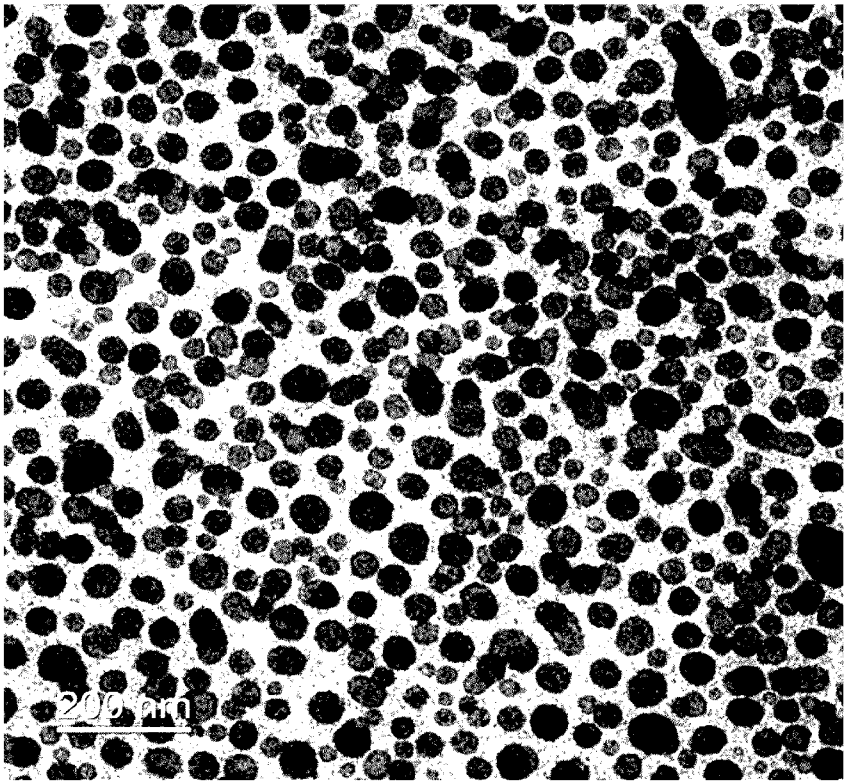
[도1]



[도2]

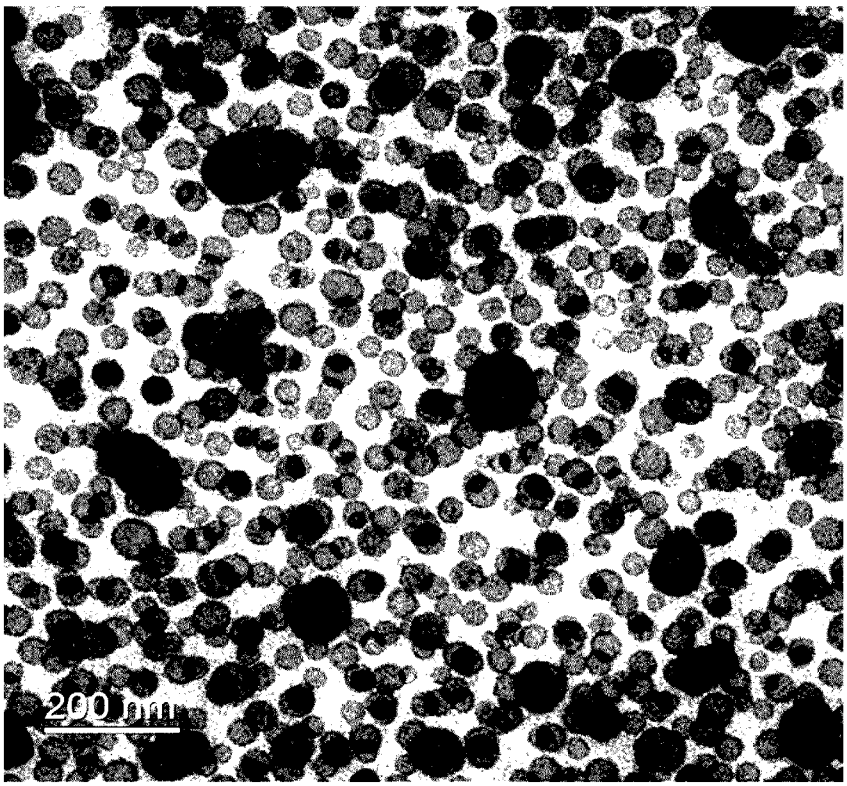


[도3]



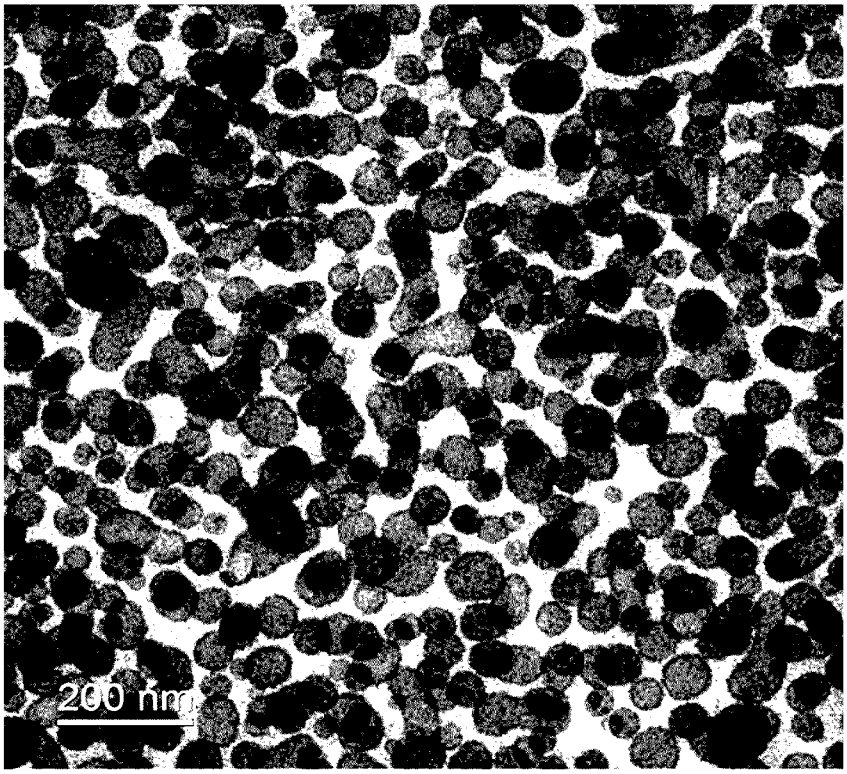
a

[도4]



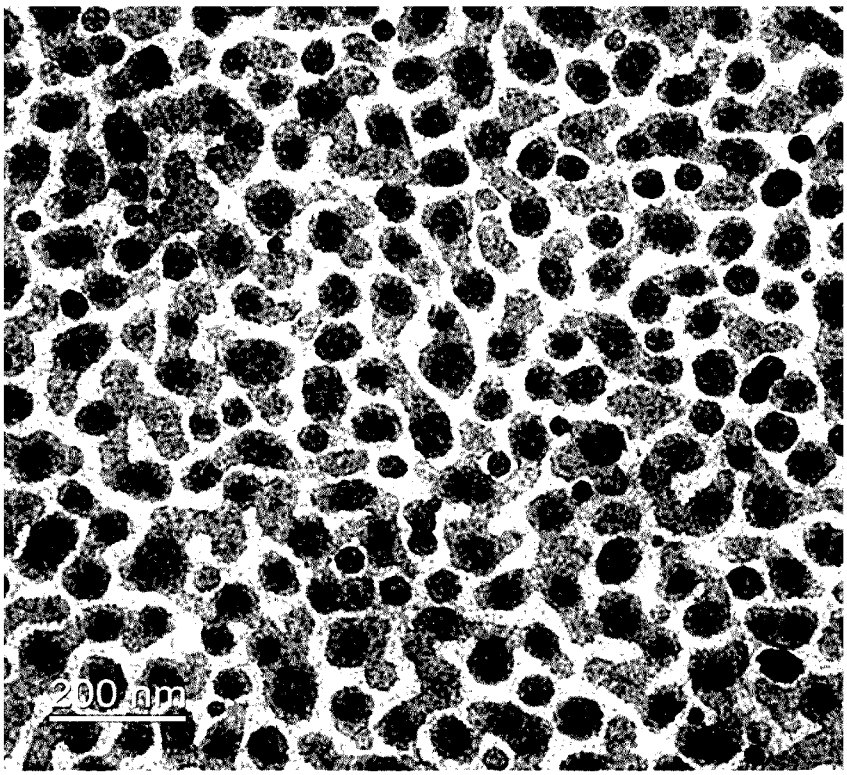
b

[도5]



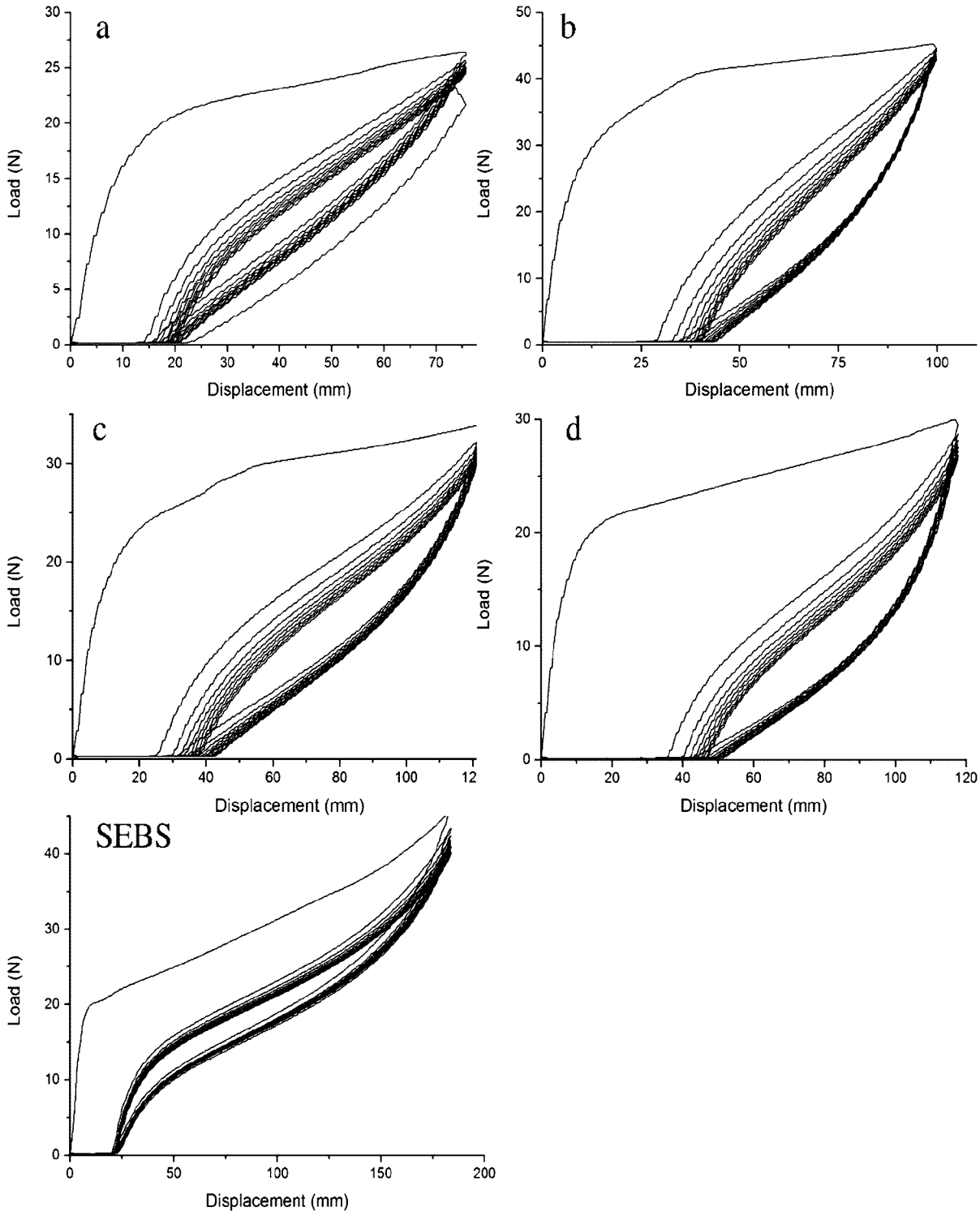
c

[도6]

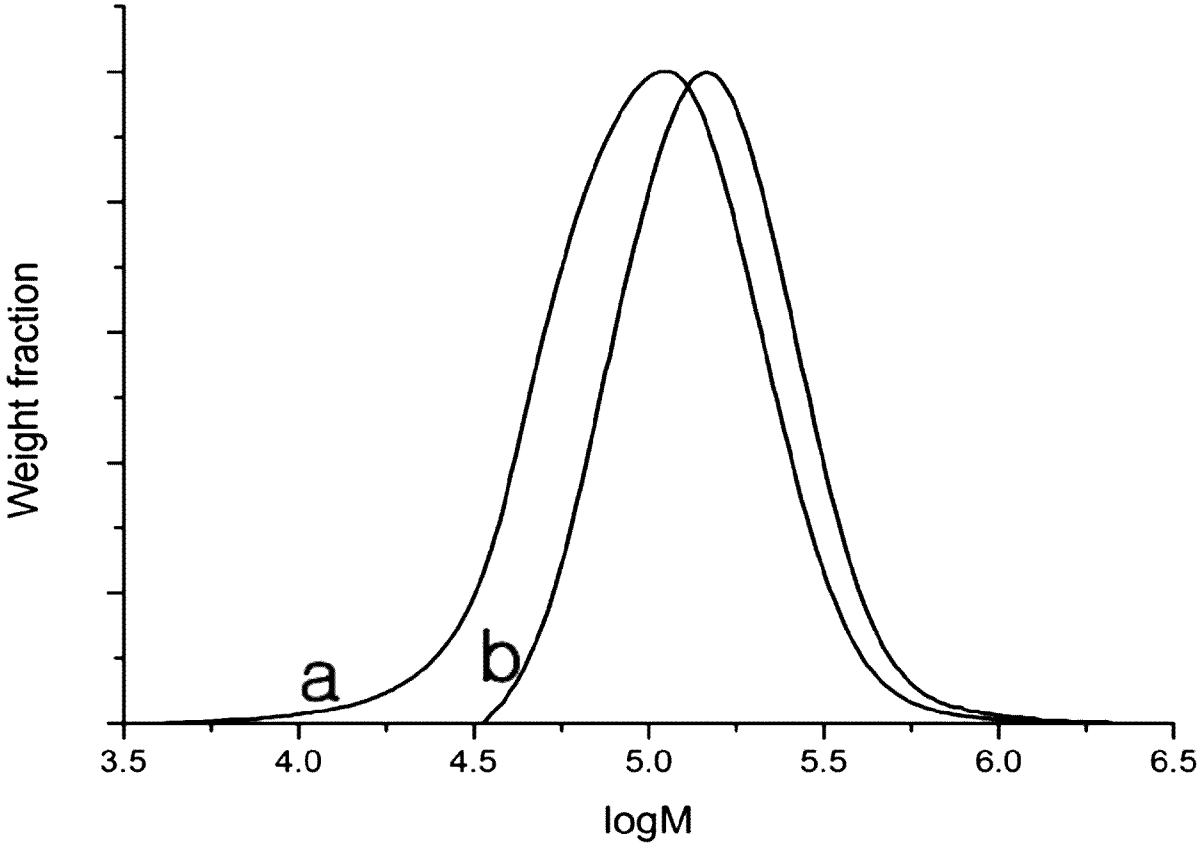


d

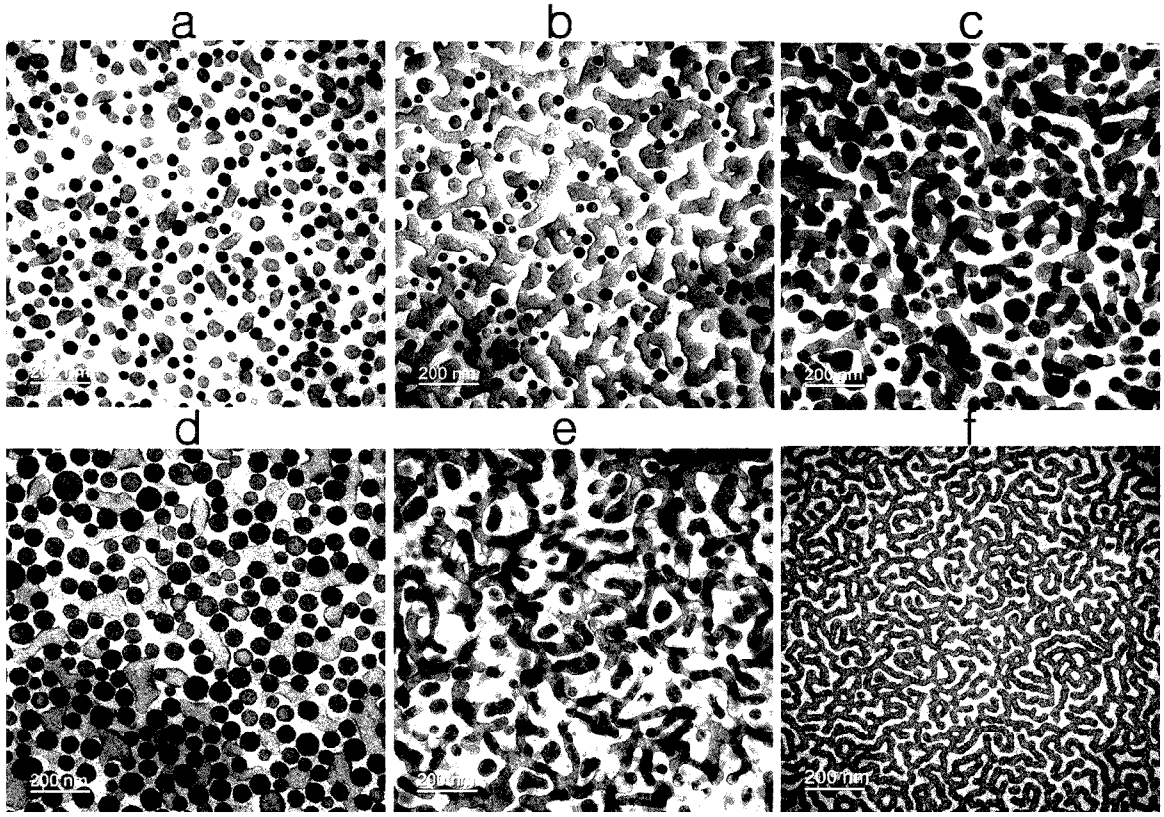
[도7]


a
Load (N)
Displacement (mm)
b
Load (N)
Displacement (mm)
c
Load (N)
Displacement (mm)
d
Load (N)
Displacement (mm)
SEBS
Load (N)
Displacement (mm)

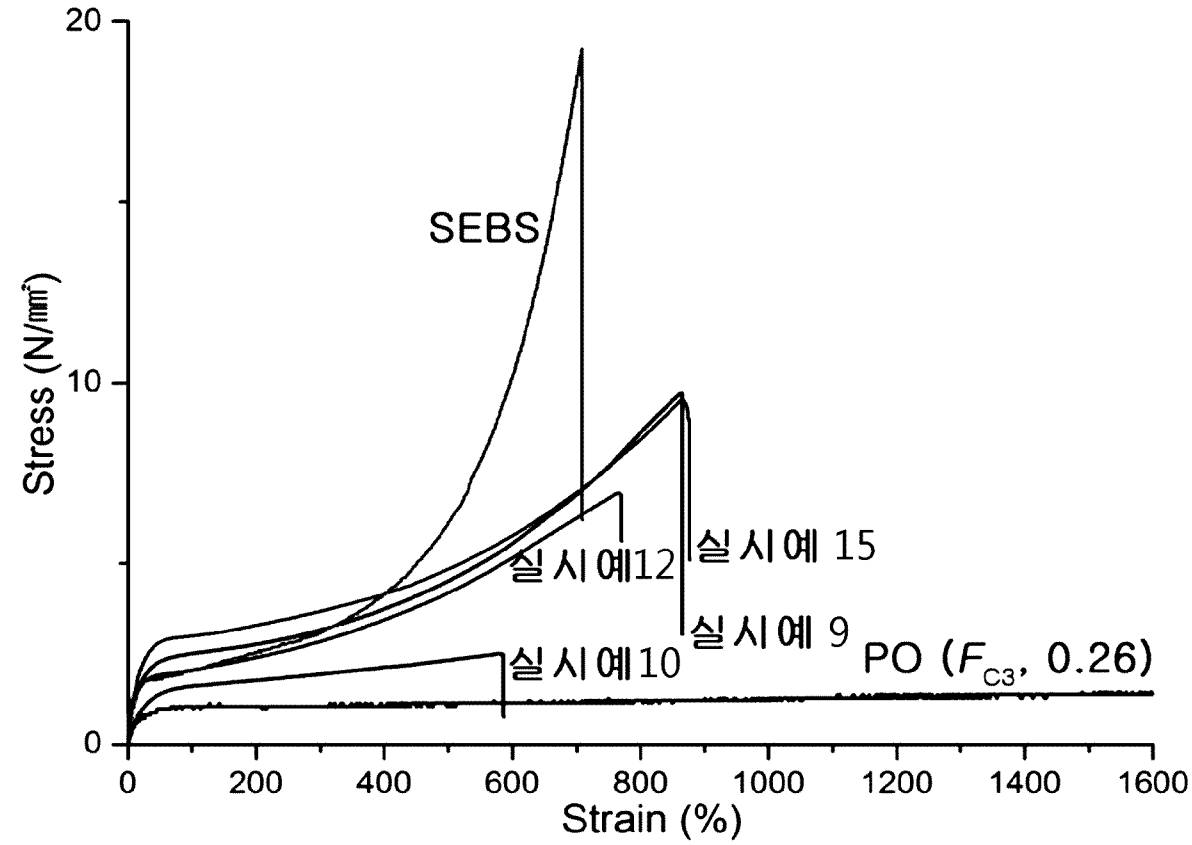
[도8]


Weight fraction
a
b
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
logM

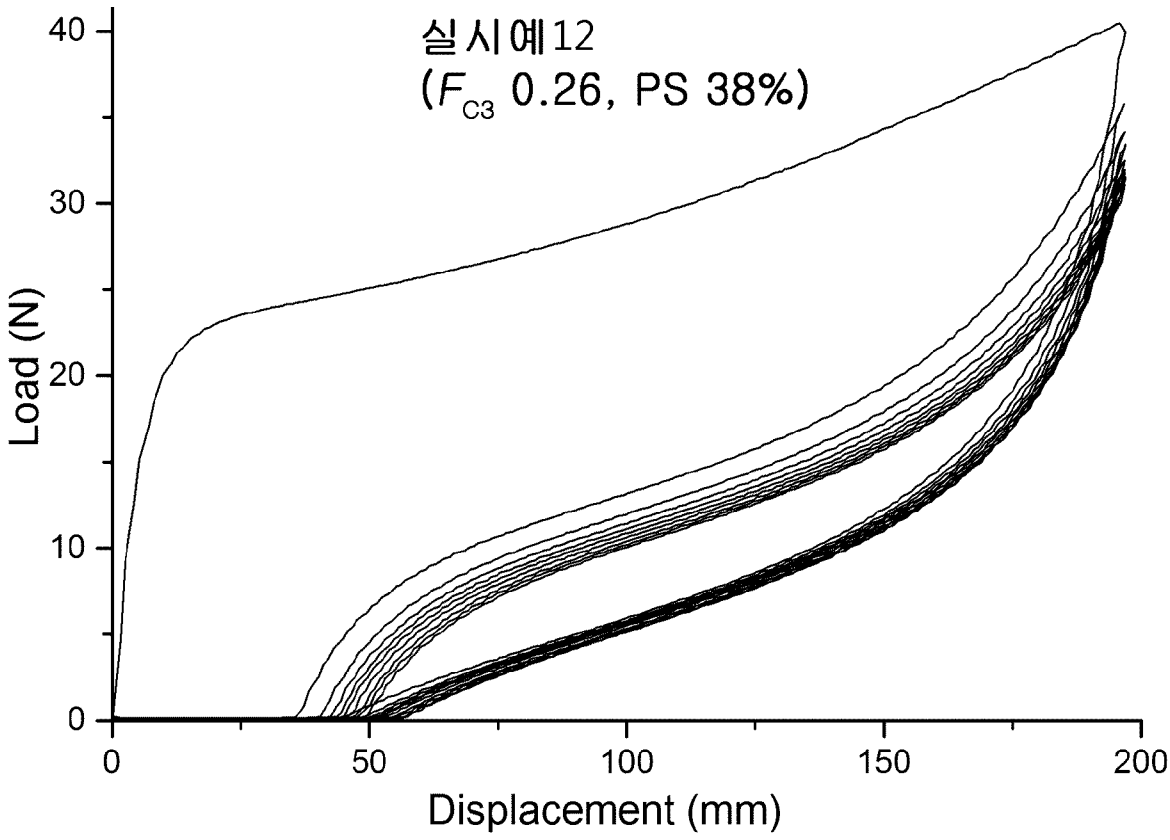
[도9]


a
b
c
d
e
f
200 nm
200 nm
200 nm
200 nm
200 nm
200 nm

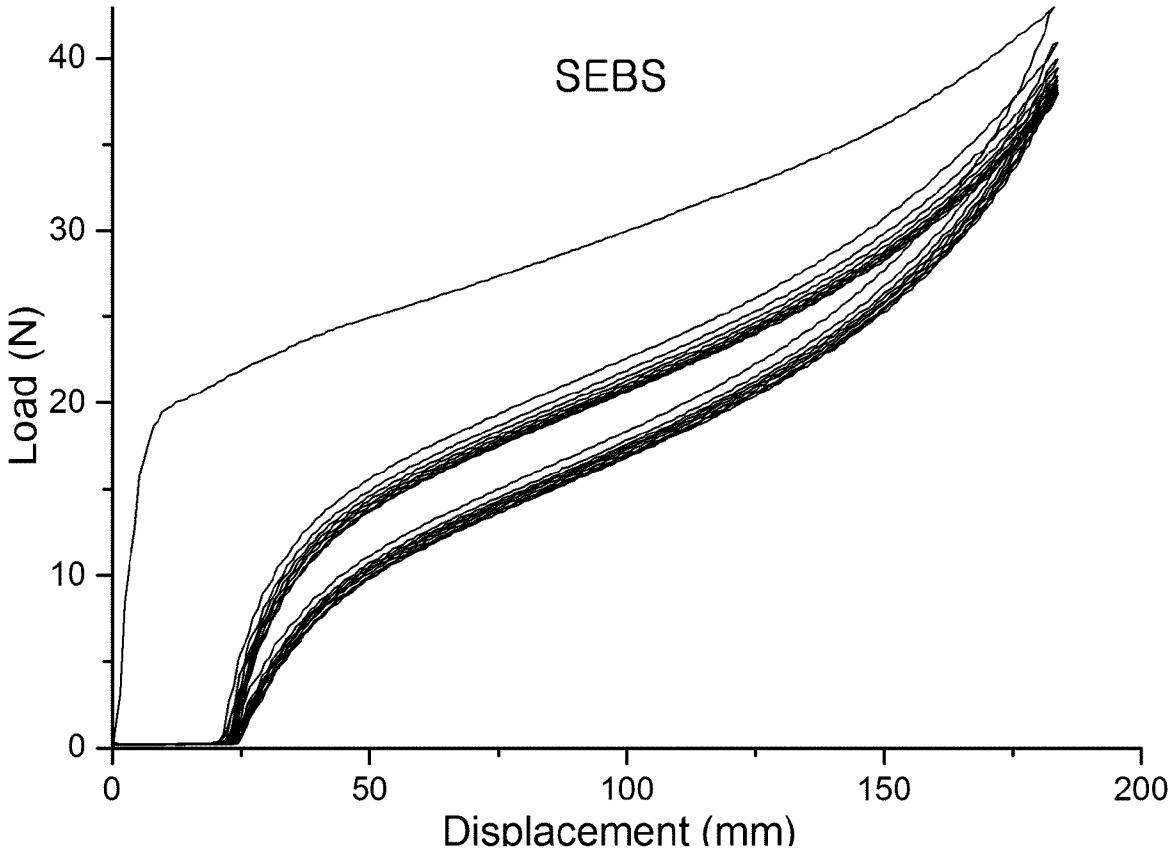
[도10]


Stress (N/mm²)
Strain (%)
SEBS
실시예12
실시예 15
실시예 9
실시예10
PO (F_{C3}, 0.26)

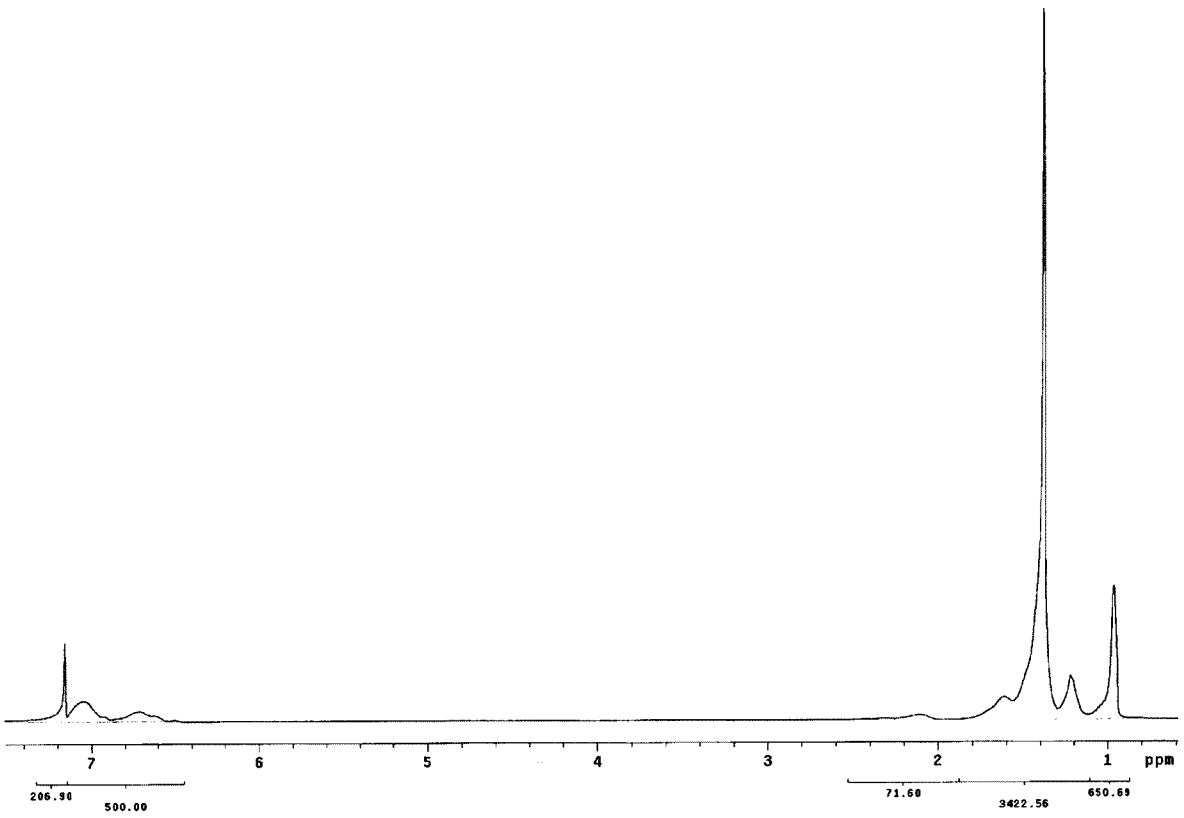
[도11]


실시예12
(F_{C3} 0.26, PS 38%)
Load (N)
Displacement (mm)

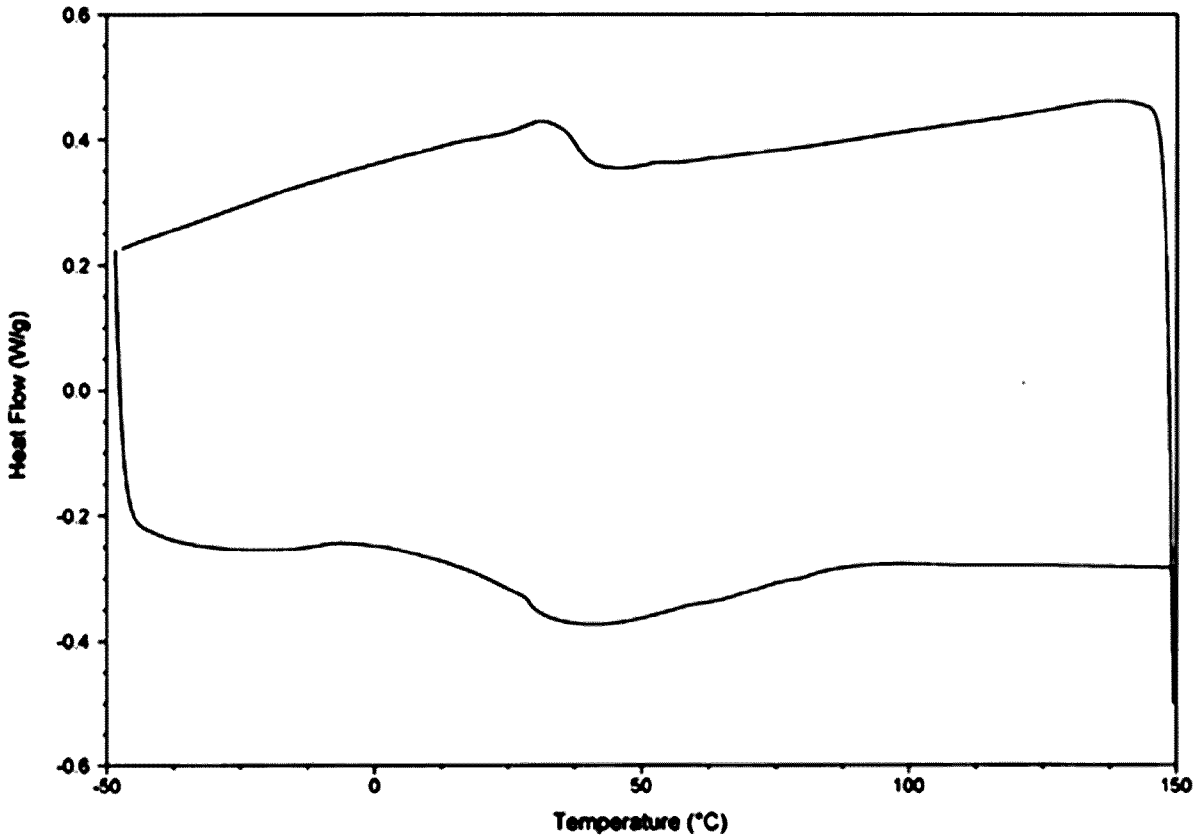
[도12]


SEBS
Load (N)
Displacement (mm)
0
10
20
30
40
0
50
100
150
200

[도13]


7
6
5
4
3
2
1
ppm
206.90
500.00
71.60
3422.56
650.69

[도14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/001974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 297/02(2006.01)i, C08F 4/44(2006.01)i, C08F 297/06(2006.01)i, C07F 3/06(2006.01)i, C08K 5/053(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)i, C08L 53/00(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 297/02; C08F 297/04; C07F 17/00; C08F 212/08; C07F 3/06; C08F 4/44; C08F 297/06; C08K 5/053; C08L 23/00; C08L 53/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyolefine, polystyrene, multiple block, triple block copolymer, zinc, one-pot

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1732418 B1 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 24 May 2017 See abstract; claims 1 and 5.	1-6
A		7-24
X	WANG, Z. et al., Polystyrene-Block-Poly(ethylene-ran-butylene)-Block -Polystyrene Triblock Copolymer Separators for a Vanadium-Cerium Redox Flow Battery, Journal of The Electrochemical Society, 23 February 2017, vol. 164, no. 4, pages F372-F378 See abstract; and F375, figure 1.	15-17
A		1-14,18-24
A	KR 10-2016-0098968 A (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 19 August 2016 See abstract; claim 1.	1-24
A	JEON, J. Y. et al., Synthesis of Polyolefin-block-polystyrene through Sequential Coordination and Anionic Polymerizations, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 27 June 2016, vol. 54, no. 19, pages 3110-3118 See the entire document.	1-24

☒ 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	Date of mailing of the international search report
19 JULY 2018 (19.07.2018)	**20 JULY 2018 (20.07.2018)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/001974

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIM, D. H. et al., Preparation of Polystyrene-polyolefin Multiblock Copolymers by Sequential Coordination and Anionic Polymerization., RSC Advances, 18 January 2017, vol. 7, no. 10, pages 5948-5956 See the entire document.	1-24
A	NATORI, I. et al., Living Anionic Polymerization of 1,3-cyclohexadiene with the N-butyllithium/N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine System., Copolymerization and Block Copolymerization with Styrene, Butadiene, and Isoprene, Macromolecules, 31 January 1998, vol. 31, no. 4, pages 982-987 See the entire document.	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/001974

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 14 pertain to a polyolefin-polystyrene-based multiblock copolymer containing a repeating unit represented by chemical formula 1, and to an organic zinc compound used for preparing the copolymer,
Claims 15 to 24 pertain to a polystyrene-polyolefin-polystyrene triblock copolymer containing a repeating unit represented by chemical formula 7.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☒ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/001974

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1732418 B1	24/05/2017	NONE	
KR 10-2016-0098968 A	19/08/2016	CN 107406474 A	28/11/2017
		EP 3257880 A1	20/12/2017
		JP 2018-505945 A	01/03/2018
		KR 10-1657925 B1	20/09/2016
		US 2018-0022852 A1	25/01/2018
		WO 2016-129818 A1	18/08/2016

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/001974

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 297/02(2006.01)i, C08F 4/44(2006.01)i, C08F 297/06(2006.01)i, C07F 3/06(2006.01)i, C08K 5/053(2006.01)i, C08L 23/00(2006.01)i, C08L 53/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08F 297/02; C08F 297/04; C07F 17/00; C08F 212/08; C07F 3/06; C08F 4/44; C08F 297/06; C08K 5/053; C08L 23/00; C08L 53/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리올레핀, 폴리스티렌, 다중블록, 삼중블록 공중합체, 아연, 원폿

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1732418 B1 (아주대학교 산학협력단) 2017.05.24 요약; 청구항 1 및 5 참조.	1-6
A		7-24
X	WANG, Z. 등, Polystyrene-Block-Poly(ethylene-ran-butylene)-Block-Polystyrene Triblock Copolymer Separators for a Vanadium-Cerium Redox Flow Battery, Journal of The Electrochemical Society, 2017.02.23, 164권, 4호, 페이지 F372-F378 초록; 및 F375, 도면 1 참조.	15-17
A		1-14,18-24
A	KR 10-2016-0098968 A (아주대학교산학협력단) 2016.08.19 요약; 청구항 1 참조.	1-24
A	JEON, J. Y. 등, Synthesis of polyolefin-block-polystyrene through sequential coordination and anionic polymerizations, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2016.06.27, 54권, 19호, 페이지 3110-3118 전체 문헌 참조.	1-24

☒ 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	국제조사보고서 발송일
2018년 07월 19일 (19.07.2018)	2018년 07월 20일 (20.07.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2018/001974

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KIM, D. H. 등, Preparation of polystyrene-polyolefin multiblock copolymers by sequential coordination and anionic polymerization. RSC Advances, 2017.01.18, 7권, 10호, 페이지 5948-5956 전체 문헌 참조.	1-24
A	NATORI, I. 등, Living anionic polymerization of 1, 3-cyclohexadiene with the n-butyllithium/N, N, N`, N'-tetramethylethylenediamine system. Copolymerization and block copolymerization with styrene, butadiene, and isoprene, Macromolecules, 1998.01.31, 31권, 4호, 페이지 982-987 전체 문헌 참조.	1-24

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2018/001974

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

청구항 1-14는 화학식 1의 반복단위를 포함하는 폴리올레핀-폴리스티렌계 다중블록 공중합체와 이 공중합체의 제조에 사용되는 유기 아연화합물에 관한 것이고,
청구항 15-24는 화학식 7의 반복단위를 포함하는 폴리스티렌-폴리올레핀-폴리스티렌 삼중블록 공중합체에 관한 것입니다.

1. ☒ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

☒ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/001974

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1732418 B1	2017/05/24	없음	
KR 10-2016-0098968 A	2016/08/19	CN 107406474 A	2017/11/28
		EP 3257880 A1	2017/12/20
		JP 2018-505945 A	2018/03/01
		KR 10-1657925 B1	2016/09/20
		US 2018-0022852 A1	2018/01/25
		WO 2016-129818 A1	2016/08/18