



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2016-0061143

(43) 공개일자

2016년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 2/04 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01) C08F 4/619 (2006.01)

C08F 4/70 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-0163690

(22) 출원일자

2014년11월21일

심사청구일자

없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

박하나

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

도상록

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **올레핀 공중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 올레핀 공중합체**

(57) 요약

본 발명은 공중합체 내에 극성 올레핀 단위의 비율을 조절할 수 있는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 비극성 올레핀과 극성 올레핀의 공중합체에 관한 것이다.

(72) 발명자

김석환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

박종우

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

이시정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 반응기에 용매 및 극성 올레핀계 모노머를 투입하고 혼합하면서 반응기 내부 온도를 85℃ 내지 95℃로 상온 시키는 단계; 및
- 2) 상기의 온도로 조절된 후 상기 반응기에 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머를 투입하고 중합시키는 단계를 포함하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

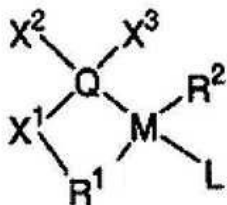
상기 유기금속복합체는 비극성 올레핀계 모노머 중량 기준으로 10,000 ppm 내지 50,000 ppm으로 투입하는 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유기금속복합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X^1 , X^2 및 X^3 는 서로 독립적으로 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 이들의 유도체 중에서 선택된 것이고,

R^1 은 $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{AsO}_3^-$ 및 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}^-$ 중에서 선택된 것이고,

R^2 는 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,

Q는 인 또는 비소이고,

M은 Pd 또는 Ni이며,

L은 피리딘, 피리딘의 유도체, 디메틸술폭사이드 또는 트리페닐포스핀 옥사이드이다.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 X^1 , X^2 및 X^3 는 서로 독립적으로 방향족 탄화수소 및 이의 유도체 중에서 선택된 것이고,

Q는 인이고,

M은 Pd이며,

L은 피리딘, 디메틸술폭사이드 또는 트리페닐포스핀 옥사이드인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 X^1 은 벤젠이고,

X^2 및 X^3 는 동시에 메톡시페닐이고,

R^1 은 $-SO_3^-$ 이고,

R^2 는 메틸이고,

Q는 인이며,

M은 Pd인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 X^1 및 X^2 는 서로 동시에 방향족 탄화수소이고,

상기 X^3 는 탄화수소이고,

Q는 인이고,

M은 Pd이며,

L은 피리딘의 유도체인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 X^1 및 X^2 는 동시에 벤젠이고,

상기 X^3 는 $-C(CH_3)_3$ 이고,

R^1 은 $-SO_3^-$ 이고,

R^2 는 메틸이고,

Q는 인이며,

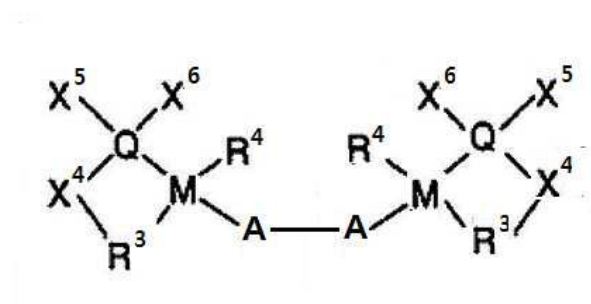
M은 Pd인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 유기금속복합체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X^4 , X^5 및 X^6 은 서로 독립적으로 방향족 탄화수소 및 이의 유도체 중에 선택된 것이고,

R^3 은 $-SO_3^-$, $-PO_3^-$, $-AsO_3^-$ 및 $-C(CF_3)_2O^-$ 중에 선택된 것이고,

R^4 는 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,

Q는 인 또는 비스이고,

M은 Pd 또는 Ni이며,

A는 $-NH(CH_3)_2CH_2$ 이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 X^4 은 벤젠이고,

X^5 및 X^6 은 동시에 메톡시페닐이고,

R^1 은 $-SO_3^-$ 이고,

R^2 는 메틸이고,

Q는 인이며,

M은 Pd인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 단계 2)에서 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머는 순차적으로 투입하는 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 단계 2)에서 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머는 상기 유기금속복합체를 먼저 투입한 후 비극성 올레핀계 모노머를 연속적으로 투입하는 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 비극성 올레핀계 모노머는 에틸렌, 프로펜, 이소프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 이소프렌, 스티렌, α -메틸스티렌, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로헥사디엔, 노르보르넨, 노르보르나디엔, 사이클로옥타디엔, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 아세틸렌, 디아세틸렌, 알킬닐벤젠, 디알킬닐벤젠 및 이들 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 극성 올레핀계 모노머는 아크릴레이트 화합물, 비닐 에테르 화합물, 비닐 케톤 화합물 및 α -올레핀 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 아크릴레이트 화합물은 C_{1-22} 선형 또는 분지형 알킬 아크릴레이트, 보닐 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 아크릴산, 스티렌, 치환된 스티렌, 부타디엔, 플루오로알킬 아크릴레이트, 플루오로알킬프로필 아크릴레이트, ω -H-퍼플루오로알칸디올 디아크릴레이트 및 β -치환된 플루오로 알킬아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 비닐 에테르 화합물은 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 이소프로필비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 스테아릴 비닐 에테르, 3-(에테닐 옥시)-1-프로판올, 1,4-부탄디올 모노비닐 에테르, 2-메톡시에틸 비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 비닐 에테르, 2-(하이드록시메톡시)에틸 비닐 에테르, 3,6,9,12,15-펜타옥시헵타디크-1-엔, 옥타데카노 산 4-(에테닐옥시)부틸 에스테르, 트리플루오로에틸 비닐 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르, 2-[(에테닐옥시)메톡시]-2-메틸-트리아시클로[3,3,1,13,7]데칸, 2-메틸-4-(비닐옥시메틸)-1,3-디옥솔란, 2-(비닐옥시)테트라하이드로피란, 2-모폴리노에틸 비닐 에테르, 5-(에테닐옥시)-1,3-벤젠디올, 4-(에테닐옥시)-1,2-벤젠디카보니트릴, 4-(에테닐옥시)-벤젠설포아미드, 2-(에테닐옥시)-벤젠설포아미드, 2-(에테닐옥시)-벤젠메탄올, 4(에테닐옥시)-피리딘, p-큐메닐 비닐 에테르, 페닐 비닐 에테르, 디에닐-인산화아미드 산 디비닐 에스테르, 2,5-비스[[4-(에테닐옥시)부틸]아미노]-2,5-사이클로헥사디엔-1,4-디올 및 9-[2-[2-(에테닐옥시)메톡시]에틸]-9H-카바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

상기 비닐 케톤 화합물은 1-펜탄테크엔-3-온, 1-헵텐-3-온, 1-데크엔-3-온, 3-부텐-2-온, 1-나노테크-3-온, 1-옥텐-3-온, 1-헵텐-3-온, 1-헥센-3-온, 1-펜텐-3-온 및 1-페닐-2-프로펜-1-온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 17

청구항 13에 있어서,

상기 α -올레핀 화합물은 ω -카르복시- α -올레핀 및 3,3,4,4,5,5,5-헵타플루오로-1-펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 중합은 자유 라디칼 억제제의 존재 하에 수행하는 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 자유 라디칼 억제제는 비스(2,6-*t*-부틸)-4-메틸페놀, 4-메톡시메틸-2,6-디-*t*-부틸페놀, 2,6-디-*t*-부틸-4-하이드록시메틸페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤질)-벤젠, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-*t*-부틸페놀), 2,4-*t*-부틸페놀, 3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤조네이트, 2,2-비스(4-하이드록시페닐프로판(비스페놀 A), 4,4'-디하이드록시비페닐, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트), 옥타데실 3-(3,5-비스(*t*-부틸)-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤질디메틸아민, 2,6,6-트리옥시-1-포스파바이사이클로(2,2,2)-옥트-4-일메틸 3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시하이드로시나메이트 및 N,N'-헥사메틸렌비스-3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시하이드로시나메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 20

청구항 1에 있어서,

상기 제조방법은 중합 완료 후에 여과 및 건조 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.

청구항 21

청구항 1의 제조방법에 의하여 제조된 비극성 올레핀과 극성 올레핀의 공중합체.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 공중합체는 극성 올레핀 단위를 2 mol% 내지 29 mol%로 함유하는 것을 특징으로 하는 비극성 올레핀 및 극성 올레핀의 공중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합체 내에 극성 올레핀 단위의 비율을 조절할 수 있는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 비극성 올레핀과 극성 올레핀의 공중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 극성 단위를 비극성 올레핀 사슬에 도입함으로써 경도, 접착성, 배리어 특성 및 표면 착색성뿐 아니라 유동성 또는 다른 중합체와의 혼화성에 관한 중합체의 특성을 크게 개질시킬 수 있으면서, 동시에 폴리올레핀과 관련된 기계적 특성을 유지할 수 있다. 반대로, 비극성 단위를 극성 올레핀 사슬에 도입함으로써 이들의 기계적 특성, 이들의 유연성 및 화학 제품에 대한 내성을 향상시킬 수 있다. 이에, 비극성 및 극성 올레핀의 공중합에 대한 관심이 매우 높아지고 있다.

[0003] 비극성 및 극성 올레핀의 공중합은 비극성 올레핀계 모노머 및 극성 올레핀계 모노머의 반응성 차이에 의해 제한된다. 비극성 올레핀계 모노머는 일반적으로 촉매적 중합에 의해 중합 반응이 일어나는 반면에 극성 올레핀은 라디칼 중합에 의해 중합 반응이 일어난다. 따라서, 비극성 올레핀계 모노머와 극성 올레핀계 모노머를 공중합하여 용이한 [비극성 올레핀]-co-[극성 올레핀] 중합체를 형성하기 위해서는 촉매적 중합 또는 라디칼 중합의 적절한 방법이 요구된다.

[0004] 구체적으로, 상기 비극성 올레핀 및 극성 올레핀 공중합체를 제조하기 위해서 대표적으로 촉매적 중합 및 라디칼 중합이 사용되고 있다.

[0005] 촉매적 중합의 일례로는 IV족에 속하는 금속(Ti, Zr, Hf 등)의 유기금속 촉매, X족에 속하는 금속(Ni, Pd 등)의 유기금속 촉매 등을 사용한 촉매적 중합이 알려진바 있다.

[0006] 상기 IV족에 속하는 금속의 유기금속 촉매는 매우 친산소성이어서 극성 올레핀계 모노머에 의해 빠르게 독성화된다. 이에, 상기 촉매를 사용할 경우에는 극성 관능기를 화학적으로 보호하는데 도움을 주는 조촉매(알킬알루미늄 유형)를 필수적으로 필요로하는 단점이 있다.

[0007] 이와 반대로, 비교적 친산소성이 낮은 상기 X족에 속하는 금속 기재의 유기금속 촉매는 조촉매 없이 사용할 수는 있으나, 관능화된 노르보르넨 또는 아크릴레이트와 같은 제한된 수의 극성 올레핀계 단량체만을 공중합시킬 수 있다고 알려져 있다.

[0008] 또한, 라디칼 중합은 일례로 에틸렌과 비닐 아세테이트의 공중합체 제조에 주로 사용되고 있다. 그러나, 상기 라디칼 중합을 이용한 방법은 중합체의 제어된 미세 구조를 수득할 수 없고, 라디칼 중합에 의해 수득되는 중합체에서 공단량체는 중합체 사슬에 랜덤하게 분포되고 분지를 갖는 구조를 형성하며, 고온(약 350℃) 및 고압(약 3000 bar)의 중합조건을 필요로 할 뿐 아니라 생성된 공중합체 내에서 극성 올레핀 사슬 중 비극성 올레핀의 단리된 단위만이 관찰되는 등 용이한 공중합체 형성이 이뤄지지 않는 문제가 있다.

[0009] 따라서, 중합 단위로서 비극성 올레핀 및 극성 올레핀 둘 모두를 포함하는 선형 공중합체를 생산하기 위하여 비극성 올레핀과 극성 올레핀의 중합을 촉매할 수 있는 촉매가 요구되고 있으며, 이와 동시에 제조된 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체 내에 극성 올레핀 단위의 비율을 조절할 수 있는 방법이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR 10-0992114 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기의 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 공중합체 내에 극성 올레핀 단위의 비율을 조절할 수 있는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기의 제조방법을 통하여 제조된 비극성 올레핀과 극성 올레핀의 공중합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 반응기에 용매 및 극성 올레핀계 모노머를 투입하고 혼합하면서 반응기 내부 온도를 85℃ 내지 95℃로 상온시키는 단계(단계 1); 및 상기의 온도로 조절된 후 상기 반응기에 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머를 투입하고 중합시키는 단계(단계 2)를 포함하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 상기의 제조방법을 통하여 제조된 비극성 올레핀과 극성 올레핀의 공중합체를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 제조방법은 생성된 공중합체 내에 극성 올레핀 단위의 비율을 증가시킬 수 있으며, 중합에 사용되는 비극성 올레핀계 모노머 및 극성 올레핀계 모노머의 사용량의 비율을 조절함으로써 형성되는 공중합체 내에 극성 올레핀 단위 비율을 조절할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0017] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0018] 본 발명은 공중합체 내에 극성 올레핀 단위의 함유 비율을 조절할 수 있는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법은 반응기에 용매 및 극성 올레핀계 모노머를 투입하고 혼합하면서 반응기 내부 온도를 85℃ 내지 95℃로 상온시키는 단계(단계 1); 및 상기의 온도로 조절된 후 상기 반응기에 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머를 투입하고 중합시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 단계 1은 용매에 극성 올레핀계 모노머를 균일하게 분산되게 하기 위하여 반응기에 용매 및 극성 올레핀계

모노머를 투입하고 혼합하는 단계이다. 상기 혼합은 교반기를 통하여 교반하여 수행하는 것일 수 있으며, 상기 혼합은 반응기 내부온도를 85℃ 내지 95℃의 온도범위로 상승시키면서 수행하는 것일 수 있다.

- [0021] 이때, 상기 반응기 내부 온도는 상기 반응기에 직접적으로 열을 가하는 방법을 통하여 상승시키거나 간접적으로 열을 가하는 방법을 통하여 상승시킬 수 있다. 구체적으로는 간접적으로 열을 가하는 방법을 통하여 반응기 내부 온도를 상승시킬 수 있다. 상기 간접적으로 열을 가하는 방법은 예컨대, 상기 반응기를 85℃ 내지 95℃의 온도로 맞춰진 오일배스(oil bath)에 넣어서 수행하는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 용매는 특별히 한정되지 않고 당업계에 공지된 통상적인 유기용매를 사용할 수 있으며, 예컨대 톨루엔을 사용할 수 있다.
- [0023] 본 발명에서 "극성 올레핀계 모노머"는 상기 유기금속복합체 존재 하에 중합될 수 있는, 탄소 또는 수소 이외의 적어도 하나의 원자를 포함한 에틸렌 불포화성 모노머를 나타낸 것이며, 상기 에틸렌 불포화성 모노머는 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 가진 분자를 의미하는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 상기 극성 올레핀계 모노머는 아크릴레이트 화합물, 비닐 에테르 화합물, 비닐 케톤 화합물 및 α -올레핀 화합물 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 을 특징으로 하는 비극성 올레핀과 극성 올레핀 공중합체의 제조방법.
- [0025] 구체적으로, 상기 아크릴레이트 화합물은 C_{1-22} 선형 또는 분지형 알킬 아크릴레이트, 보닐 아크릴레이트, 이소보닐 아크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 아크릴산, 스티렌, 치환된 스티렌, 부타디엔, 플루오로알킬 아크릴레이트, 플루오로알킬프로필 아크릴레이트, ω -H-퍼플루오로알칸디올 디아크릴레이트 및 β -치환된 플루오로 알킬아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0026] 상기 비닐 에테르 화합물은 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 이소프로필비닐 에테르, n-부틸 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 스테아릴 비닐 에테르, 3-(에테닐 옥시)-1-프로판올, 1,4-부탄디올 모노비닐 에테르, 2-메톡시에틸 비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 비닐 에테르, 2-(하이드록시메톡시)에틸 비닐 에테르, 3,6,9,12,15-펜타옥시헵타디크-1-엔, 옥타데카노 산 4-(에테닐옥시)부틸 에스테르, 트리플루오로에틸 비닐 에테르, 사이클로헥실 비닐 에테르, 2-[(에테닐옥시)메톡시]-2-메틸-트리아시클로[3,3,1,13,7]데칸, 2-메틸4-(비닐옥시메틸)-1,3-디옥솔란, 2-(비닐옥시)테트라하이드로피란, 2-모폴리노에틸 비닐 에테르, 5-(에테닐옥시)-1,3-벤젠디올, 4-(에테닐옥시)-1,2-벤젠디카보니트릴, 4-(에테닐옥시)-벤젠설포아미드, 2-(에테닐옥시)-벤젠설포아미드, 2-(에테닐옥시)-벤젠메탄올, 4(에테닐옥시)-피리딘, p-큐메닐 비닐 에테르, 페닐 비닐 에테르, 디에닐-인산화아미드 산 디비닐 에스테르, 2,5-비스[[4-(에테닐옥시)부틸]아미노]-2,5-사이클로헥사디엔-1,4-디올 및 9-[2-[2-(에테닐옥시)에톡시]에틸]-9H-카바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0027] 상기 비닐 케톤 화합물은 1-헵탄데크엔-3-온, 1-헵텐-3-온, 1-데크엔-3-온, 3-부텐-2-온, 1-나노데크-3-온, 1-옥텐-3-온, 1-헵텐-3-온, 1-헥센-3-온, 1-헵텐-3-온 및 1-페닐-2-프로펜-1-온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0028] 상기 α -올레핀 화합물은 ω -카르복시- α -올레핀 및 3,3,4,4,5,5-헵타플루오로-1-헵텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 상기 극성 올레핀계 모노머는 전술한 것의 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 특히 구체적으로는 메틸 아크릴레이트일 수 있다.
- [0030] 상기 단계 2는 극성 올레핀계 모노머와 비극성 올레핀계 모노머를 공중합시켜 비극성 올레핀 및 극성 올레핀의 공중합체를 형성하기 위하여 상기 극성 올레핀계 모노머가 분산되어 있는 반응기에 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머를 투입하는 단계이다. 이때, 상기 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머는 전술한 바와 같이 상기 반응기 내부 온도가 85℃ 내지 95℃로 조절된 시점에 투입하는 것일 수 있다.
- [0031] 상기 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머는 순차적으로 반응기로 투입될 수 있다. 여기에서, "순차적"은

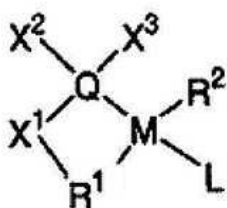
상기 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머를 동시에 투입하지 않고 둘 중 하나를 먼저 투입한 후 하나의 투입이 완료된 후 다른 하나를 투입하는 것을 의미하는 것일 수 있다. 본 발명에서는 상기 유기금속복합체를 반응기에 투입하고, 그 후 비극성 올레핀계 모노머를 투입하는 것일 수 있다.

[0032] 또한, 상기 유기금속복합체 및 비극성 올레핀계 모노머는 순차적으로 반응기로 투입하되, 유기금속복합체를 투입한 후 비극성 올레핀계 모노머를 일정시간 동안 연속적으로 투입하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 유기금속복합체는 비극성 올레핀계 모노머 및 극성 올레핀계 모노머의 공중합 중 촉매로서 작용하는 촉매 성분일 수 있으며, 상기 유기금속복합체는 후술하는 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다. 또한, 상기 유기금속복합체는 비극성 올레핀계 모노머 중량 기준으로 10,000 ppm 내지 50,000 ppm으로 사용될 수 있다.

[0034] 구체적으로, 상기 유기금속복합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서, X^1 , X^2 및 X^3 는 서로 독립적으로 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 이들의 유도체 중에서 선택된 것이고, R^1 은 $-SO_3^-$, $-PO_3^-$, $-AsO_3^-$ 및 $-C(CF_3)_2O^-$ 중에서 선택된 것이고, R^2 는 탄소수 1 내지 6의 알킬이고, Q는 인 또는 비소이고, M은 Pd 또는 Ni이며, L은 피리딘, 피리딘의 유도체, 디메틸술폭사이드 또는 트리페닐포스핀 옥사이드이다.

[0038] 본 발명에서 “서로 독립적”은 각각 동일하거나 각각 상이할 수 있음을 의미하는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명에서 “탄화수소(hydrocarbon)”는 탄소와 수소로만 이루어진 화합물을 통칭하는 것일 수 있다.

[0040] 본 발명에서 “방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbon)”는 벤젠고리를 포함하는 탄화수소를 나타내는 것으로, 상기 벤젠고리는 단일결합과 이중결합이 교대로 이루어진 6개의 탄소원자가 상대적으로 배치를 이루고 있는 분자구조를 의미하는 것일 수 있다.

[0041] 본 발명에서 “유도체(derivative)”는 어떤 화합물의 일부를 화학적으로 변화시켜서 얻어지는 유사한 화합물을 의미하는 것으로 예컨대 화합물 중의 수소원자 또는 특정 원자단이 다른 원자 또는 원자단에 의하여 치환된 화합물일 수 있다.

[0042] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 전술한 치환기의 조합으로 형성되는 어떠한 물질도 포함하는 것일 수 있다.

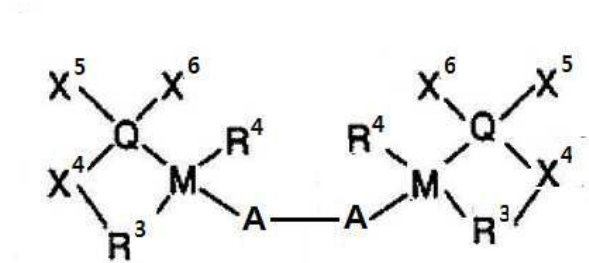
[0043] 구체적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 X^1 , X^2 및 X^3 는 서로 독립적으로 방향족 탄화수소 및 이의 유도체 중에서 선택된 것이고, Q는 인이고, M은 Pd이며, L은 피리딘, 디메틸술폭사이드 또는 트리페닐포스핀 옥사이드인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로는, 상기 X^1 은 벤젠이고, X^2 및 X^3 는 동시에 메톡시페닐이고, R^1 은 $-SO_3^-$ 이고, R^2 는 메틸이고, Q는 인이며, M은 Pd인 것일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 X^1 및 X^2 는 서로 동시에 방향족 탄화수소이고, 상기 X^3 는 탄화수소이고, Q는 인이고, M은 Pd이며, L은 피리딘의 유도체인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 상기 X^1 및 X^2 는 동시에 벤젠이고, 상기 X^3 는 $-C(CH_3)_3$ 이고, R^1 은 $-SO_3^-$ 이고, R^2 는 메틸이고, Q는 인이며, M은 Pd인 것일 수 있다.

여기에서, 상기 피리딘 유도체는 2,6-디메틸피리딘일 수 있다.

[0045] 또한, 상기 유기금속복합체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0046] [화학식 2]



[0047]

[0048] 상기 화학식 2에서, X^4 , X^5 및 X^6 은 서로 독립적으로 방향족 탄화수소 및 이의 유도체 중에 선택된 것이고, R^3 은 $-SO_3^-$, $-PO_3^-$, $-AsO_3^-$ 및 $-C(CF_3)_2O^-$ 중에 선택된 것이고, R^4 는 탄소수 1 내지 6의 알킬이고, Q는 인 또는 비스이고, M은 Pd 또는 Ni이며, A는 $-NH(CH_3)_2CH_2$ 이다.

[0049] 구체적으로는, 상기 X^4 은 벤젠이고, X^5 및 X^6 은 동시에 메톡시페닐이고, R^1 은 $-SO_3^-$ 이고, R^2 는 메틸이고, Q는 인이며, M은 Pd인 것일 수 있다.

[0050] 본 발명에서 "비극성 올레핀계 모노머"는 상기 유기금속복합체 존재 하에 중합될 수 있는 수소와 탄소 원자로 구성된 에틸렌 불포화성 모노머를 나타내는 것으로, 상기 에틸렌 불포화성 모노머는 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 가진 분자를 의미하는 것일 수 있다.

[0051] 본 발명에 따른 상기 비극성 올레핀계 모노머는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 에틸렌, 프로펜, 이소프로펜, 1-부텐, 1-헥센, 부타디엔, 1,5-헥사디엔, 이소프렌, 스티렌, α -메틸스티렌, 사이클로펜텐, 사이클로헥센, 사이클로헥사디엔, 노르보르넨, 노르보르나디엔, 사이클로옥타디엔, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠, 아세틸렌, 디아세틸렌, 알킬닐벤젠, 디알킬닐벤젠 및 이들 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 구체적으로는, 에틸렌일 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 비극성 올레핀계 모노머 및 극성 올레핀계 모노머를 1:1 내지 10:1의 몰비율로 사용할 수 있다. 구체적으로는 1.5:1 내지 7.3:1의 몰비율로 사용하는 것일 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명에 따른 상기 제조방법은 자유 라디칼 억제제의 존재 하에 중합을 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 자유 라디칼 억제제는 상기 극성 올레핀계 모노머의 중량을 기반으로 하여 70,000 ppm 내지 80,000 ppm으로 포함될 수 있다.

[0054] 여기에서, 상기 자유 라디칼 억제제(free radical inhibitor)는 자유 라디칼 스캐빈저(free radical scavenger)일 수 있으며, 산소 존재 시에 자유 라디칼을 억제하는 작용을 하는 것일 수 있다.

[0055] 구체적으로, 상기 자유 라디칼 억제제는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예컨대 비스(2,6-t-부틸)-4-메틸페놀, 4-메톡시메틸-2,6-디-t-부틸페놀, 2,6-디-t-부틸-4-하이드록시메틸페놀, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤질)-벤젠, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-t-부틸페놀), 2,4-t-부틸페놀, 3,5-디-t-부틸-4-하이드록시벤조네이트, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판(비스페놀 A), 4,4'-디하이드록시비페닐, 2,2'-메틸렌비스

(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 1,6-헥산디올 비스-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 옥타데실 3-(3,5-비스(*t*-부틸)-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시벤질디메틸아민, 2,6,6-트리옥시-1-포스파바이사이클로(2,2,2)-옥트-4-일메틸 3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시하이드로시나메이트 및 *N,N'*-헥사메틸렌비스-3,5-디-*t*-부틸-4-하이드록시하이드로시나메이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0056] 또한, 상기 제조방법은 중합 완료 후에 여과 및 건조 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 여과 및 건조는 특별히 한정되지 않고 당업계에 통상적으로 공지된 방법을 통하여 수행할 수 있으며, 예컨대 에탄올과 같은 유기용매로 세척 및 여과하고 진공오븐에서 50℃ 내지 70℃로 12시간 내지 20시간 동안 건조하여 수행할 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 촉매 성분인 유기금속복합체와 비극성 올레핀계 모노머의 투입 시점을 조절함으로써 최종적으로 생성된 비극성 올레핀과 극성 올레핀의 공중합체 내에 극성 올레핀 단위의 비율을 조절할 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명은 상기 제조방법을 통하여 제조된 비극성 올레핀과 극성 올레핀의 공중합체를 제공한다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 비극성 올레핀 및 극성 올레핀의 공중합체는 상기 공중합체 내에 극성 올레핀 단위를 2 mol% 내지 29 mol%로 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0060] 즉, 본 발명에 따른 상기 비극성 올레핀 및 극성 올레핀의 공중합체는 폴리[(비극성 올레핀)-co-(극성 올레핀)]의 구조를 가질 수 있으며, 상기 공중합체 내에 극성 올레핀이 전체 공중합체 몰비에 대하여 2 mol% 내지 29 mol%를 차지하고 있는 것일 수 있다.

[0061] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0062] 실시예 1

[0063] 100 ml Parr 반응기에 유리초자와 교반자(stirring bar)를 넣고 아르곤 가스를 주입하여 불활성 분위기를 조성한 후, 톨루엔 50 ml, 메틸 아크릴레이트 30 mmol, BHT(butylated hydroxytoluene) 200 mg을 주입하고 혼합하였다. 그 후, 미리 준비한 95℃로 맞춰진 오일배스(oil bath)에 상기 반응기를 넣고 반응기 내부 온도가 95℃가 될 때까지 회전시켰다. 반응기 내부 온도가 95℃가 되었을 때 하기 화학식 3으로 표시되는 유기금속복합체 20 μmol을 투입하고, 에틸렌 압력을 5 bar로 연속적으로 가하면서 1시간 동안 교반하였다. 중합 완료 후 반응기 내부 압력을 제거하였으며, 이후 생성물을 에탄올에 넣고 여과하고 진공오븐에서 50℃로 12시간 동안 건조하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0064] [화학식 3]



[0065]

[0066] (상기 화학식 3에서, L은 디메틸설폭사이드(DMSO)이고, Me는 CH₃이다.)

[0067] 실시예 2

[0068] 에틸렌을 10 bar로 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

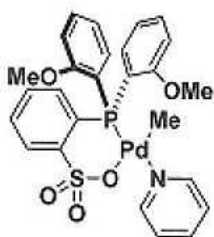
[0069] 실시예 3

[0070] 에틸렌을 20 bar로 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0071] 실시예 4

[0072] 화학식 3으로 표시되는 유기금속복합체 대신에 하기 화학식 4로 표시되는 유기금속복합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법을 통하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0073] [화학식 4]



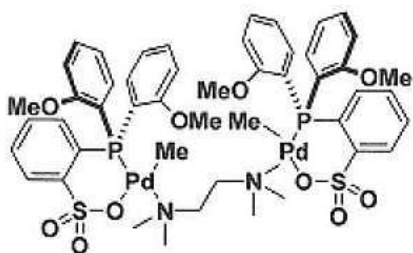
[0074]

[0075] (상기 화학식 4에서, Me는 CH₃이다.)

[0076] 실시예 5

[0077] 화학식 3으로 표시되는 유기금속복합체 대신에 하기 화학식 5로 표시되는 유기금속복합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법을 통하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0078] [화학식 5]



[0079]

[0080] (상기 화학식 5에서, Me는 CH₃이다.)

[0081] 실시예 6

[0082] 화학식 3으로 표시되는 유기금속복합체 대신에 하기 화학식 6으로 표시되는 유기금속복합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법을 통하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0083] [화학식 6]



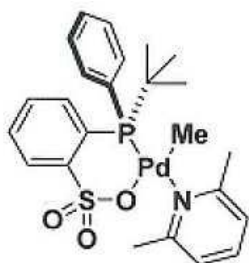
[0084]

[0085] (상기 화학식 6에서, L은 트리페닐포스핀 옥사이드(OPPh₃)이고, Me는 CH₃이다.)

[0086] 실시예 7

[0087] 화학식 3으로 표시되는 유기금속복합체 대신에 하기 화학식 7로 표시되는 유기금속복합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법을 통하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0088] [화학식 7]



[0089]

[0090] (상기 화학식 7에서, Me는 CH₃이다.)

[0091] 비교예 1

[0092] 2 l의 오토클레이브(autoclave) 반응기에 아르곤 가스를 주입하여 불활성 분위기를 조성한 후, 톨루엔 500 ml, 메틸아크릴레이트 30 mmol, BHT(butylated hydroxytoluene) 200 mg을 주입하고 반응기 내부 온도를 80℃로 상온시키면서 교반하였다. 반응기 내부 온도가 80℃가 되면 에틸렌 압력을 20 bar로 가하면서 10분 동안 교반하였다. 교반을 멈추고 하기 화학식 3으로 표시되는 유기금속복합체 30 μmol을 투입하고 교반하면서 30분동안 중합을 진행하였다. 중합 완료 후 반응기 내부 압력을 제거하였으며, 이후 생성물을 에탄올에 넣고 여과하고 진공오븐에서 50℃로 12시간 동안 건조하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0093] 비교예 2

[0094] 화학식 3으로 표시되는 유기금속복합체 대신에 화학식 4로 표시되는 유기금속복합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 통하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0095] 비교예 3

[0096] 화학식 3으로 표시되는 유기금속복합체 대신에 화학식 5로 표시되는 유기금속복합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 통하여 에틸렌과 메틸 아크릴레이트의 공중합체를 수득하였다.

[0097] 실험예

[0098] 상기 실시예 1 내지 실시예 7 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 각 공중합체 내에 메틸 아크릴레이트의 몰비율을

비교분석하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	몰비율(mol%)
실시예 1	28.6
실시예 2	8.7
실시예 3	4.7
실시예 4	4.4
실시예 5	5.8
실시예 6	4.1
실시예 7	2.3
비교예 1	0.2
비교예 2	0.3
비교예 3	0.2

[0099]

[0100]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법을 통하여 제조된 실시예 1 내지 실시예 7의 공중합체는 공중합체 내에 메틸 아크릴레이트(극성 올레핀) 단위 비율이 향상되었으며, 또한 투입되는 모노머의 함량 비율을 조절함으로써 생성되는 공중합체 내에 메틸 아크릴레이트(극성 올레핀) 단위 비율을 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0101]

반면, 종래에 따른 제조방법에 의하여 제조된 비교예 1 내지 비교예 3의 공중합체 내에는 메틸 아크릴레이트(극성 올레핀) 단위의 비율이 현저히 낮았다.

[0102]

따라서, 본 발명에 따른 제조방법은 공중합체 내에 극성 올레핀 단위의 비율을 용이하게 조절할 수 있다.