

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(43) 국제공개일  
2009년 8월 20일 (20.08.2009)

PCT

(10) 국제공개번호  
WO 2009/102150 A2

- (51) 국제특허분류:  
C08F 210/00 (2006.01) C08F 4/60 (2006.01)  
C08F 8/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/000650
- (22) 국제출원일: 2009년 2월 11일 (11.02.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2008-0012749 2008년 2월 12일 (12.02.2008) KR  
10-2009-0010910 2009년 2월 11일 (11.02.2009) KR  
10-2009-0010911 2009년 2월 11일 (11.02.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 코오롱 (KOLON INDUSTRIES, INC.)** [KR/KR]; 경기도 과천시 별양동 1-23, 427-800 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자; 결
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **성익경 (SUNG, Ik Kyung)** [KR/KR]; 인천광역시 남동구 논현동 604-1 번지 G-well APT. 907 동 804 호, 405-300 Incheon (KR).

**황운성 (HWANG, Woon Sung)** [KR/KR]; 경기도 김포시 풍무동 유현마을 현대프라임빌 APT. 205 동 303 호, 415-070 Gyeonggi-do (KR). **서정훈 (SEO, Jung Hoon)** [KR/KR]; 인천광역시 부평구 십정 2 동 신동아 APT. 116 동 1306 호, 403-759 Incheon (KR). **이분열 (LEE, Bun Yeoul)** [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 조원동 주공아파트 105 동 1703 호, 440-200 Gyeonggi-do (KR). **나성재 (NA, Sung Jae)** [KR/KR]; 경기도 수원시 영통구 매탄동 172-142 번지 202 호, 443-370 Gyeonggi-do (KR). **유승택 (YU, Seung Taek)** [KR/KR]; 경기도 안산시 상록구 부곡동 237-1, 426-060 Gyeonggi-do (KR).

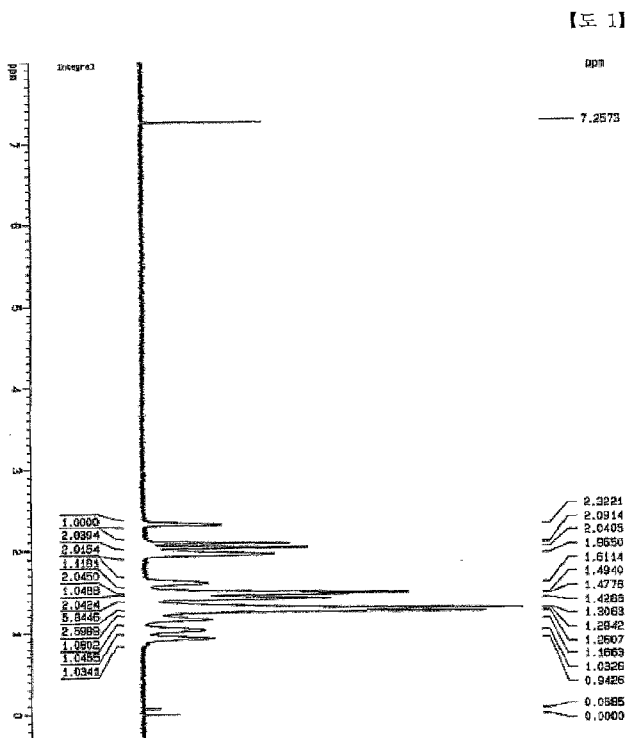
(74) **대리인: 특허법인 명문 (MYUNG MOON IP & LAW FIRM)**; 서울시 강남구 역삼1동 642-9 송촌빌딩 8층, 135-910 Seoul (KR).

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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CYCLOOLEFIN-BASED POLYMER COMPOUND, PREPARATION METHOD THEREOF AND SELECTIVE HYDROGENATION PROCESS

(54) 발명의 명칭: 환상올레핀계 고분자 화합물 및 그 제조 방법, 선택적 수소화 방법



(57) **Abstract:** A cycloolefin-based copolymer and a hydrogenation process are disclosed, wherein the cycloolefin-based copolymer is prepared by using: a monomer which can be easily and economically obtained by hydrogenating dicyclopentadiene that occupies much of C5 fractions of naphtha cracking; or a monomer which can be obtained by chemically bonding three molecules of cyclopentadiene through Diels-Alder reactions and then hydrogenating the cyclopentadiene. The copolymer can be used in various fields as a noncrystalline transparent resin.

(57) **요약서:** 본 발명은 나프타 크래킹의 C5 유분 중 많은 부분을 차지하는 디사이클로펜타디엔을 수첨하여 쉽게 경제적으로 제조할 수 있는 단량체 또는 사이클로펜타디엔 세 분자를 딜스-알더 반응을 통해 화학 결합시킨 후 수첨을 통하여 얻어지는 단량체를 이용하여 제조된 환상올레핀계 공중합체와 수첨 방법을 제공한다. 이 공중합체는 비결정성 투명 수지로 다양한 용도로 사용 가능하다.

WO 2009/102150 A2



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

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

**공개:**

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

환상올레핀계 고분자 화합물 및 그 제조 방법, 선택적 수소화 방법

## 【기술분야】

본 발명은 환상올레핀계 고분자 화합물과 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 나프타 크래킹의 C5 유분 중 많은 부분을 차지하는 디사이클로펜타디엔을 수첨하여 쉽게 경제적으로 제조할 수 있는 단량체 또는 사이클로펜타디엔 세 분자를 딜스-알더 반응을 통해 화학 결합시킨 후 수첨을 통하여 얻어지는 단량체를 이용하여 제조된 환상올레핀계 공중합체와 수첨 방법에 관한 것이다.

## 【배경기술】

나프타크래킹의 산물 중 탄소 수가 4개 이하인 것은 분리 정제 되어 석유화학 산업에 유용하게 사용되나, 탄소수가 5개인 C5-유분은 대부분 연소시켜 연료로 사용되고 일부만 일부 업체에서 분리 정제 되어 산업적으로 이용되고 있다. 이에 C5-유분을 분리 정제하여 고부가가치의 화학제품을 제조하려는 노력이 상당히 이루어지고 있다.

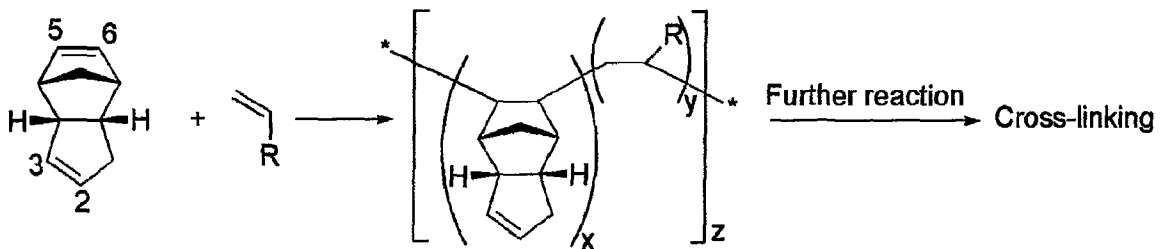
C5-유분 중 많은 부분을 차지하는 것이 사이클로펜타디엔이다. 사이클로펜타디엔은 상온에서 자발적으로 딜즈-알더 반응이 일어나 디사이클로펜타디엔으로 전환된다. 디사이클로펜타디엔으로 플라스틱을 제조하기 위하여 이것과 에틸렌, 알파 올레핀, 또는 스티렌과의 공중합에 관한 연구들이 많이 수행되고 있다 (반응식 1 참조). 디사이클로펜타디엔의 두 개의 올레핀기 중 5-6 탄소의 올레핀기가 2-3 탄소의 올레핀기보다 반응성이 더 큰 것으로 알려져 있다. 중합 촉매를 이용하여 비닐 모노머와 공중합 반응을 시키면 5-6번 탄소의 올레핀기가 먼저 반응하여 반응식 1의 중간 구조의 고분자가 얻어나 통상적으로 이 단계에서 반응이 멈추지 못하고 중합체의 남아 있는 2-3 탄소의 올레핀기가 추가적으로 중합 반응에 참여하여 가교된 고분자가 얻어 진다 (Naga, N. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005, 43, 1285-1291). 그런데 가교된 고분자는 가공이 어려워 용도 개발에 한계가 있다.

4족 메탈로센 촉매의 경우 공중합체의 디사이클로펜타디엔의 함량을 10% 미만으로 조절할 경우 가교되지 않은 반응식 1의 중간 단계의 고분자를 얻을 수 있음이 보고되었다 (Simanke, A. G.; Mauler, R. S.; Galland, G. B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002, 40, 471-485; Suzuki, J.; Kino, Y.; Uozumi, T.;

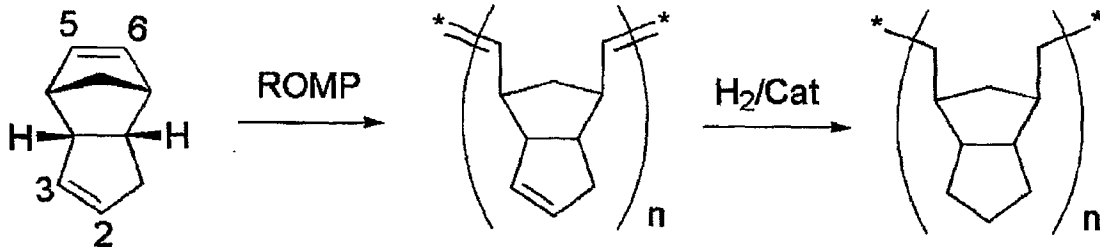
Sano, T.; Teranishi, T.; Jin, J.; Soga, K.; Shiono, T. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 103-108). 최근에 3족 금속을 근간으로 제조된 촉매인 경우 5-6 탄소의 올레핀 기반 반응성을 보이고 2-3 탄소의 올레핀 기는 반응성을 보이지 않아 많은 함량의 디사이클로펜타디엔을 가진 공중합체를 제조할 수 있음이 보고되었다 (Journal of Organometallic Chemistry 691 (2006) 3114-3121; Xiaofang Li and Zhaomin Hou, *Macromolecules* 2005, 38, 6767-6769; Xiaofang Li, Masayoshi Nishiura, Kyouichi Mori, Tomohiro Mashiko and Zhaomin Hou, *Chem. Commun.*, 2007, 4137-4139). 그러나, 이 폴리머는 그 분자 구조에 반응하지 않은 올레핀 기를 포함하고 있어 직접 상업적으로 사용하기에는 문제가 있다. 올레핀 기는 반응성이 높아 용융 가공할 때 레진의 변형이 일어날 수 있고 또한 내구성도 떨어진다. 이런 이유에서 산업 현장에서 고분자 사슬에 올레핀 기를 포함하고 있는 레진을 사용하는 예는 흔하지 않다.

일본의 Zeon사에서는 [반응식 2]에서 보여 주는 바와 같이 디사이클로펜타디엔의 5-6 탄소의 올레핀기의 ROMP(ring-opening metathesis polymerization)반응을 통하여 선형 폴리머를 제조하고 이를 수소화 반응시킨 레진을 출시하고 있다 (Masahiro Yamazaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213 (2004) 81-87). 이 경우도 레진에 있는 이중 결합을 수소화 반응을 통해 완전히 제거하는 것이 필수적으로 요구된다. 올레핀 기를 포함하는 고분자 화합물에 수소화 반응을 시켜 모든 이중 결합을 단일 결합으로 변형시키는 일은 쉽지 않다.

(반응식 1)

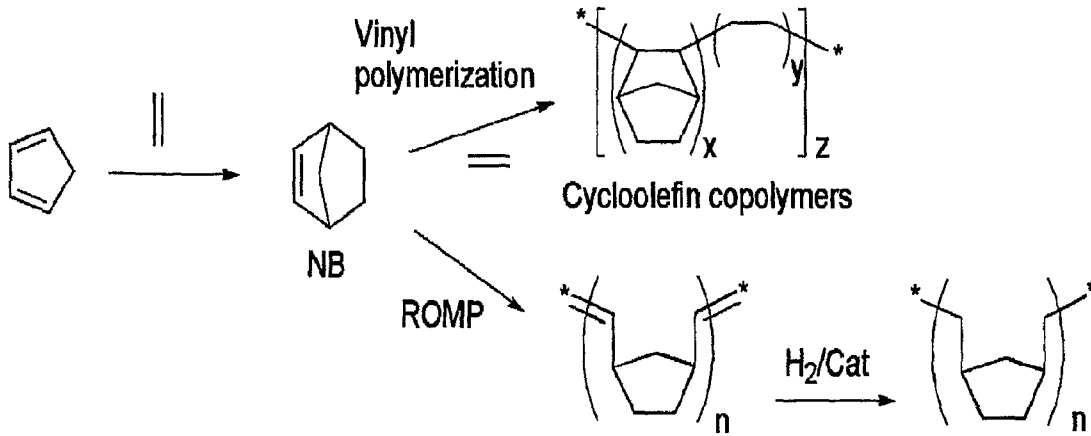


(반응식 2)

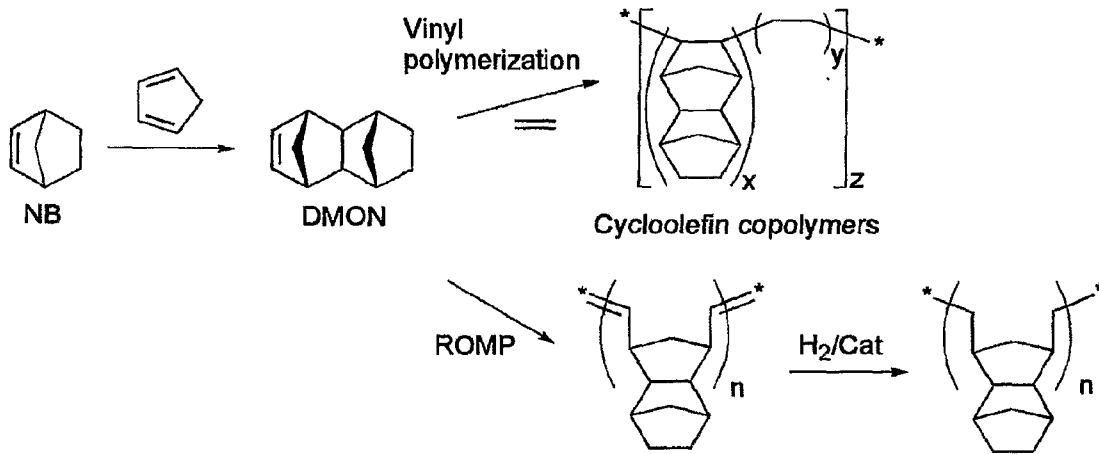


한편, 디사이클로펜타디엔을 고온에서 사이클로펜타디엔으로 전환한 후 에틸렌 또는 알파올레핀과 딜스-알더 반응을 시켜 노보넨계 환상올레핀을 제조하여 이를 에틸렌과 공중합할 수 있다 (Cho, E. S.; Joung, U. G.; Lee, B. Y.; Lee, H.; Park, Y.-W.; Lee, C. H.; Shin, D. M. *Organometallics* 2004, 23, 4693-4699; 이시근, 박영환, 홍성돈, 송광호, 정봉균, 남대우, 이분열 대한민국특허등록10-0458600 (2004. 11. 16); Incoronata Tritto, Laura Boggioni, Dino R. Ferro, *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 212-241). 이렇게 제조된 공중합체를 환상올레핀 공중합체(COC, cycloolefin copolymer)라고 한다 (반응식 3 참조). 노보넨계 단량체는 또한 반응식 3의 하단에서 보여 주는 바와 같이 ROMP 반응 후 수소화 반응을 통하여 수지를 제조할 수 있다 (Masahiro Yamazaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213 (2004) 81-87). 이렇게 얻어진 고분자를 환상올레핀 중합체(COP, cycloolefin polymer)라고 부른다. 상기 언급하였듯이, 고분자 화합물의 수소화 반응은 쉽지 않은 이유로 환상올레핀 공중합체(COC)가 환상올레핀 중합체(COP)에 비해 제조방법 면에서 더 매력적이다. COC는 에틸렌과 노보넨의 비율을 조절하여 수지의 Tg를 조절할 수 있어 다양한 그레이드의 제조가 가능하고 또한 물성 면에서 투명도가 높고, 복굴절율이 작고, 레진의 밀도가 낮은 장점이 있어 식품 및 의약품 포장재, DVD 소재, 디스플레이 용 광학필름 등에 용도 개발이 진행되고 있다.

(반응식 3)



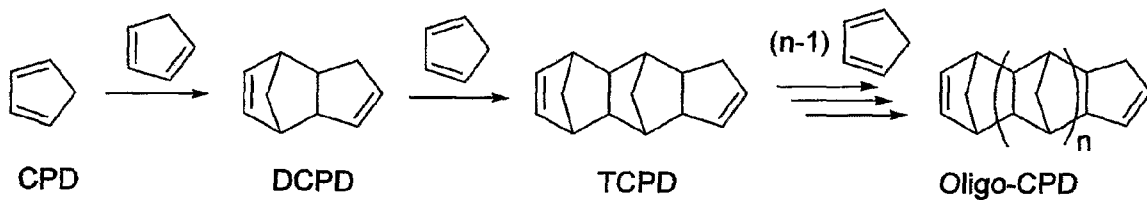
그런데 노보넨을 이용하여 제조된 COC 수지의 경우, 노보넨 단위체를 많이 포함하고 있어 Tg가 높은 그레이드의 경우 브리틀하여 광학 필름과 같은 용도로 사용하기에 부족한 점이 있다. 이런 문제를 포함하여 전반적으로 노보넨을 이용하여 제조된 COC 수지가 보여 주는 물성의 단점을 보완하기 위하여 노보넨에 사이클로펜타디엔을 한 번 더 딜스-알더 반응시켜 얻어지는 1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphtalene(이하, 'DMON'라 약칭한다.)과 같은 덩치가 큰 환상올레핀 화합물을 COC 단량체로 이용하려는 노력이 상당히 이루어지고 있다 (반응식 4; W. Kaminsky, *Catalysis Today* 62 (2000) 23-34). COP의 물성을 보완하기 위하여 다음의 반응식 4의 하단에 보여 주는 바와 같이 DMON을 ROMP 및 수소화 반응시켜 수지를 제조하려는 노력도 상당하다 ((Masahiro Yamazaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213 (2004) 81-87). COC 합성 시 덩치가 큰 환상올레핀을 모노머로 사용함에 의해 노보넨으로 COC를 제조할 때에 비해 상대적으로 많은 양의 에틸렌을 포함하는 고분자로도 높은 Tg를 보이는 수지를 제조할 수 있다. 고분자 사슬에서 환상올레핀 단위체보다 플렉서블한 에틸렌 단위체를 많이 포함함에 의하여 상기 언급한 브리틀(brittle) 한 문제를 극복할 수 있는 길을 제공할 수 있다. 그러나, 반응식 4에서 보여 주는 바와 같이 DMON은 디사이클로펜타디엔으로부터 두 단계에 의하여 제조되고 또한 제조공정이 쉽지 않아 고분자 단량체로서 사용하기에는 가격이 상당히 높아 문제가 된다. 따라서 현재는 경제적으로 DMON을 제조하는 것이 DMON을 근간으로 한 수지의 상업화에 중요한 관건이다. (반응식 4)



부연컨대 상기 반응식 4의 하단 고분자 물질은 Zeon사에 의하여 상품화 되었다.

한편, C5-유분 중 많은 부분을 차지하는 것이 사이클로펜타디엔이다. 사이클로펜타디엔(CPD)은 상온에서 자발적으로 딜즈-알더 반응이 일어나 디사이클로펜타디엔(DCPD)으로 전환된다. 디사이클로펜타디엔을 또한 사이클로펜타디엔과 딜즈-알더 반응시켜 트리사이클로펜타디엔(TCPD)을 제조할 수 있다. 이 반응은 계속적으로 연속하여 일어날 수 있어 이 반응을 이용한 수지 제조가 산업계에서 이용되고 있다 (반응식 5, Chemical Engineering Science 56 (2001) 927-935 참조).

(반응식 5)



이러한 사이클로펜타디엔(CPD) 자체의 딜스-알더 반응물은 두 개의 올레핀기를 가지고 있다. 하나는 노보넨 화합물이 가지고 있는 형태의 것이고(이하, 노보넨 유형-올레핀) 다른 하나는 사이클로펜텐이 가지고 있는 형태의 것(이하, 사이클로펜텐 유형-올레핀)이다. 통상적으로 두 개의 올레핀기 중 노보넨 유형-올레핀이 반응성이 더 큰 것으로 알려져 있다. 두 개의 올레핀의 반응성의 차이를 이용하여 디사이클로펜타디엔의 두 개의 올레핀기 중 노보넨 유형-올레핀만 선택적으로 수소화 반응하여 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔을 제조하는 방법이 보고되었다.

일례로, 미국특허 제7078577호, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 2359 및 *J. Org. Chem.* 1991, 56, 6043에는 상업적으로 구입할 수 있는 Pd/알루미나 또는 Pd/C 촉매를 이용한 디사이클로펜타디엔의 선택적인 수소화 반응을 통하여 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔을 합성하는 것에 관하여 기재하고 있다. 이와 같은 촉매 하에서 수소화 반응의 선택성을 구현하기 위해서는 당량수의 수소를 투입하는 것이 필수적으로 요구된다. 두 개의 올레핀기 중 노보넨 유형의 올레핀기가 상기 촉매 하에 반응속도가 빨라 먼저 수소화 반응이 일어나고, 수소를 당량 이상으로 투입하면 반응속도가 느린 사이클로펜텐-유형의 올레핀기도 수소화 반응이 일어나 테트라하이드로디사이클로펜타디엔이 부산물로 형성된다. 즉, 선택성이 반응속도에 의하여 조절되므로 선택성이 반응조건에 민감하여 연속공정을 개발하여 반응 조건을 잘 조절했을 때에도 반응하지 않은 디사이클로펜타디엔이 어느 정도 (<0.3%) 남아 있고 또한 부산물인 테트라하이드로디사이클로펜타디엔이 3% 이상 형성되는 것을 피할 수 없었다.

또한 *Tetrahedron Letters* 2007, 48, 8331에서는 니켈아세테이트를  $\text{NaBH}_4$ 로 반응기 내에서 환원시켜 얻어진 니켈 금속을 촉매로 사용하여 디사이클로펜타디엔을 선택적으로 수소화 반응시킨 결과에 대해 보고하고 있다. 이 경우도 선택성을 구현하기 위하여 1.1당량의 수소를 투입하였고 부산물로 생성된 테트라하이드로디사이클로펜타디엔을 제거하기 위하여 재결정 방법으로 반응 산물을 정제하였다. 또한 *J.C.S. Perkin I*, 1977, 19를 보면 니켈아세테이트를  $\text{NaBH}_4$ 로 반응기 내에서 환원시켜 얻어진 니켈 금속을 촉매로 사용하여 트리사이클로펜타디엔을 선택적으로 수소화 반응시킨 결과가 보고되었다. 이 경우도 선택성을 구현하기 위하여 1당량의 수소를 투입하였고 또한 1.5 g의 트리사이클로펜타디엔을 수첨하기 위하여 니켈아세테이트 0.360 g 사용되는 등 상업적으로 사용되기에는 촉매 활성이 저조하다.

#### 【발명의 상세한 설명】

본 발명은 간이한 방법으로 얻어질 수 있는 단량체를 이용하면서 종래 DMON으로부터 얻어지는 환상올레핀계 고분자 화합물과 대등한 물성을 구현할 수 있는 환상올레핀계 고분자 화합물을 제공하고자 한다.

본 발명은 또한 간이한 방법으로 얻어질 수 있는 단량체를 이용하여 비닐 중합을 통해 환상올레핀계 고분자 화합물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

특히 본 발명의 일 구현예에서는 높은 유리전이온도를 갖는 환상올레핀계 고분자 화합물을 제공하고자 한다.

본 발명의 일 구현예에서는 특정의 팔라듐 화합물 촉매를 이용하여, 디사이클로펜타디엔, 트리사이클로펜타디엔 및 이와 유사한 사이클로펜타디엔 자체 딜스-알더 반응체의 노보넨-유형의 올레핀기만 선택적으로 수소화 반응시키는 방법을 제공한다.

본 발명은 디사이클로펜타디엔, 트리사이클로펜타디엔 및 이와 유사한 사이클로펜타디엔 자체 딜스-알더 반응체 등과 같이, 서로 상이한 반응성을 갖는 두 개의 올레핀기를 갖는 화합물에 있어서 하나의 올레핀기에는 수소화 반응성이 없고 다른 하나의 올레핀기에만 수소화 반응성을 갖는 촉매를 제공하고자 한다.

본 발명에서는 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 환상올레핀계 고분자 화합물을 제공한다.

화학식 1



상기 식에서, a는 0 또는 1이고, x:y의 몰비는 99:1 내지 1:99이고, z는 평균값이 10 내지 20,000이다.

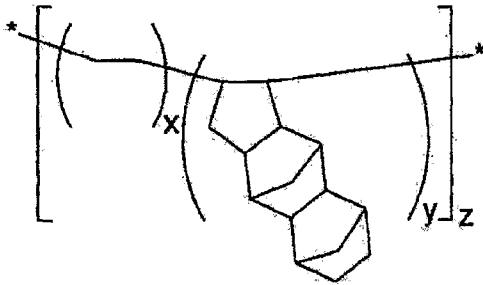
구체적인 일예로 환상올레핀계 고분자 화합물은, 다음 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

화학식 2



다른 구체적인 일례로 환상올레핀계 고분자 화합물은, 다음 화학식 7로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

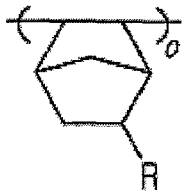
화학식 7



본 발명의 일 구현예에 의한 환상올레핀계 고분자 화합물에 있어서, x:y의 몰비는 90:10 내지 50:50이고, z는 평균값이 500 - 3000일 수 있다.

상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 본 발명의 일 구현예에 의한 환상올레핀계 고분자 화합물은 다음 화학식 4로 표시되는 반복단위를 더 포함하며, x:(y+o)의 몰비는 10:90 내지 90:10일 수 있다.

화학식 4



상기 식에서, R은 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기이다. 이때, R은 수소원자일 수 있다.

본 발명의 다른 일 구현예에서는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을, 트리메틸알루미늄 단독 또는 트리아이소부틸알루미늄과의 혼합물을 부분 가수 분해하여 얻어지는 화합물인 메틸알루미늄옥산,  $Al(R^3)_3$ (여기서,  $R^3$ 는 서로 같거나 다른 것으로 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼),  $B(Ar_f)_3$ (여기서,  $Ar_f$ 는 불소원자로 치환된 아릴기), 및  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$ (여기서,  $Ar_f$ 는 상기 정의한 바와 같고  $[L]^+$ 는 카보캐트이온 또는 3차암모늄) 중에서 선택된 단독 또는 혼합물을 조촉매로 사용하여 활성화시킨 촉매의 존재 하에, 다음 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 화학식 8로 표시되는 화합물을 에틸렌과 함께 비닐 중합하여 다음 화학식 1로 표시

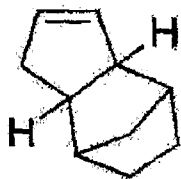
되는 반복단위를 포함하는 환상올레핀계 고분자 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

화학식 1

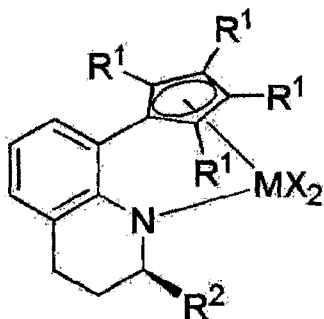


상기 식에서, a는 0 또는 1이고, x:y의 몰비는 99:1 내지 1:99이고, z는 평균값이 10 내지 20,000이다.

화학식 3

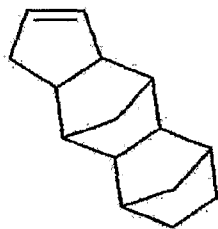


화학식 6



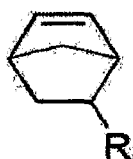
상기 식에서, M은 Ti, Zr, Hf 이고; X는 할로젠, 또는 탄소수 1-20의 알킬기 이고; R<sup>1</sup>은 서로 같거나 다른 것으로 수소 라디칼, 탄소수 1-20의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기이고; R<sup>2</sup>는 서로 같거나 다른 것으로 수소 라디칼, 탄소수 1-20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기이다.

화학식 8



본 발명의 일 구현예에 의한 방법에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 다음 화학식 5로 표시되는 화합물을, 에틸렌과 반응시킬 수 있다.

화학식 5

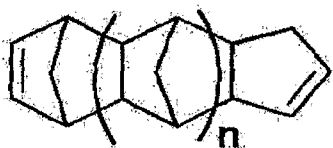


상기 식에서, R은 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기이다.

본 발명의 일 구현예에 의한 방법에 있어서, 화학식 6으로 표시되는 화합물에 있어서 M은 Ti, X는 메틸기 또는 염소 라디칼, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 모두 메틸기이고; Al(R<sup>3</sup>)<sub>3</sub>에서 R<sup>3</sup>는 메틸기, 에틸기 또는 이소부틸기이고; B(Ar<sub>f</sub>)<sub>3</sub>에서 Ar<sub>f</sub>는 펜타플루오르페닐(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)기이고; [L]<sup>+</sup>[B(Ar<sub>f</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>에서 Ar<sub>f</sub>는 펜타플루오르페닐(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)기이고 [L]<sup>+</sup>는 [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup> 또는 [PhNMe<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>인 것일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의한 방법에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 화학식 8로 표시되는 화합물은 N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 촉매로 이용하여, 하기 화학식 9로 표시되는 화합물의 올레핀기를 선택적으로 수소화하여 얻어지는 것일 수 있다.

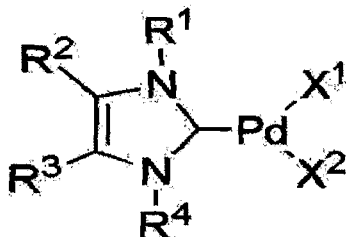
화학식 9



(여기서 n = 0 또는 1이다.)

본 발명의 일 구현예에 의한 방법에 있어서, N-헤테로사이클리카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물이 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물 중 선택되는 것일 수 있다.

화학식 10

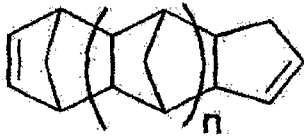


상기 식에서,  $R^1$  과  $R^4$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로부터 선택되며;  $R^2$  와  $R^3$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 수소 원자로부터 선택되며;  $X^1$  과  $X^2$ 는 독립적으로, 할로젠 리간드, 치환되거나 치환되지 않은 알릴 리간드, 또는 카복실레이트 리간드로부터 선택되거나 또는 올레핀 리간드 또는 용매 리간드로부터 선택될 수 있고; 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있다.

특히, 본 발명의 일 구현예에 의한 방법에 있어서, 화학식 10으로 표시되는 화합물에 있어서  $R^1$  과  $R^4$ 는 모두 2,6-디아이소프로필페닐(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-)이고;  $R^2$  와  $R^3$ 는 모두 수소원자이고;  $X^1$  과  $X^2$ 는 모두 염소이거나 모두 아세테이트일 수 있으며, 이 경우 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있고, 또는 하나는 염소이고 하나는 알릴인 화합물일 수 있다.

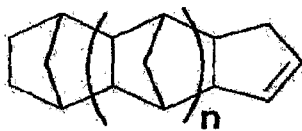
본 발명의 다른 일 구현예에서는 N-헤테로사이클리카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 촉매로 이용하여, 하기 화학식 11로 표시되는 화합물의 올레핀기를 선택적으로 수소화하여 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

화학식 11



(여기서 n = 0에서 10이다.)

화학식 12

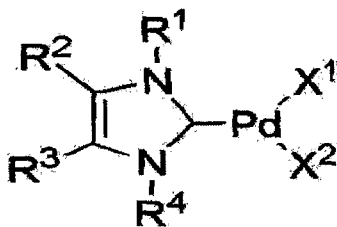


(여기서 n = 0에서 10이다.)

구체적인 일 구현예에 의하면, 화학식 11로 표시되는 화합물과 화학식 12로 표시되는 화합물은 n이 0 또는 1인 화합물일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의한 제조방법에 있어서, N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배워된 팔라듐 화합물이 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물 중 선택되는 것일 수 있다.

화학식 10



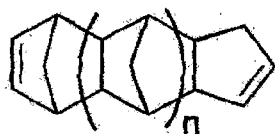
상기 식에서, R<sup>1</sup> 과 R<sup>4</sup>는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로부터 선택되며; R<sup>2</sup> 와 R<sup>3</sup>는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 수소 원자로부터 선택되며; X<sup>1</sup> 과 X<sup>2</sup>는 독립적으로, 할로젠 리간드, 치환되거나 치환되지 않은 알킬 리간드, 또는 카복실레이트 리간드로부터 선택되거나 또는 올레핀 리간드 또는 용매 리간드로부터 선택될 수 있고; 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의한 제조방법에 있어서, 화학식 10으로 표시되는 화

합물에 있어서  $R^1$  과  $R^4$ 는 모두 2,6-디아이소프로필페닐( $2,6-iPr_2C_6H_3-$ )이고;  $R^2$  와  $R^3$ 는 모두 수소원자이고;  $X^1$  과  $X^2$ 는 모두 염소이거나 모두 아세테이트일 수 있으며, 이 경우 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있고, 또는 하나는 염소이고 하나는 알릴인 화합물인 것일 수 있다.

본 발명의 다른 일 구현예에서는 N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배워된 팔라듐 화합물로 되는, 반응성이 서로 상이한 두 개의 올레핀기를 가지고 있는 화합물에 있어서 하나의 올레핀기만을 선택적으로 수소화하기 위한 촉매를 제공한다. 여기서, 반응성이 서로 상이한 두 개의 올레핀기를 가지고 있는 화합물은 다음 화학식 11로 표시되는 것일 수 있다.

화학식 11

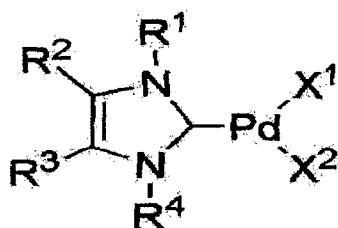


(여기서  $n = 0$ 에서  $10$ 이다.)

또한 반응성이 서로 상이한 두 개의 올레핀기를 가지고 있는 화합물은 화학식 11에서  $n$  이  $0$  또는  $1$ 인 화합물일 수 있다.

구체적인 일 구현예에서, N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배워된 팔라듐 화합물이 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물 중 선택되는 것일 수 있다.

화학식 10



상기 식에서,  $R^1$  과  $R^4$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로부터 선택되며;  $R^2$  와  $R^3$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 수소

원자로부터 선택되며;  $X^1$  과  $X^2$ 는 독립적으로, 할로젠 리간드, 치환되거나 치환되지 않은 알릴 리간드, 또는 카복실레이트 리간드로부터 선택되거나 또는 올레핀 리간드 또는 용매 리간드로부터 선택될 수 있고; 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있다.

이때, 화학식 10으로 표시되는 화합물은  $R^1$  과  $R^4$ 는 모두 2,6-디아이소프로필페닐(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-)이고;  $R^2$  와  $R^3$ 는 모두 수소원자이고;  $X^1$  과  $X^2$ 는 모두 염소이거나 모두 아세테이트일 수 있으며, 이 경우 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있고, 또는 하나는 염소이고 하나는 알릴인 화합물인 것일 수 있다.

본 발명의 일 구현예에 의하면 나프타 크래킹의 C5 유분 중 많은 부분을 차지하는 디사이클로펜타디엔을 수첨하여 쉽게 경제적으로 제조할 수 있는 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔을 이용하여 새로운 구조의 환상올레핀 공중합체인 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔-에틸렌 공중합체, 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔-(노보넨계 환상올레핀 또는 사이클로펜텐)-에틸렌 삼중공중합체 (terpolymer)와 이의 제조 방법을 제공함에 따라, 종래 알려진 환상올레핀계 고분자 화합물의 제조 방법에 비하여 간단한 방법으로 우수한 물성을 갖는 환상올레핀계 고분자 화합물을 제공할 수 있게 되었으며 얻어진 환상올레핀계 고분자 화합물을 식품 및 의약품 포장재, DVD 소재, 디스플레이용 광학필름 등에 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

또한 본 발명의 일 구현예에 따르면 다이하이드로트리사이클로펜타디엔을 새로운 환상올레핀 단량체로 도입하여 에틸렌과 공중합을 구현함에 의하여, 대표적인 환상올레핀 공중합체인 노보넨-에틸렌 공중합체와 비교했을 때 상대적으로 적은 양의 다이하이드로트리사이클로펜타디엔 단위체(또는 상대적으로 많은 양의 에틸렌 단위체)를 고분자 사슬이 포함하여도 동일 수준의 유리전이온도를 구현할 수 있으며, 높은 유리전이온도를 보이는 고분자 사슬이 상대적으로 많은 양의 에틸렌 단위체를 포함함에 따라 고분자 사슬이 좀 더 유연하여 기존 노보넨-에틸렌 공중합체의 단점을 보완할 수 있다.

또한 본 발명에서는 N-헥데로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 수소화 반응 촉매로 사용하면, 특히 디사이클로펜타디엔, 트리사이클로펜타디엔 및 이와 유사한 사이클로펜타디엔 자체 딜스-알더 반응체가 가지고 있는 노보넨-유형

의 올레핀기와 사이클로펜텐-유형의 올레핀기 중 사이클로펜텐-유형의 올레핀기에는 반응성을 전혀 보이지 않고 노보넨-유형의 올레핀기에만 수소화 반응성을 보여 주어, 수소화 반응시 수소의 과량 투입이나 그 압력에 무관하게 다양한 용매에서 수소화된 화합물을 고수율로, 순도 높게, 또한 부반응물의 정제과정 없이 제조할 수 있다.

#### 【도면의 간단한 설명】

도 1은 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔/에틸렌 공중합체의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 (20 psig 에틸렌 압력에서 얻어진 공중합체).

도 2는 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔/에틸렌 공중합체의  $^{13}\text{C}$  NMR (DEPT) 스펙트럼 (20 psig 에틸렌 압력에서 얻어진 공중합체).

도 3은 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔/에틸렌 공중합체의 HMQC NMR 스펙트럼 및 이의 구조 해석 (20 psig 에틸렌 압력에서 얻어진 공중합체).

도 4는 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔/에틸렌 공중합체의 COSY NMR 스펙트럼 및 이의 구조 해석 (20 psig 에틸렌 압력에서 얻어진 공중합체).

도 5는 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔-노보넨-에틸렌 삼중공중합체의  $^1\text{H}$  NMR 데이터.

도 6은 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔-사이클로펜텐-에틸렌 삼중공중합체의  $^1\text{H}$ NMR 데이터.

도 7은 실시예 15로부터 얻어진 디하이드로트리사이클로펜타디엔/에틸렌 공중합체의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼.

도 8은 환상올레핀 몰비에 따른 3종의 공중합체에 대한 유리전이온도 추이를 나타낸 그래프.

도 9는 수소화 반응 전의 트리사이클로펜타디엔의  $^1\text{H}$ -NMR스펙트럼.

도 10은 실시예 16으로부터 얻어지는 수소화 반응 결과물의  $^1\text{H}$ -NMR스펙트럼.

도 11은 실시예 16으로부터 얻어지는 수소화 반응 결과물의  $^{13}\text{C}$ -NMR스펙트럼.

도 12는 수소화 반응 전의 디사이클로펜타디엔의  $^1\text{H}$ -NMR스펙트럼.

도 13는 실시예 20으로부터 얻어지는 수소화 반응 결과물의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼.

도 14은 실시예 20로부터 얻어지는 수소화 반응 결과물의  $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼.

도 15는 비교예 1로부터 얻어지는 수소화 반응 진행물의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼.

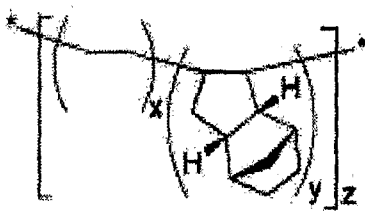
도 16은 비교예 4로부터 얻어지는 수소화 반응 결과물의  $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 제1 구현예에 의한 환상올레핀계 고분자 화합물은 다음 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 환상올레핀계 고분자 화합물이다.

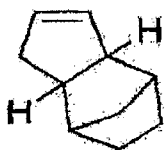
화학식 2



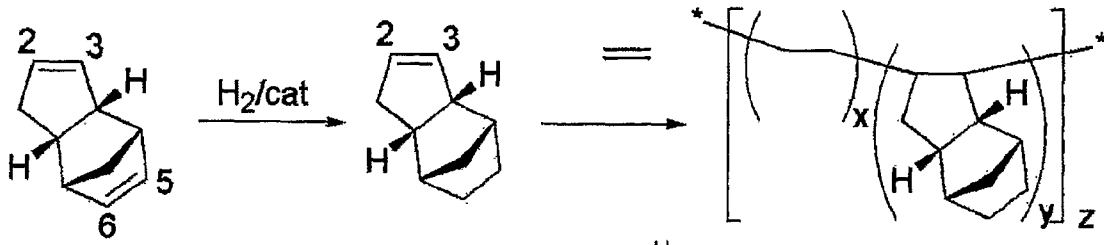
상기 식에서, x:y의 몰비는 99:1 내지 1:99이고, z는 평균값이 10 - 20,000이다.

이와 같은 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 환상올레핀계 고분자 화합물은 다음 화학식 3으로 표시되는 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔과 비닐기 함유 모노머와 함께 비닐 중합하여 얻어지는 것으로, 여기서 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔은 디사이클로펜타디엔의 수소화 반응을 통하여 쉽게 제조할 수 있다(반응식 6 참조; Francisco Alonso, Iosaki Osante and Miguel Yus, Tetrahedron, 2006, 63, 93-102; U.S. Pat. Appl. Publ., 2005038303, 17 Feb 2005).

화학식 3



(반응식 6)



디사이클로펜타디엔의 5-6 올레핀기는 2-3 올레핀기에 비하여 반응성이 커서 촉매를 투입하고 1 당량의 수소를 투입하면 2-3 올레핀기는 남아 있고 5-6 올레핀 기에만 수소가 첨가되어 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔 단량체를 제조할 수 있다. 디사이클로펜타디엔과 같은 작은 분자에 수소 첨가 반응을 시키는 것은 ROMP에 의하여 얻어진 고분자 물질에 수소를 첨가하는 반응보다 공정 면에서 용이하다.

특히 후술하는 N-헤테로사이클리카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 촉매로 이용하여 올레핀기를 선택적으로 수소화하여 얻어지는 것일 수 있다.

본 발명에서는 이와 같이 간이한 방법으로 얻어질 수 있는 5,6- 디하이드로 디사이클로펜타디엔을 이용하여 에틸렌과 공중합하여 환상올레핀계 공중합체를 제조한 것으로, 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔은 단량체의 덩치가 크기 때문에 종래 노보넨과 사이클로펜타디엔의 반응을 통해 얻어진 DMON를 이용하여 제조된 환상올레핀계 고분자 화합물의 물성을 구현할 수 있다.

또한 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔을 이용하여 얻어진 고분자의 분자 구조는 DMON을 ROMP한 후 수소를 첨가하여 얻어진 고분자의 분자 구조(상기 반응식 4의 하단 고분자 구조)와 흡사하여 비슷한 물성을 기대할 수 있다.

무엇보다도 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔 단량체의 제조는 DMON 단량체 제조에 비하여 훨씬 수월하다는 장점을 갖는다.

상기 언급한 바와 같이 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔이 포함하는 2-3 올레핀 기는 반응성이 낮은 이유로 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔을 단량체로 이용한 환상올레핀 공중합체는 보고된 예가 없다.

Naga가 2005년에 보고한 논문을 보면, 덩치가 큰 모노머의 중합에 탁월한 촉매 반응성을 보인다고 알려진 CGC(Constrained- Geometry-Catalyst)를 이용하여 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔과 에틸렌의 공중합을 시도하면 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔은 중합 반응에 전혀 참여하지 않고 순수한 폴리에틸렌만 얻어진다 (*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005. 43. 1285-1291).

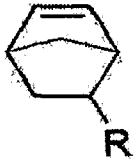
한편 1996년 Wag erner는 metathesis 촉매로 알려진  $WCl_3-Et_2AlCl$  조합체를 5,6-디하이드로디사 이클로펜타디엔에 투입했을 때 이중결합이 없어지는 것을 NMR 분광법으로 확인하여 이 촉매가 5,6-디하이드 로디사이클로펜타디엔의 올레핀 중합 반응을 유발한다고 보고하고 있다 (T. A. Davidson, K. B. Wagerner, D. B. Priddy, *Macromolecules* 1996, 29, 786-788). 그러나 이때 얻어진 화합물은 분 자량이 크지 않은 올리고머 형태이고 또한 본 발명이 제공하는 5,6-디하이드로디사이 클로펜타디엔을 이용한 공중합체와 무관하다.

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 endo-이성질체와 exo-이성질 체가 존재 가능하다. 나프타크래킹의 C5 유분에서 얻어지는 디사이클로펜타디엔 화합물은 endo-이성질체와 exo-이성질체의 혼합물로 얻어진다. 통상적으로 endo-이성질체가 90 mol% 이상으로 과량으로 들어 있다. 상술한 것과 같이 화학식 3의 화합물은 나 프타크래킹의 C5 유분에서 얻어지는 디사이클로펜타디엔 화합물의 수 첨 반응을 통 하여 얻어지고, 수첨 반응에 의하여 endo-이성질체와 exo-이성질체의 혼합비가 바 께지 않으므로 통상적으로 제조되는 화학식 3의 화합물은 endo-이성질체가 과량으 로 들어 있는 화합물이다.

본 발명의 일 구현예에 따른 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 환상 올레핀계 고분자 화합물은 화학식 3의 화합물과 에틸렌을 비닐-공중합 반응시켜 얻 어지는 환상올레핀계 공중합체일 수 있는데, 화학식 1에 있어서 x :y의 몰비는 99:1에서 1:99 까지 가능하다. 투명한 비결정질 수지를 제조하는 측면에서 바람직 하게는 x:y의 몰비는 90:10에서 10:90이고 더 바람직하게는 90:10에서 50:50이다. 고분자 사슬 내에서 x:y의 몰비는 반응 기에 투입하는 두 단량체의 몰비를 조절하 여 조절할 수 있다. 중합도를 나타내는 z의 평균값은 10 - 20,000 가 가능하고 적 당한 기계적 강도를 갖기 위한 측면에서 바람직하게는 500 - 3000인 것이다.

본 발명의 제1구현예에 따른 환상올레핀계 고분자 화합물은 상기 화학식 3으 로 표시되는 화합물 이외에 다음 화학식 5로 표시되는 화합물 및 사이클로펜텐 중 에서 선택된 하나의 환상올레핀과 혼합하여 에틸렌과 함께 비닐-공 중합하여 얻어 지는 고분자화합물일 수도 있다.

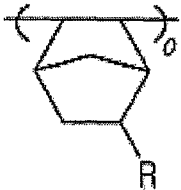
#### 화학식 5



상기 식에서, R은 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기이다. 이때 바람직한 것은 R이 H인 화합물, 즉 노보넨일 수 있다.

이와 같은 고분자 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위 이외에 다음 화학식 4로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 고분자 화합물일 수 있다.

화학식 4



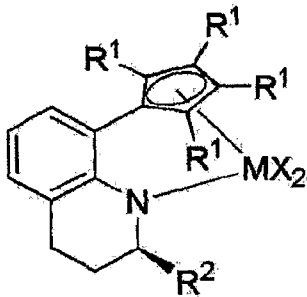
상기 식에서, R은 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기이다.

이때는 x:(y+o)의 몰비는 99:1 내지 1:99일 수 있으며, 투명 비결정성 수지를 얻기 위한 측면에서 바람직하기는 90:10 내지 10:90이다. 여기서 y:o의 몰 비는 두 개의 환상올레핀의 투입비에 의해 조절 가능한 변수로서, y와 o은 0이 아닌 모든 변수가 가능하다.

상기 언급한 바와 같이 화학식 3의 화합물이 가지고 있는 올레핀 기는 반응성이 작아, 기존 덩치가 큰 단량체에 대해서도 공중합성이 높다고 알려진 CGC 촉매를 사용해서도 에틸렌과의 공중합 반응을 실현시키지 못했다.

본 발명에서는 다음 화학식 6으로 표시되는 화합물을 촉매 전구체로 사용하여 화학식 3 화합물과 비닐계 모노머의 올레핀 중합을 유도하였는바, 구체적으로 본 발명의 제조방법에서의 촉매는 화학식 5로 표시되는 화합물을 메틸알루미늄옥산,  $Al(R^3)_3$ ,  $B(Ar_f)_3$ , 및  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$  중에서 선택된 단독 또는 혼합물을 조촉매로 사용하여 활성화시킨 것으로, 이를 이용하여 용매 존재 하에 또는 용매 없이 상기 화학식 3의 화합물과 비닐계 모노머와의 올레핀 중합을 수행함으로써 본 발명에 따른 환상올레핀계 고분자 화합물을 얻을 수 있다.

화학식 6



상기 식에서, M은 Ti, Zr, Hf 이고; X는 할로젠, 또는 탄소수 1-20의 알킬기 이고; R<sup>1</sup>은 서로 같거나 다른 것으로 수소 라디칼, 탄소수 1-20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기이고; R<sup>2</sup>는 서로 같거나 다른 수소 라디칼, 탄소수 1-20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기이다. 바람직하게는 M은 Ti; X는 메틸기 또는 염소 라디칼; R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 모두 메틸기이다. 상기 식에서, M은 Ti, Zr, Hf 이고; X는 할로젠, 또는 탄소수 1-20의 알킬기이고; R<sup>1</sup>은 서로 같거나 다른 것으로 수소 라디칼, 탄소수 1-20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기이고; R<sup>2</sup>는 서로 같거나 다른 수소 라디칼, 탄소수 1-20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기이다. 바람직하게는 M은 Ti; X는 메틸기 또는 염소 라디칼; R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>는 모두 메틸기이다.

화학식 6으로 표시되는 화합물은 본 발명자에 의하여 공지된 화합물로 공지된 방법에 의하여 제조할 수 있다 (Wu, C. J.; Lee, S. H.; Yun, H.; Lee, B. Y. *Organometallics* 2007, 26, 6685-6687).

메틸알루미늄옥산은 트리메틸알루미늄 단독 또는 트리아이소부틸알루미늄과 혼합하여 부분 가수 분해하여 얻어지는 화합물로 시중에서 구입할 수 있다. 그 구조는 선형, 원형 또는 망상형의  $-[Al(Me \text{ or } iBu)-O]_a-$ 의 구조일 것으로 예측되고 있다.

$Al(R^3)_3$ 에서 R<sup>3</sup>는 할로젠 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼 이고 각각의 R<sup>3</sup>가 같거나 다를 수 있다. 바람직하게는 메틸, 에틸, 이소부틸일 수 있다.

$B(Ar_f)_3$ 에서 Ar<sub>f</sub>는 불소원자로 치환된 아릴기이다. 바람직하게는 펜타플루오

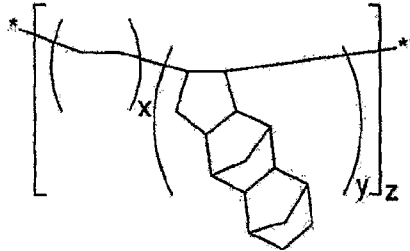
르페닐기(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)이다.

[L]<sup>+</sup>[B(Ar<sub>f</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>에서 Ar<sub>f</sub>는 상기 정의한 바와 같고 [L]<sup>+</sup>는 카보케트아이온 또는 3차암모늄이다. Ar<sub>f</sub>의 바람직한 형태는 펜타플루오르페닐(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)이고 [L]<sup>+</sup>의 바람직한 형태는 [Ph<sub>3</sub>C]<sup>+</sup> 또는 [PhNMe<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>이다.

이와 같은 촉매의 존재 하에서 올레핀 중합을 수행함에 있어서 용매의 존재 하에서나 용매의 비존재하에서 수행될 수 있는데, 이때 용매로는 톨루엔, 헥산, 사이클로헥산, 메틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등이 가능하며 이중 톨루엔을 사용하는 것이 바람직하다.

다음, 본 발명의 제2 구현예에 의한 환상올레핀계 고분자 화합물은 다음 화학식 7로 표시되는 것이다.

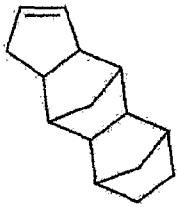
화학식 7



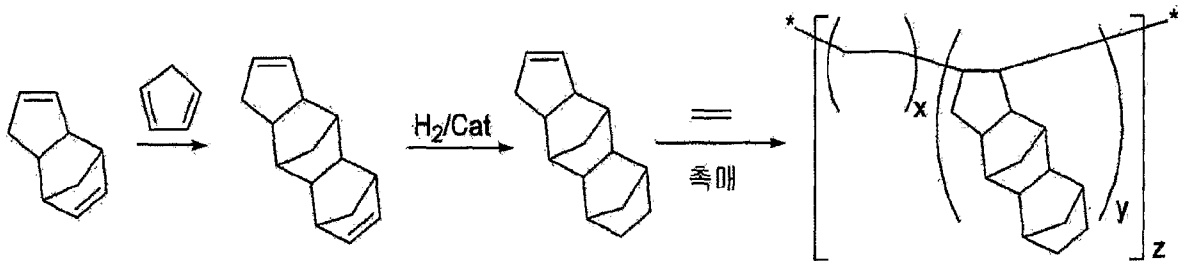
상기 식에서, x:y의 몰비는 99:1 내지 1:99이고, z는 평균값이 10 - 20,000이다.

이와 같은 화학식 7로 표시되는 반복단위를 포함하는 환상올레핀계 고분자 화합물은 다음 화학식 8로 표시되는 다이하이드로트리사이클로펜타디엔 비닐기 함유 모노머와 에틸렌을 함께 비닐 중합하여 얻어진다. 여기서 다이하이드로트리사이클로펜타디엔은 다음 반응식 7에 나타내는 것과 같이 트리사이클로펜타디엔의 수소화 반응을 통하여 제조할 수 있다.

화학식 8



(반응식 7)



트리사이클로펜타디엔은 다이사이클로펜타디엔과 사이클로펜타디엔을 딜스-알더 반응시켜 제조할 수 있다. 반응조건에 따른 트리사이클로펜타디엔의 형성 수율에 관한 연구는 보고되었으나 (Zhongqiang Xiong, Zhentao Mi and Xiangwen Zhang, *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 85, 89-97 (2005)), 부산물로부터 트리사이클로펜타디엔의 주요 이성질체만 순수하게 분리하는 방법은 보고되지 않았다.

바람직하기로 본 발명에서는 부산물로부터 트리사이클로펜타디엔의 주요 이성질체만 순수하게 분리하기 위하여 부산물을 에탄올에 녹인 후 온도에 따른 용해도 차이로 분리해내는 재결정 방법을 도입할 수 있다.

한편, 이와 같이 얻어지는 트리사이클로펜타디엔의 두 개의 올레핀 중 노보넨-유형의 올레핀만 선택적으로 수소화하는 방법으로는 다양한 방법이 고려될 수 있다.

일예로, Athelstan L. J. Beckwith 과 Martin L. Gilpin이 *J.C.S. Perkin I*, 1977, pp19-27에 보고한 논문을 보면, 니켈 아세테이트를 에탄올에서  $\text{NaBH}_4$ 로 환원시켜 얻어진 니켈 화합물을 촉매로 사용하여 1 당량의 수소를 투입하여 선택적 수소화 반응을 구현하였다. 다이사이클로펜타디엔의 경우도 노보넨 유형의 올레핀기가 반응성이 커서 촉매를 투입하고 1 당량의 수소를 투입하여 선택적으로 수소화 반응을 구현한 예들이 보고 되었다 (Brunel, J. M. *Tetrahedron* 2007, 63, 3899.; Alonso, F.; Osante, I.; Yus, M. *Tetrahedron* 2007, 63, 93; Bartlett, P. D.;

Banavali, R. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 6043.) 그러나, 이 경우 모두 1당량의 수소를 투입하여 선택성을 구현하였고, 반응 중 수소양이 조절이 안되면 두 개의 올레핀기가 모두 환원된 화합물과 두 개의 올레핀기가 모두 환원이 안 된 화합물이 불순물로 생성되어 문제를 야기킬 수 있다. 또한 고선택성을 구현하기 위해서는 촉매의 상태 및 반응조건을 민감하게 조절해야 한다.

이러한 점에서 트리사이클로펜타디엔의 노보넨-유형의 올레핀기만 선택적으로 수소화 반응을 일어나도록 하는 촉매를 사용하는 것이 바람직할 수 있는데, 이의 일례로는 후술하는 N-헥테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 촉매로 이용할 수 있다.

본 발명에서는 이와 같이 방법으로 얻어질 수 있는 디하이드로트리사이클로펜타디엔을 이용하여 에틸렌과 공중합하여 환상올레핀계 공중합체를 제조한 것으로, 디하이드로트리사이클로펜타디엔은 단량체의 덩치가 크기 때문에 적은 양의 환상올레핀만 고분자 사슬이 포함하고 있어도 유리전이온도가 높아 고분자 사슬의 유연성을 부여할 수 있어 장점이 있다.

상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 endo, exo 방향성에 의하여 4개의 이성질체가 존재 가능하다. 출발물질인 디사이클로펜타디엔 화합물은 통상적으로 endo-이성질체와 exo-이성질체가 9:1 이상으로 섞여 있는 혼합물이고 여기에 노보넨-유형의 올레핀기와 사이클로펜타디엔이 딜스-알더 반응을 할 때 또한 endo와 exo로 화합물이 형성될 수 있다. Zhongqiang Xiong, Zhentao Mi, Xiangwen Zhang이 *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 85, 89-97 (2005)에 보고한 논문을 보면 이 중에 두 개의 화합물만 약 5:1의 비율로 형성된다고 보고하였다. 본 발명에 사용한 단량체는 이 혼합물 중 적게 나오는 화합물은 재결정법에 의하여 제거하여, 순수한 하나의 이성질체만 얻고 이를 수첨 하여 제조된 순수한 디하이드로트리사이클로펜타디엔 화합물이다. 이는 새로 제조된 고분자 화합물을 면밀히 분석하기 위한 것으로 이성질체를 분리하지 않고 혼합물로 사용하여 고분자체를 제조할 수도 있다.

본 발명의 제2구현예에 따른 화학식 7로 표시되는 반복단위를 포함하는 환상올레핀계 고분자 화합물은 화학식 8의 화합물과 에틸렌을 비닐-공중합 반응시켜 얻어지는 환상올레핀계 공중합체일 수 있는데, 화학식 7에 있어서 x:y의 몰비는 99:1에서 1:99 까지 가능하다. 투명한 비결정질 수지를 제조하는 측면에서 바람직하게

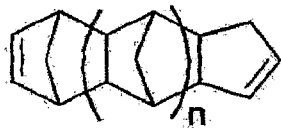
는 x:y의 몰비는 90:10에서 10:90이고 더 바람직하게는 90:10에서 50:50이다. 고분자 사슬 내에서 x:y의 몰비는 반응기에 투입하는 두 단량체의 몰비를 조절하여 조절할 수 있다. 중합도를 나타내는 z의 평균값은 10 - 20,000가 가능하고 적당한 기계적 강도를 갖기 위한 측면에서 바람직하게는 500 - 3000인 것이다.

중합반응에 사용하는 촉매 시스템 및 용매 등은 상기 제1구현예에서 상술한 것과 같다.

본 발명의 제2 구현예에 의한 상기 화학식 7로 표시되는 환상 올레핀계 공중합체의 경우 상기 제1 구현예에 의한 화학식 2로 표시되는 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔과 에틸렌의 공중합체에 비하여 유리전이온도가 더욱 높고, 또한 5,6-디하이드로트리사이클로펜타디엔을 고함량(최대 45%)으로 포함하는 공중합체를 제조할 수 있다. 따라서 더욱 이용 범위를 넓힌 환상 올레핀계 공중합체를 제공할 수 있다.

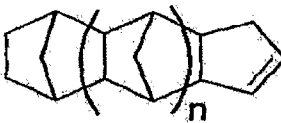
본 발명의 제1구현예 및 제2구현예에 의한 환상 올레핀계 공중합체 제조에 있어서 환상의 모노머의 일예들은 다음 화학식 12로 표시되는 것과 같은 화합물로, 이는 다음 화학식 11로 표시되는 것과 같이 반응성이 서로 상이한 두 개의 올레핀기를 가지고 있는 화합물의 하나의 올레핀기만을 선택적으로 수소화하는 방법을 통해 얻어질 수 있다.

화학식 11



(여기서 n = 0에서 10이다.)

화학식 12



(여기서 n = 0에서 10이다.)

화학식 11로 표시되는 화합물에 있어서 n이 0인 화합물인 나프타크래킹의 C5

유분에서 얻어지는 디사이클로펜타디엔 화합물은, endo-이성질체와 exo-이성질체의 혼합물이 가능한데 통상적으로 endo-이성질체가 90 mol% 이상으로 과량으로 들어 있다. 본 발명에 따르면 이 endo와 exo 이성질체가 섞여 있는 상태에서 또는 분리되어 순수한 상태에서 공히 적용 가능하다.

화학식 11로 표시되는 화합물에 있어서 n이 1인 화합물인 트리사이클로펜타디엔은 다이사이클로펜타디엔과 사이클로펜타디엔을 딜스-알더 반응시켜 제조할 수 있다(Zhongqiang Xiong, Zhentao Mi and Xiangwen Zhang, *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 85, 89-97 (2005); Athelstan L. J. Beckwith 과 Martin L. Gilpin이 *J.C.S. Perkin I*, 1977, pp19-27). 트리사이클로펜타디엔도 endo, exo 방향성에 의하여 4개의 이성질체가 존재 가능하나 Zhongqiang Xiong, Zhentao Mi, Xiangwen Zhang이 *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 85, 89-97 (2005)에 보고한 논문을 보면 이 중에 두 개의 화합물만 약 5:1의 비율로 형성된다고 보고하였다. 본 발명에 따르면 이 endo와 exo 이성질체가 섞여 있는 상태에서 또는 분리되어 순수한 상태에서 공히 적용 가능하다.

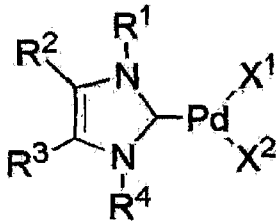
그 밖에 화학식 11로 표시되는 화합물에 있어서 n이 2 이상인 화합물은 각각 분리되어 보고된 바는 없으나, 디사이클로펜타디엔에 열화 반응시키면 n이 1인 화합물과 아울러 혼합물로 얻어지는 것으로 보고되었다(Chemical Engineering Science 56 (2001) 927-935 참조). 이렇게 얻어진 혼합물을 상기 촉매를 이용하여 수소화 반응시켜 상기 화학식 2의 혼합물을 제조할 수 있다.

N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배워된 팔라듐 화합물은 일례로 최근 Sebastian W과 Frank Glorius이 *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1523-1533에 잘 정리하여 보고되었고 팔라듐의 산화상태는 0가와 2가 공히 가능하다.

본 발명의 일 구현예에서는 이와 같은 N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배워된 팔라듐 화합물을 수소화 반응의 촉매로 사용하였으며, 특히 디사이클로펜타디엔, 트리사이클로펜타디엔 및 이와 유사한 사이클로펜타디엔 자체 딜스-알더 반응체에 있어서 올레핀기의 선택적 수소화를 위한 촉매로 사용한 것이다.

N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배워된 팔라듐 화합물의 구체적인 예는 다음 화학식 10의 화합물을 들 수 있다.

#### 화학식 10



상기 식에서,  $R^1$  과  $R^4$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로부터 선택되며;  $R^2$  와  $R^3$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 수소 원자로부터 선택되며;  $X^1$  과  $X^2$ 는 독립적으로, 할로젠 리간드, 치환되거나 치환되지 않은 알릴 리간드, 또는 카복실레이트 리간드로부터 선택되거나 또는 올레핀 리간드 또는 용매 리간드로부터 선택될 수 있고; 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있다.

화학식 10으로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는  $R^1$  과  $R^4$ 는 모두 2,6-다이소프로필페닐(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-)이고;  $R^2$  와  $R^3$ 는 모두 수소원자이고;  $X^1$  과  $X^2$ 는 모두 염소이거나 모두 아세테이트일 수 있으며, 이 경우 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있고, 또는 하나는 염소이고 하나는 알릴인 화합물을 들 수 있는데, 이러한 화합물들은 현재 시중(예, Strem사)에서 구입가능하다.

상기 촉매의 존재 하에서 상기 화학식 11로 표시되는 화합물의 선택적 수소화 반응을 수행함에 있어서 촉매량은 각별히 한정되는 것은 아니나, 수소화 반응의 경제성을 고려할 때 중량을 기준으로 [올레핀]/[Pd]비가 1000 내지 100000인 것이 바람직할 수 있다.

또한 수소화 반응은 용매의 존재 하에서나 용매의 비존재 하에서 수행될 수 있는데, 이때 용매로는 톨루엔, 헥산, 사이클로헥산, 메틸렌클로라이드, THF, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 아세트니트릴, 에틸아세테이트, 디에틸에테르 등이 가능하다.

수소화 반응에 있어서, 수소원자 소스로는 수소 가스(H<sub>2</sub>)나 또는 *Angew.*

*Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 3223에 보고된 바와 같이 개미산을 사용할 수도 있다. 수소 가스( $H_2$ )를 사용하는 것이 경제적으로 더 바람직하며 이때 수소 압력은 상압 내지 100bar 정도까지 가능하나 반응기의 안정성과 반응속도를 고려할 때 5 내지 30bar가 바람직할 수 있다.

반응온도는 상온 내지 200°C가 가능하나 반응의 경제성을 고려할 때 상온이 적당할 수 있다.

수소화 반응 후 산물이 들어 있는 용액을 짧은 실리카 겔 패드들 통과시켜 촉매를 제거하여 순수한 화합물을 얻을 수 있다. 걸러진 촉매로부터 팔라듐 화합물 또는 팔라듐 금속을 회수하여 재사용할 수도 있다.

이와 같은 방법에 의하면 노보넨 유형의 올레핀기만이 선택적으로 수소화된, 화학식 12로 표시되는 화합물을 얻을 수 있는바, 특히 화학식 12에서  $n=0$ 인 화합물 즉, 화학식 3 화합물 내지는 화학식 12에서  $n=1$ 인 화합물 즉, 화학식 8 화합물을 얻을 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 의한 N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 촉매로 하는 경우 수소화의 선택성은 적어도 90% 이상, 실질적으로는 100%의 선택성을 나타낼 수 있다.

또한 본 발명의 일 구현예에 의한 N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 촉매로 하는 경우 촉매 활성(turnover number, TON)은 1000 이상으로, 적은 양의 촉매로도 고수율의 수소화를 가능케 할 수 있다.

이와 같이 디사이클로펜타디엔, 트리사이클로펜타디엔 및 이와 유사한 사이클로펜타디엔 자체 딜스-알더 반응체 등과 같이 서로 상이한 반응성을 갖는 두 개의 올레핀기를 갖는 화합물에 있어서 하나의 올레핀기만을 선택적으로 수소화하여 얻어지는 산물은, 상술한 제1구현예 또는 제2구현예로 예시한 것과 같이 다른 올레핀 화합물과의 공중합체 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

일예로, 디사이클로펜타디엔의 두 개의 올레핀기 중 반응성이 큰 노보넨 유형-올레핀기를 선택적으로 이용한 비닐중합 및 고리개환중합 [ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization)]은 많이 개발되어 보고되어 있다(*Journal of Organometallic Chemistry* 691 (2006) 31143121; Xiaofang Li and Zhaomin Hou, *Macromolecules* 2005, 38, 6767-6769; Xiaofang Li, Masayoshi Nishiura, Kyouichi Mori, Tomohiro Mashiko and Zhaomin Hou, *Chem. Commun.*, 2007, 41374139;

Masahiro Yamazaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213 (2004) 8187. 참조). 이 경우 생성된 폴리머가 올레핀기를 포함하고 있어 직접 상업적으로 사용하기에는 문제가 있다. 올레핀 기는 반응성이 높아 용융 가공할 때 레진의 변형이 일어날 수 있고 또한 내구성도 떨어진다. 이런 이유에서 산업 현장에서 고분자 사슬에 올레핀기를 포함하고 있는 레진을 사용하는 예는 흔하지 않다. 이 경우 고분자 사슬이 포함하는 이중 결합을 수소화 반응을 통해 완전히 제거하는 것이 필수적으로 요구된다. 올레핀기를 포함하는 고분자 화합물에 수소화 반응을 시켜 모든 이중 결합을 단일 결합으로 변화시키는 일은 쉽지 않다.

이런 이유에서, 디사이클로펜타디엔의 두 개의 올레핀기 중 먼저 노보넨 유형-올레핀기만 선택적으로 수소화 반응한 후 얻어진 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔을 단량체로 사용하여 에틸렌과 공중합을 수행할 수 있으며, 이의 일례로는 상기 반응식 5 내지 6으로 나타낸 것과 같은 본 발명의 일 구현예들에 의한 공중합 방법을 들 수 있다.

본 발명에서 제공하는 촉매는 이와 같은 방법으로 공중합체를 제조할 때 요긴하게 사용될 수 있는 환상올레핀 단량체의 선택적 제조를 가능케 할 수 있으며, 이로써 본 발명의 제1구현예 내지 제2구현예에 의한 방법에 따른 공중합체의 상업적 제조를 보다 효율적으로 수행할 수 있도록 할 것으로 기대된다.

이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은바, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1 내지 4. 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔-에틸렌 공중합 (copolymerization)

질소 분위기 하에서 중합 반응기에 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔 (5.37g, 40mmol)과 마그네슘바를 넣고 총량이 28 mL가 되게 톨루엔을 넣었다. 이 중합 반응기를 70°C로 가열하면서 교반하였다. 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물 (0.7 mg, 2  $\mu$ mol)와  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (7.4 mg, 8.0  $\mu$ mol), 트리아이소부틸알루미늄 (160 mg, 800  $\mu$ mol)을 톨루엔 2.0 mL과 드라이박스 안에서 혼합하여 실린지에 넣어서 70 °C의 교반중인 반응기에 투입하고, 에틸렌 가스를 60 psig의 압력으로 주입하였다. 3분 후에 에틸렌 압력을 제거하고 반응기를 개봉하여 메탄올 30 mL를

포함하고 있는 용기에 반응물을 투입하여 침전시켰다. 여과하여 침전물을 얻었다. 100 °C에서 진공 감압하여 침전물에 포함된 잔여 용매를 제거하여 1.8 g의 고분자 물질을 얻었다.

한편 에틸렌 압력을 40 psig, 20 psig, 10 psig로 줄이면서 중합시간은 7.0 분, 8.0 분, 6.0 분으로 조절하여 비스코스한 용액을 얻었고 이로부터 각각 1.8 g, 1.9 g, 0.4 g 고분자 물질을 얻었다. 이렇게 얻어진 고분자 물질을 NMR 분석을 통하여 구조 분석을 명확히 하였다(도 1 내지 도 4 참조). 도 1 내지 도 4에는 에틸렌 압력 20 psig에서 얻어진 공중합체를 규명하였으나, 그 외의 에틸렌 압력에서 얻어진 공중합체 또한 명확히 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔-에틸렌 공중합체로 얻어졌음은 물론이다.

반응에 참여한 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔(HDCPD)의 함량은 도 1의 NMR 구조 분석을 바탕으로 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼의 적분값을 통하여 하기 관계식에 의하여 구하였다.

$$A = 2.5-1.8 \text{ ppm의 적분값}$$

$$B = 1.8 - 0.8 \text{ ppm의 적분값}$$

$$\text{HDCPD 함량} = (A/5)/[(A/5) + (B - 9)/4]$$

유리전이온도(Tg)는 DSC를 통하여 측정하였고 분자량 및 분자량 분포는 GPC를 통하여 폴리스티렌을 스탠다드로 사용하여 측정한 것이다. 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

【표 1】

실시예	에틸렌 압력 (psig)	HDCPD 함량 (mol %)	촉매 활성 (kg/Ti-molh)	유리전이온도 T <sub>g</sub> (°C)	중량평균분자량 (Mw) (g/mol)	분자량 분포 Mw/Mn
1	60	24	1.810 <sup>4</sup>	-2.8	54000	1.7
2	40	30	7.310 <sup>3</sup>	17.4	47000	1.6
3	20	33	7.310 <sup>3</sup>	62.4	44000	1.5
4	10	50	2.010 <sup>3</sup>	100.8	33000	1.5

실시예 5. 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔-노보넨-에틸렌 삼중공중합 (terpolymerization)

질소 분위기하에서 중합 반응기에 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔 (2.7

g, 20 mmol)과 노보넨 (1.9 g, 20 mmol), 그리고 마그네틱바를 넣고 총량이 28 mL가 되게 톨루엔을 넣었다. 이 중합 반응기를 70°C로 가열하며 교반하였다. 화학식 6으로 표시되는 촉매 (0.7 mg, 2  $\mu$ mol)와  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (7.4 mg, 8  $\mu$ mol), 트리아이소부틸알루미늄(160 mg, 800  $\mu$ mol)을 톨루엔 2 mL와 드라이박스 안에서 혼합하여 실린지에 넣어서 70°C의 교반중인 반응기에 투입하고 에틸렌 가스를 40 psig의 압력으로 주입하였다. 7분 후에 에틸렌 압력을 제거하고 반응기를 개봉하여 메탄올 30 mL 투입하여 침전시켰다. 여과하여 파우더를 얻고 이를 100 °C에서 진공 감압하여 침전물에 포함된 잔여 용매를 제거하여 1.8 g의 고분자 물질을 얻었다.

얻어진 고분자의 유리전이온도는 100.4°C이고 중량평균분자량은 96000, 분자량 분포 (Mw/Mn)는 1.47이었다.

도 5에, 얻어진  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 보여 준다. 이 스펙트럼의 적분값을 분석하여 세 개 단량체의 함량을 구할 수 있는데, 그 결과 함량은 아래 해석을 통하여 에틸렌 : 노보넨 : 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔의 비가 10 : 4.0 : 1.0이다.

제일 왼쪽, 2.3-2.4 ppm의 시그널: HDCPD  $\Rightarrow$  적분값 1.0

1.9 - 2.3 ppm 시그널: HDCPD의 4개 수소 시그널 + 노보넨의 2개 수소 시그널

0.8 - 1.9 시그널: HDCPD의 9개 수소 시그널 + 노보넨의 8개 수소 시그널 + 에틸렌의 4개 수소 시그널

#### 실시에 6. 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔-사이클로펜텐-에틸렌 삼중공중 (terpolymerization)

질소 분위기하에서 중합 반응기에 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔 (2.7 g, 20 mmol)과 사이클로펜텐 (1.4 g, 20 mmol), 그리고 마그네틱바를 넣고 총량이 28 mL가 되게 톨루엔을 넣었다. 이 중합 반응기를 70°C로 가열하며 교반하였다. 화학식 6으로 표시되는 촉매 (0.69 mg, 2  $\mu$ mol)와  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (7.4 mg, 8  $\mu$ mol), 트리아이소부틸알루미늄(160 mg, 800  $\mu$ mol)을 톨루엔 2 mL와 드라이박스 안에서 혼합하여 실린지에 넣어서 70°C의 교반중인 반응기에 투입하고 에틸렌 가스를 20 psig의 압력으로 주입하였다. 6분 30초 후에 에틸렌 가스를 제거하고 반응기를 개봉하여 반응을 종결하였다. 메탄올 30 mL 투입하여 침전시켰다. 여과하여 파우더를 얻고 이를 100 °C에서 진공 감압하여 침전물에 포함된 잔여 용매를 제거하여

0.73 g의 고분자를 얻었다. 얻어진 고분자의 유리전이온도는 18.4 °C이고 무게평균 분자량은 76000, 분자량 분포 ( $M_w/M_n$ )은 1.6 이다.

도 6은 얻어진 고분자 화합물의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 보여 준다. 이 스펙트럼의 적분값을 분석하여 세 개 단량체의 함량을 구할 수 있다. 그 함량은 아래 해석을 통하여 에틸렌 : 사이클로펜텐 : 5,6-디하이드로디사이클로펜타디엔의 비가 5.5 : 4.5 : 1.0이다.

제일 왼쪽, 2.3-2.4 ppm의 시그널: HDCPD  $\Rightarrow$  적분값 1.0

1.7 - 1.9 ppm 시그널: 사이클로펜텐의 2개 수소 시그널

0.8 - 1.7 시그널: HDCPD의 9개 수소 시그널 + 사이클로펜텐의 6개 수소 시그널 + 에틸렌의 4개 수소 시그널

#### 합성예: 디하이드로트리사이클로펜타디엔 화합물 합성 및 정제

디사이클로펜타디엔을 170°C로 가열하면서 증류하여 사이클로펜타디엔을 받아낸다. 얻어진 사이클로펜타디엔 160 g과 디사이클로펜타디엔 320 g을 고압 반응기에 넣고 150°C에서 질소 압력 20 bar를 가한 상태에서 300 rpm으로 12시간 교반한다. 반응 후 먼저 70°C에서 진공 증류를 통해 반응하지 않은 사이클로펜타디엔과 디사이클로펜타디엔을 제거하였다(380 g). 에탄올 900ml을 가한 후 80°C에서 환류 가열하여 남아있는 고형의 물질을 녹인 후 냉장고에 보관하여 재결정한 후 필터를 통해 순수한 트리사이클로펜타디엔 67 g을 얻었다.

얻어진 트리사이클로펜타디엔 (63 g, 0.318 mol)과 화학식 10에 있어서  $R^1$ ,  $R^4 = 2,6$ -다이소프로필페닐;  $R^2$ ,  $R^3 = \text{H}$ ;  $X^1 = \text{알릴}$ ;  $X^2 = \text{Cl}$ 인 화합물(18 mg, 0.0318 mmol), 메틸렌클로라이드 (204 mL)를 함께 고압 반응기에 넣고 25°C에서 수소 압력 20 bar를 가하고 300 rpm으로 12시간 교반한다. 실리카 겔을 통과시켜 촉매를 제거한 후 용매를 진공감압하여 제거하여 순수한 화합물 63 g을 얻었다(수율 99%).

#### 실시예 7-15. 디하이드로트리사이클로펜타디엔-에틸렌 공중합

질소 분위기 하에서 중합 반응기에 상기 합성예로부터 얻어지는 디하이드로트리사이클로펜타디엔(8.01 g, 40 mmol)을 넣고 총량이 28 mL가 되게 톨루엔을 첨

가하였다. 이 중합 반응기를 70°C 항온조에 담근후 열적평형에 도달하도록 한 후, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물 (1.4 mg, 4  $\mu\text{mol}$ )과  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  (14.7 mg, 16.0  $\mu\text{mol}$ ), 트리아이소부틸알루미늄 (160 mg, 800  $\mu\text{mol}$ )을 톨루엔 2.0 mL에 녹여 활성화된 촉매를 주사기를 이용해 반응기에 투입했다. 에틸렌 가스를 60 psig의 압력으로 주입한 후 8분간 교반하였다. 에틸렌 압력을 제거하고 반응기를 개봉하여 메탄올 30 mL를 포함하고 있는 용기에 반응물을 투입하여 생성된 고분자를 침전시켰다. 여과하여 침전물을 얻고 이를 100 °C에서 진공 감압하여 침전물에 포함된 잔여 용매를 제거하여 2.2 g의 고분자 물질을 얻었다.

다음 표 2에 나타낸 것과 같이, 상기한 방법에 있어서 디하이드로트리사이클로펜타디엔 양은 8.01 g (농도 1.4 mmol/mL)으로 고정하고 에틸렌 압력을 60 psig, 40 psig, 30 psig, 20 psig, 10 psig로 변화시키면서 점액성의 용액이 얻어질 시점까지 (각각 8.0 분, 5.0 분, 6.0 분, 6.0 분, 9.0분) 중합을 수행하여 이로부터 각각 2.2 g, 1.8 g, 1.2 g, 1.6 g, 0.6 g 고분자 물질을 얻었다.

또한 에틸렌 압력은 20 psig로 고정한 후 디하이드로트리사이클로펜타디엔 단량체의 농도를 1.4, 1.8, 2.1, 2.8, 3.2 mmol/mL로 변화시키면서 동일한 방법으로 점액성의 용액이 얻어질 시점까지 (각각 6.0 분, 8.0 분, 6.0 분, 7.0 분, 7.0 분) 중합을 수행하여 이로부터 각각 1.6 g, 2.3 g, 1.3 g, 1.4 g, 2.2 g 고분자 물질을 얻었다.

이렇게 얻어진 고분자 물질을  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 통한 구조 분석을 하여 고분자내의 디하이드로트리사이클로펜타디엔 함량을 구하였다.

일례로, 도 7은 에틸렌 압력 20 psig, 디하이드로트리사이클로펜타디엔 3.2 mmol/mL 농도에서 얻어진 디하이드로트리사이클로펜타디엔/에틸렌 공중합체(실시예 15)의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 보여준다. 디하이드로트리사이클로펜타디엔(HTCPD)의 함량은  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼의 적분값을 통하여 하기 관계식에 의하여 구하였다.

$$A = 2.45 - 1.75 \text{ ppm의 적분값}$$

$$B = 1.65 - 0.75 \text{ ppm의 적분값}$$

$$\text{HTCPD 함량} = (A/10)/[(A/10) + (B - 10)/4]$$

유리전이온도(Tg)는 Thermal Analysis 사에서 제조된 model-Q10의 DSC를 통하여 온도를 15 °C/분의 속도로 온도를 올리면서 두 번 스캔하여 측정하였다. 분자량 및 분자량 분포는 Waters사에서 제조된 Model 150-C+의 GPC를 통하여 30 °C에서 THF 용매에서 폴리스티렌을 스탠다드로 사용하여 측정된 것이다.

다음 표 2는 중합결과를 종합하여 보여준다.

【표 2】

실시예	에틸렌 압력 (psig)	에틸렌 농도 (M)	HTCPD 농도 (M)	반응 시간 (분)	수득 양	활성 (kg/Ti-molh)	HTCPD 함량 (mol %)	T <sub>g</sub> (°C)	(Mw)	Mw/Mn
7	60	1.90	1.4	8.0	2.2	4.110 <sup>3</sup>	20	64	11,226	1.18
8	40	1.30	1.4	5.0	1.8	5.310 <sup>3</sup>	21	76	13,871	1.24
9	30	0.95	1.4	6.0	1.2	2.810 <sup>3</sup>	26	101	12,248	1.19
10	20	0.63	1.4	6.0	1.6	3.910 <sup>3</sup>	31	126	10,604	1.13
11	10	0.32	1.4	9.0	0.6	1.810 <sup>3</sup>	41	165	9,401	1.10
12	20	0.63	1.8	8.0	2.3	4.310 <sup>3</sup>	33	135	11,135	1.15
13	20	0.63	2.1	6.0	1.3	3.310 <sup>3</sup>	40	156	9,455	1.10
14	20	0.63	2.8	7.0	1.4	3.010 <sup>3</sup>	44	174	9,624	1.09
15	20	0.63	3.2	7.0	2.2	4.710 <sup>3</sup>	45	177	10,367	1.09

상기 표 2의 결과로부터, 디하이드로트리사이클로펜타디엔 화합물을 이용한 환상올레핀계 공중합체는 높은 유리전이온도를 나타냄을 알 수 있다. 이로써 본 발명의 일 구현예들에 의한 디하이드로트리사이클로펜타디엔 화합물-에틸렌 공중합체는 열적 안정성이 우수하여 광범위한 분야에 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

한편, 본 발명의 일 구현예에서와 같이 디하이드로트리사이클로펜타디엔 화합물(HTCPD)-에틸렌 공중합체가 다른 환상올레핀 공중합체에 비하여 유리전이온도가 향상된 것임을 보다 용이하게 보이기 위하여, 참고적으로 다른 사이클로펜타디엔류(디하이드로디사이클로펜타디엔 화합물(HDCPD) 및 노보넨 화합물)로부터 얻어지는 환상올레핀 공중합체와 유리전이온도를 대비하여 도 8로 나타내었다.

도 8은 환상올레핀의 물비를 달리하여 얻어지는 3종의 환상올레핀 공중합체(HTCPD/에틸렌 공중합체, Norbonene/에틸렌 공중합체, HDCPD/에틸렌 공중합체)의 유리전이온도 추이를 나타낸 것으로, 열적 안정성 측면에서 HTCPD/에틸렌 공중합체가

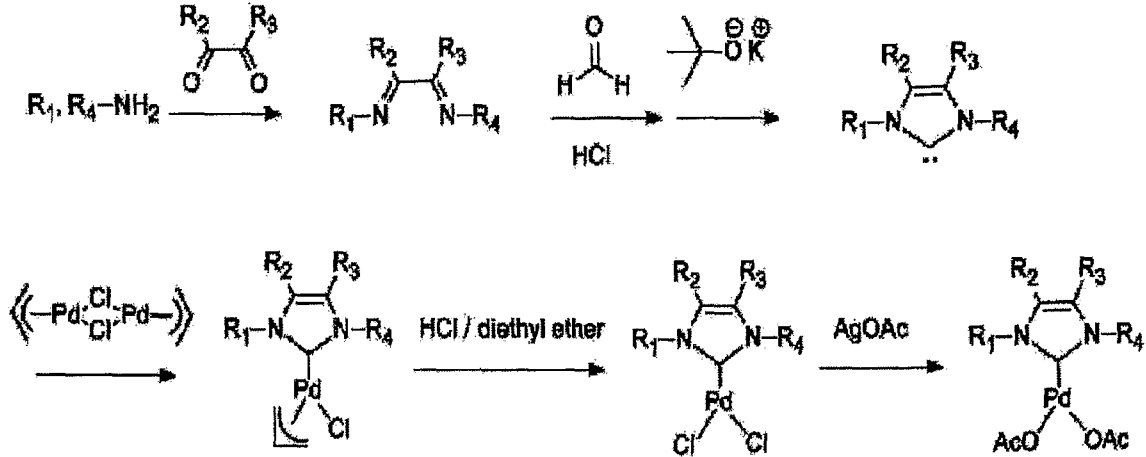
우수함을 알 수 있다.

제조예 1:  $R^1 = R^4 = 2,6\text{-디이소프로필페닐}$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ;  $X^1 = \text{알릴}$ ;  $X^2 = Cl$   
인 화학식 10으로 표시되는 화합물의 제조

하기 반응식 8은 상기 표제 화합물의 제조방법을 정리한 것이다.

2,6-디이소프로필아닐린 (15 g, 84.7 mmol)을 1-프로판올 67 ml 과 물 15 ml 에 녹인 후 글리옥살(40% 수용액, 5.6 g, 38.5 mmol)을 첨가하였다. 70°C에서 한 시간 반응 후 온도를 상온으로 낮춘 다음 여과하였다. 남은 고체들을 메틸렌클로라이드에 녹여서 무수황산마그네슘 첨가해서 여과 후, 여과된 용액을 진공 감압하여 용매를 제거하였다. 이렇게 얻어진 화합물(5.048 g, 12.73 mmol)과 파라포름알데히드(0.458 g, 15.27 mmol)를 톨루엔 83 ml에 녹여서 100°C에서 2시간 교반하였다. 그 후 40°C까지 온도를 낮추고 염산(4 N, d=1.05 g/ml 디옥산 용액, 4.01 g, 15.27 mmol)을 첨가한 후 얻어진 침전물을 여과하였다. 얻은 고체 화합물을 메틸렌클로라이드에 녹여서 무수황산마그네슘으로 물기를 제거하고, 여과된 용액을 진공 감압하여 용매를 제거하였다. 이렇게 얻어진 화합물(1.753 g, 4.124 mmol)과 포타슘터셔리부톡사이드(0.508 g, 4.537 mmol)를 테트라하이드로퓨란 24 ml에 녹여 4시간 교반시켜 반응시켰다. 진공 감압하여 용매를 제거한 후 톨루엔에 녹여 셀라이트를 이용하여 여과하였다. 여과된 용액을 진공 감압하여 용매를 제거하였다. 이렇게 얻어진 화합물 (1.335 g, 3.435 mmol)과 팔라듐알릴클로라이드 (0.629 g, 3.435 mmol)를 테트라하이드로퓨란 8 ml에 녹여 4시간 교반하였다. 실리카겔을 통과시켜 여과한 후 용액을 진공 감압하여 용매를 제거하여 상기 표제의  $R^1 = R^4 = 2,6\text{-디이소프로필페닐}$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ;  $X^1 = \text{알릴}$ ;  $X^2 = Cl$ 인 화학식 10으로 표시되는 화합물을 얻었다.

(반응식 8)



제조예 2:  $R^1 = R^4 = 2,6\text{-다이소프로필페닐}$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ;  $X^1 = X^2 = Cl$ 인 화학식 10으로 표시되는 화합물의 제조

제조예 1의 화합물(0.508 g, 0.889 mmol)에 염산 (1 M 에테르 용액) 6.5 ml 를 가한 후 3시간 교반하였다. 침전물을 여과로 얻어내고 이를 헨탄으로 세척하여 고체 화합물을 얻어내고 이를 진공 감압하여 잔여 용매를 제거하여 상기 표제의  $R^1 = R^4 = 2,6\text{-다이소프로필페닐}$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ;  $X^1 = X^2 = Cl$ 인 화학식 10으로 표시되는 화합물을 얻었다.

제조예 3:  $R^1 = R^4 = 2,6\text{-다이소프로필페닐}$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ;  $X^1 = X^2 = OC(O)CH_3$  화학식 10으로 표시되는 화합물의 제조

제조예 2에서 얻어진 화합물(0.564 g, 0.498 mmol)과 실버아세테이트 (0.332 g, 1.992 mmol)를 테트라하이드로퓨란 30 mL에서 1시간 교반하였다. 셀라이트를 이용하여 여과한 후 여과된 용액을 진공 감압하여 용매를 제거하여 상기 표제의  $R^1 = R^4 = 2,6\text{-다이소프로필페닐}$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ;  $X^1 = X^2 = OC(O)CH_3$  화학식 10으로 표시되는 화합물을 얻었다.

실시예 16

트리사이클로펜타디엔 (77 g, 0.388 mol)과 상기 제조예 1로부터 얻어지는

화합물(22 mg, 0.0385 mmol), 메틸렌클로라이드 (250 mL)를 함께 고압 반응기에 넣고  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 감압하여 공기를 제거하였다.  $25^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 올린 후 수소 압력 20 bar를 가하고 300 rpm으로 12시간 교반하였다. 반응기를 열어 반응 용액을 실리카 겔에 통과시켜 촉매를 제거한 후 용매를 진공 감압하여 제거하여 순수한 화합물 77 g을 얻었다(수율 100%, 선택성 100%).

도 9는 순수하게 분리된 트리사이클로펜타디엔 화합물의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼, 도 10은 수소화 반응하여 얻어진 화합물의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼, 도 3은  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼을 보여 준다. 도 10을 보면, 도 9와 비교했을 때 노보넨-유형의 올레핀기를 나타내는 6 ppm 부분의 1 개의 피크가 사라진 것과 사이클로펜텐-유형의 올레핀기를 나타내는 5.4 ~ 5.7 ppm 부분의 2 개의 피크가 여전히 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 11의  $^{13}\text{C}$  NMR을 보면 사이클로펜텐-유형의 올레핀기의 탄소를 나타내는 132 ppm 부분의 2 개의 피크와 노보넨-유형의 올레핀기가 수소화 반응된 탄소를 포함하는 지방족 탄소들을 나타내는 20 ppm ~ 50ppm 부분의 13개의 피크를 확인할 수 있다. 이것으로부터 노보넨-유형의 올레핀기만이 100% 선택적으로 수소화 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

#### 실시예 17

트리사이클로펜타디엔 (3.2 g, 0.016 mol)과 제조예 1로부터 얻어지는 화합물 (9.1 mg, 0.016 mmol), 톨루엔 (10 mL)을 함께 고압 반응기에 넣고  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 감압하여 공기를 제거하였다.  $25^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 올린 후 수소 압력 10 bar를 가하고 12시간 교반하였다. 반응기를 열어 반응 용액을 실리카 겔에 통과시켜 촉매를 제거한 후 용매를 진공 감압하여 제거하여 순수한 화합물 3.2 g을 얻었다(수율 100%, 선택성 100%).  $^1\text{H}$ 과  $^{13}\text{C}$  NMR 분석 결과 도 10 및 도 11과 동일한 스펙트럼이 얻어졌다.

#### 실시예 18

트리사이클로펜타디엔(70 mg, 0.353 mmol)과 제조예 2로부터 얻어지는 화합물(2.0 mg, 3.53  $\mu\text{mol}$ ), 듀트레이티드벤젠(0.3 mL)를 함께 NMR 튜브에 넣고  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 감압하여 공기를 제거하였다.  $25^{\circ}\text{C}$ 로 온도를 올린 후 수소를 상압으로 가하고 12시간 후 NMR로 반응 결과를 확인하였다.  $^1\text{H}$ 과  $^{13}\text{C}$  NMR 분석 결과 도 10 및 도 11과 동일한 스펙트럼이 얻어졌다.

### 실시예 19

트리사이클로펜타디엔 (63 mg, 0.318 mmol)과 제조예 3 으로부터 얻어지는 화합물 (2.0 mg, 3.17  $\mu$ mol), 듀트레이티드벤젠 (0.3 mL)을 함께 엔엠알 튜브에 넣고 -78°C에서 감압하여 공기를 제거하였다. 25°C로 온도를 올린 후 수소를 상압으로 가하고 12시간 후 NMR로 반응 결과를 확인하였다.  $^1\text{H}$ 과  $^{13}\text{C}$  NMR 분석 결과 도 10 및 도 11과 동일한 스펙트럼이 얻어졌다.

### 실시예 20

디사이클로펜타디엔 (4.6 g, 34.99 mmol)과 상기 제조예 1로부터 얻어지는 화합물(2 mg, 0.0035 mmol), 메틸렌클로라이드(20 mL)를 함께 고압 반응기에 넣고 -78°C에서 감압하여 공기를 제거하였다. 25°C로 온도를 올린 후 수소 압력 20 bar를 가하고 6시간 교반하였다. 반응기를 열어 반응 용액을 실리카 겔에 통과시켜 촉매를 제거한 후 용매를 진공 감압하여 제거하여 순수한 화합물 4.6 g을 얻었다(수율 100%, 선택성 100%).

도 12는 시중에서 구입한 디사이클로펜타디엔의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼, 도 13은 수소화 반응하여 얻어진 화합물의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼, 도 14는  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼을 보여 준다. 도 13을 보면, 도 12와 비교했을 때 노보넨-유형의 올레핀기를 나타내는 5.5 ppm 부분의 1 개의 피크가 사라지고 사이클로펜텐-유형의 올레핀기만 5.4 ~ 5.8 ppm에 남아있는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 14의  $^{13}\text{C}$  NMR을 보면 사이클로펜텐-유형의 올레핀기의 탄소를 나타내는 132 ppm 부분의 2 개의 피크와 노보넨-유형의 올레핀기가 수소화 반응된 탄소를 포함하는 지방족 탄소들을 나타내는 20 ppm ~ 50ppm 부분의 8개의 피크를 확인할 수 있다. 이것으로부터 노보넨-유형의 올레핀기만이 100% 선택적으로 수소화 반응이 이루어졌음을 확인할 수 있다.

### 비교예 1

질소 분위기하에서 엔엠알튜브에  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (1.1 mg, 4.5  $\mu$ mol)와 부틸리튬 (2.5M 헥산용액) (12.4 mg, 45  $\mu$ mol) 및 트리사이클로펜타디엔 (30 mg, 0.15 mmol)을 넣고 듀트레이티드 벤젠에 녹인 후 -78°C에서 감압후 상온에서 상압으로 수소를 채운다. 5시간 후 노보넨-유형의 올레핀기가 모두 수소화 반응되기 이전에 사이클로펜텐-유형의 올레핀도 수소화 반응되기 시작하는 것을 NMR로 확인하였다.

그 결과, 반응 초기부터 두 개의 올레핀기가 동시에 수소화 반응에 참여하는 것을 볼 수 있었고 10 시간 후에는 모든 올레핀기가 다 환원된 것을 확인할 수 있었다. 도 15는 두 개의 올레핀기가 모두 환원된 화합물의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 보여 준다.

#### 비교예 2

질소 분위기하에서 엔엠알튜브에 Rh/Al (16 mg)과 트리사이클로펜타디엔 (30 mg, 0.15 mmol)을 넣고 듀트레이티드 벤젠에 녹인 후  $-78^\circ\text{C}$ 에서 감압후 상온에서 상압으로 수소를 채운다. 1 시간 후 노보넨 유형의 올레핀기가 모두 수소화 반응되기 이전에 사이클로펜텐 유형의 올레핀도 수소화 반응되기 시작하는 것을 NMR로 확인하였다.

그 결과, 반응 초기부터 두 개의 올레핀기가 동시에 수소화 반응에 참여하는 것을 볼 수 있었고 5 시간 후에는 모든 올레핀기가 다 환원되어 도 15의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼과 동일한 스펙트럼이 얻어졌다.

#### 비교예 3

질소 분위기하에서 엔엠알튜브에 Pd/C (8 mg, 0.08 mmol)과 트리사이클로펜타디엔 (30 mg, 0.15 mmol)을 넣고 듀트레이티드 벤젠에 녹인 후  $-78^\circ\text{C}$ 에서 감압후 상온에서 상압으로 수소를 채운다. 1 시간 후에 노보넨 유형의 올레핀기가 모두 수첨되기 이전에 사이클로펜텐 유형의 올레핀도 수소화 반응되기 시작하는 것을 NMR로 확인하였다.

그 결과, 반응 초기부터 두 개의 올레핀기가 동시에 수소화 반응에 참여하는 것을 볼 수 있었고 6 시간 후에는 모든 올레핀기가 다 환원되어 도 15의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼과 동일한 스펙트럼이 얻어졌다.

#### 비교예 4

디사이클로펜타디엔 (4.6 g, 34.99 mmol)과 Pd/C (500 mg, 4.70 mmol), 메틸렌클로라이드 (20 mL)를 함께 고압 반응기에 넣고  $-78^\circ\text{C}$ 에서 감압하여 공기를 제거하였다.  $25^\circ\text{C}$ 로 온도를 올린 후 수소 압력 20 bar를 가하고 2시간 교반하였다. 반응기를 열어 반응 용액을 실리카 겔에 통과시켜 촉매를 제거한 후 용매를 진공 감압하여 제거하여 순수한 화합물을 얻었다.

도 16은 두 개의 올레핀기가 모두 환원된 화합물의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼을 보여

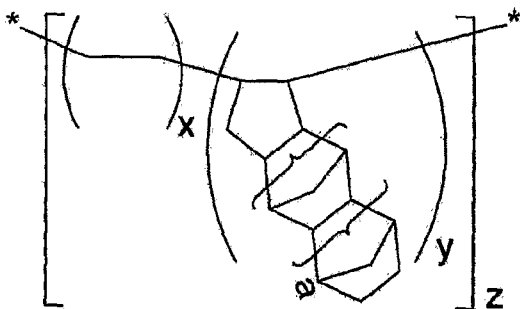
준다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

다음 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 환상올레핀계 고분자 화합물.

화학식 1



상기 식에서, a는 0 또는 1이고, x:y의 몰비는 99:1 내지 1:99이고, z는 평균값이 10 내지 20,000이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 다음 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 환상올레핀계 고분자 화합물.

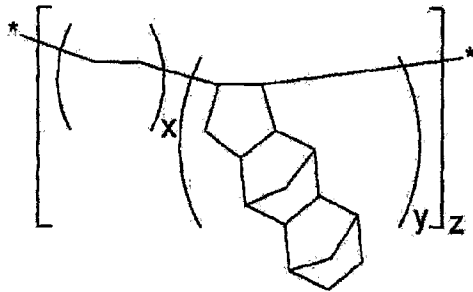
화학식 2



【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 다음 화학식 7로 표시되는 반복단위를 포함하는 것을 특징으로 하는 환상올레핀계 고분자 화합물.

화학식 7



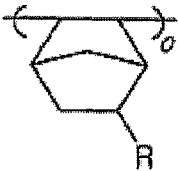
【청구항 4】

제 1 항에 있어서, x:y의 몰비는 90:10 내지 50:50이고, z는 평균값이 500 - 3000인 것을 특징으로 하는 환상올레핀계 고분자 화합물.

【청구항 5】

제 2 항에 있어서, 다음 화학식 4로 표시되는 반복단위를 더 포함하며, x:(y+o)의 몰비는 10:90 내지 90:10인 것을 특징으로 하는 환상올레핀계 고분자 화합물.

화학식 4



상기 식에서, R은 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기이다.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, R은 수소원자인 것을 특징으로 하는 환상올레핀계 고분자 화합물.

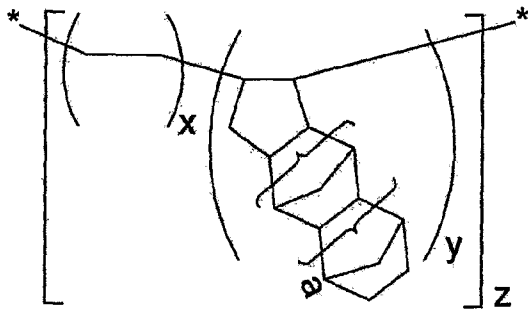
【청구항 7】

하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을, 트리메틸알루미늄 단독 또는 트리아이소부틸알루미늄과의 혼합물을 부분 가수 분해하여 얻어지는 화합물인 메틸알루미늄옥산,  $Al(R^3)_3$ (여기서,  $R^3$ 는 서로 같거나 다른 것으로 할로겐 라디칼, 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌 라디칼),  $B(Ar_f)_3$ (여기서,  $Ar_f$ 는 불소원자로 치환된 아릴기), 및  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$ (여기서,  $Ar_f$ 는 상기 정의한 바와 같고  $[L]^+$ 는 카보캐트이온 또는 3차

암모늄) 중에서 선택된 단독 또는 혼합물을 조촉매로 사용하여 활성화시킨 촉매의 존재 하에,

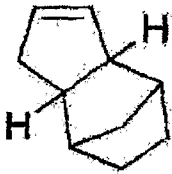
다음 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 화학식 8로 표시되는 화합물을, 에틸렌과 함께 비닐 중합하여 다음 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 환상올레핀계 고분자 화합물을 제조하는 방법.

화학식 1

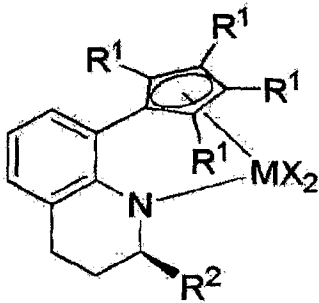


상기 식에서, a는 0 또는 1이고, x:y의 몰비는 99:1 내지 1:99이고, z는 평균값이 10 내지 20,000이다.

화학식 3



화학식 6



상기 식에서, M은 Ti, Zr, Hf 이고; X는 할로젠, 또는 탄소수 1-20의 알킬기 이고; R<sup>1</sup>은 서로 같거나 다른 것으로 수소 라디칼, 탄소수 1-20의 알킬기, 알케닐기

또는 알킬닐기이고;  $R^2$ 는 서로 같거나 다른 것으로 수소 라디칼, 탄소수 1-20의 알킬기, 알케닐기, 알키닐기이다.

화학식 8



**【청구항 8】**

제 7 항에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 다음 화학식 5로 표시되는 화합물을, 에틸렌과 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

화학식 5



상기 식에서, R은 수소원자 또는 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기 또는 페닐기이다.

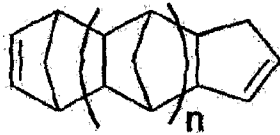
**【청구항 9】**

제 7 항에 있어서, 화학식 6으로 표시되는 화합물에 있어서 M은 Ti, X는 메틸기 또는 염소 라디칼,  $R^1$ 과  $R^2$ 는 모두 메틸기이고;  $Al(R^3)_3$ 에서  $R^3$ 는 메틸기, 에틸기 또는 이소부틸기이고;  $B(Ar_f)_3$ 에서  $Ar_f$ 는 펜타플루오르페닐( $C_6F_5$ )기이고;  $[L]^+[B(Ar_f)_4]^-$ 에서  $Ar_f$ 는 펜타플루오르페닐( $C_6F_5$ )기이고  $[L]^+$ 는  $[Ph_3C]^+$  또는  $[PhNMe_2H]^+$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

**【청구항 10】**

제 7 항에 있어서, 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 화학식 8로 표시되는 화합물은 N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 촉매로 이용하여, 하기 화학식 9로 표시되는 화합물의 올레핀기를 선택적으로 수소화하여 얻어지

화학식 9

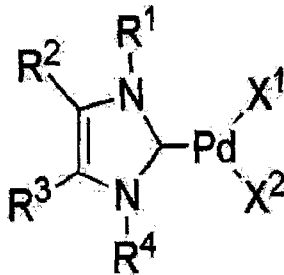


(여기서  $n = 0$  또는  $1$ 이다.)

【청구항 11】

제 10 항에 있어서, N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물이 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물 중 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

화학식 10



상기 식에서,  $R^1$  과  $R^4$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로부터 선택되며;  $R^2$  와  $R^3$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 수소 원자로부터 선택되며;  $X^1$  과  $X^2$ 는 독립적으로, 할로젠 리간드, 치환되거나 치환되지 않은 알릴 리간드, 또는 카복실레이트 리간드로부터 선택되거나 또는 올레핀 리간드 또는 용매 리간드로부터 선택될 수 있고; 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있다.

【청구항 12】

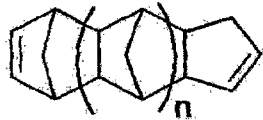
제 11 항에 있어서, 화학식 10으로 표시되는 화합물에 있어서  $R^1$  과  $R^4$ 는 모두 2,6-디아이소프로필페닐(2,6- $iPr_2C_6H_3$ -)이고;  $R^2$  와  $R^3$ 는 모두 수소원자이고;  $X^1$  과  $X^2$ 는 모두 염소이거나 모두 아세테이트일 수 있으며, 이 경우 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있고, 또는 하나는 염소이고 하나는 알릴인 화합물인 것

을 특징으로 하는 방법.

【청구항 13】

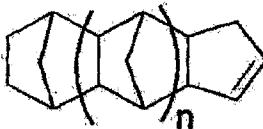
N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물을 촉매로 이용하여, 하기 화학식 11로 표시되는 화합물의 올레핀기를 선택적으로 수소화하여 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 제조하는 방법.

화학식 11



(여기서 n = 0에서 10이다.)

화학식 12



(여기서 n = 0에서 10이다.)

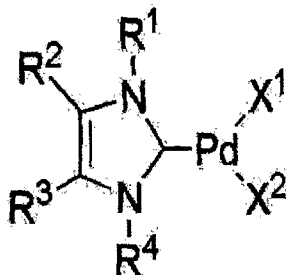
【청구항 14】

제 13 항에 있어서, 화학식 11로 표시되는 화합물과 화학식 12로 표시되는 화합물은 n이 0 또는 1인 화합물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 15】

제 13 항에 있어서, N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물이 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물 중 선택되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

화학식 10



상기 식에서, R<sup>1</sup> 과 R<sup>4</sup>는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로부터

터 선택되며;  $R^2$  와  $R^3$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 수소 원자로부터 선택되며;  $X^1$  과  $X^2$ 는 독립적으로, 할로젠 리간드, 치환되거나 치환되지 않은 알릴 리간드, 또는 카복실레이트 리간드로부터 선택되거나 또는 올레핀 리간드 또는 용매 리간드로부터 선택될 수 있고; 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있다.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서, 화학식 10으로 표시되는 화합물에 있어서  $R^1$  과  $R^4$ 는 모두 2,6-디아이소프로필페닐( $2,6-iPr_2C_6H_3-$ )이고;  $R^2$  와  $R^3$ 는 모두 수소원자이고;  $X^1$  과  $X^2$ 는 모두 염소이거나 모두 아세테이트일 수 있으며, 이 경우 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있고, 또는 하나는 염소이고 하나는 알릴인 화합물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

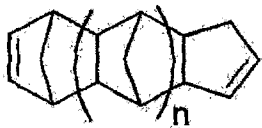
【청구항 17】

N-헤테로사이클릭카빈에 의하여 배위된 팔라듐 화합물로 되는, 반응성이 서로 상이한 두 개의 올레핀기를 가지고 있는 화합물에 있어서 하나의 올레핀기만을 선택적으로 수소화하기 위한 촉매.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서, 반응성이 서로 상이한 두 개의 올레핀기를 가지고 있는 화합물은 다음 화학식 11로 표시되는 것임을 특징으로 하는 촉매.

화학식 11



(여기서  $n = 0$ 에서 10이다.)

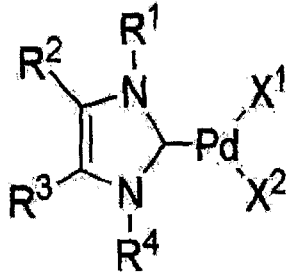
【청구항 19】

제 18 항에 있어서, 반응성이 서로 상이한 두 개의 올레핀기를 가지고 있는 화합물은 화학식 11에서  $n$  이 0 또는 1인 화합물인 것임을 특징으로 하는 촉매.

【청구항 20】

하기 화학식 10으로 표시되는 화합물 중 선택되는 것임을 특징으로 하는 촉매.

화학식 10



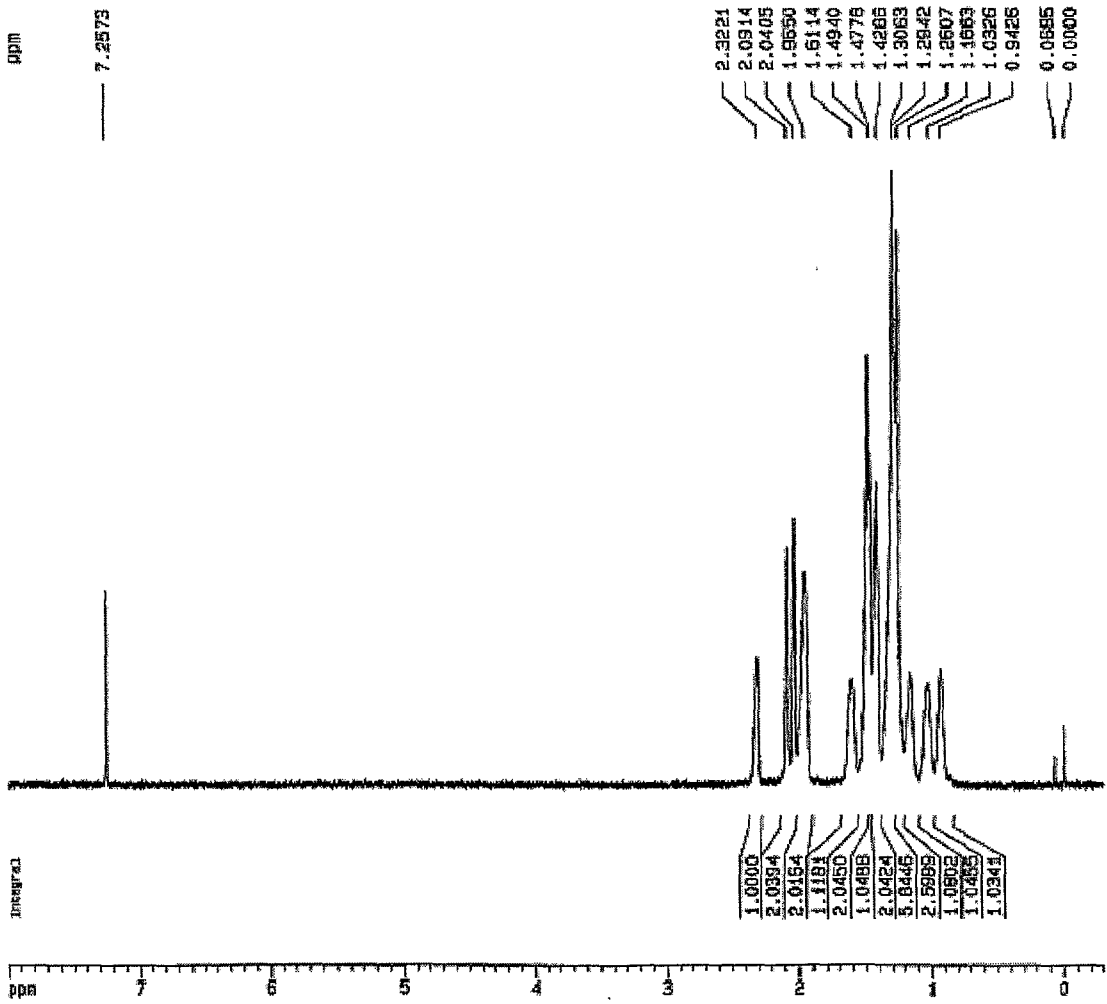
상기 식에서,  $R^1$  과  $R^4$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로부터 선택되며;  $R^2$  와  $R^3$ 는 독립적으로, N, O, S 등의 헤테로 원자로 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 수소 원자로부터 선택되며;  $X^1$  과  $X^2$ 는 독립적으로, 할로젠 리간드, 치환되거나 치환되지 않은 알릴 리간드, 또는 카복실레이트 리간드로부터 선택되거나 또는 올레핀 리간드 또는 용매 리간드로부터 선택될 수 있고; 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있다.

【청구항 21】

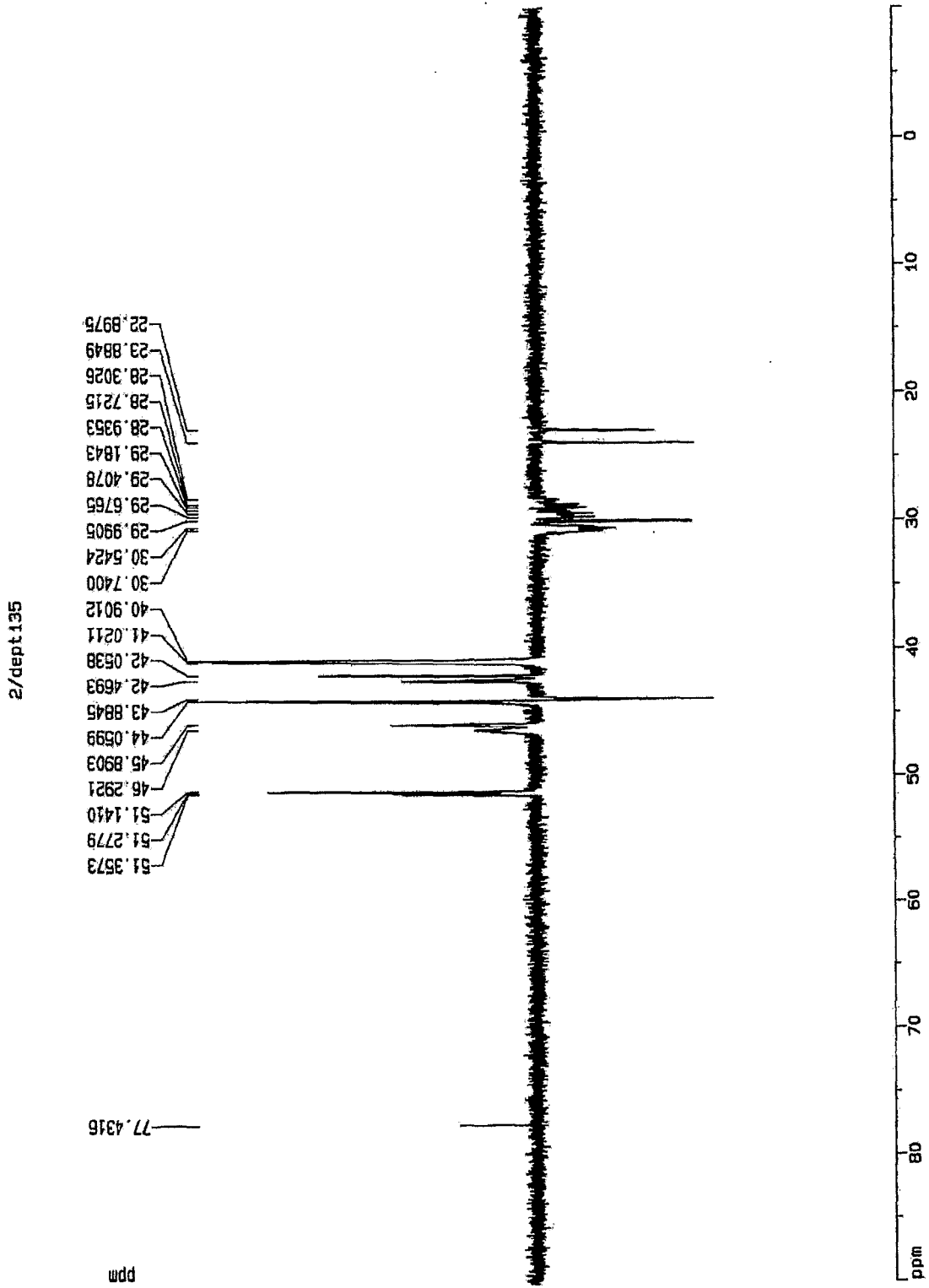
제 20 항에 있어서, 화학식 10으로 표시되는 화합물은  $R^1$  과  $R^4$ 는 모두 2,6-디아이소프로필페닐(2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-)이고;  $R^2$  와  $R^3$ 는 모두 수소원자이고;  $X^1$  과  $X^2$ 는 모두 염소이거나 모두 아세테이트일 수 있으며, 이 경우 두 개의 화합물이 다이머 형태로 존재할 수 있고, 또는 하나는 염소이고 하나는 알릴인 화합물인 것을 특징으로 하는 촉매.

【도면】

【도 1】

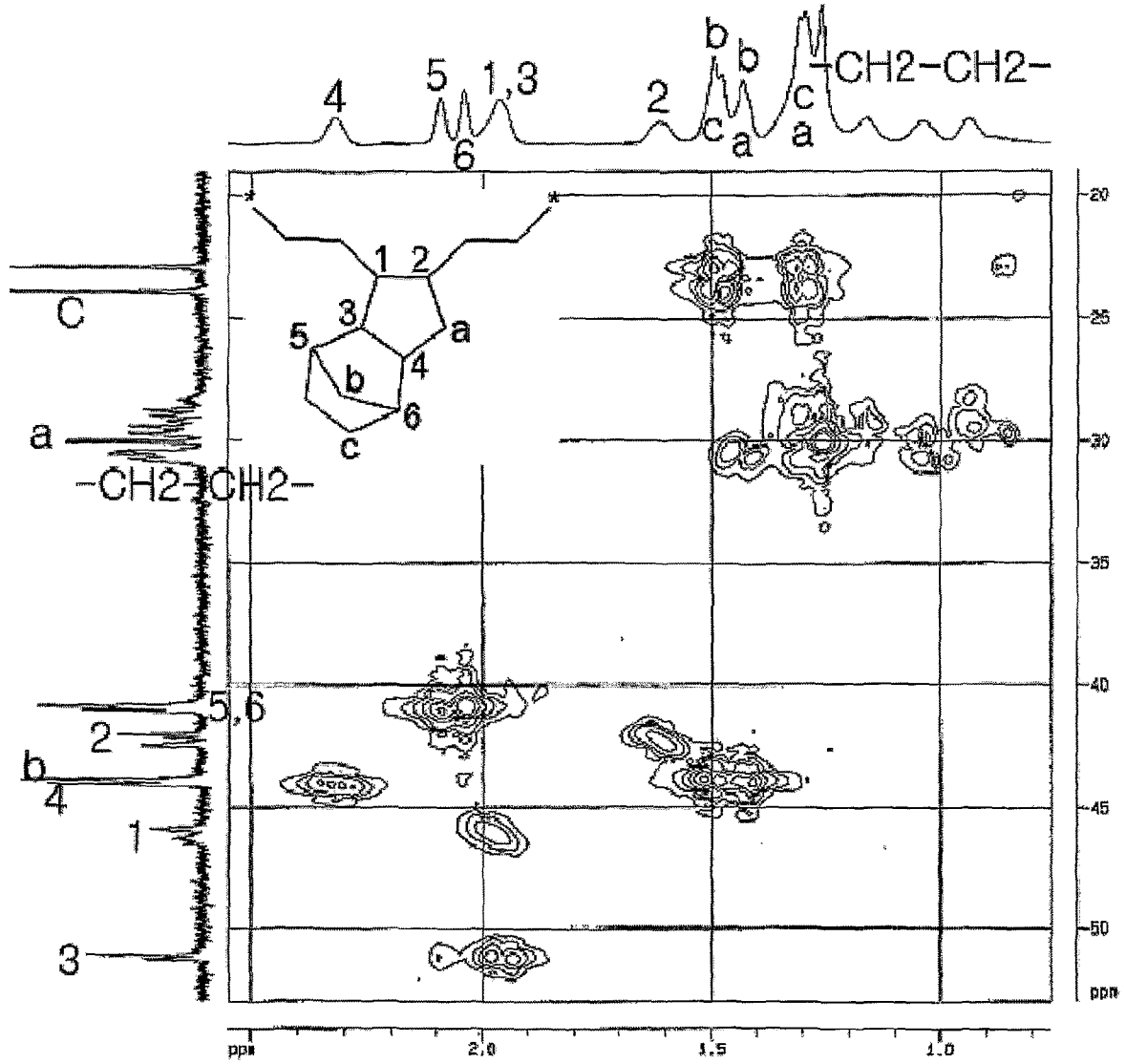


【도 2】

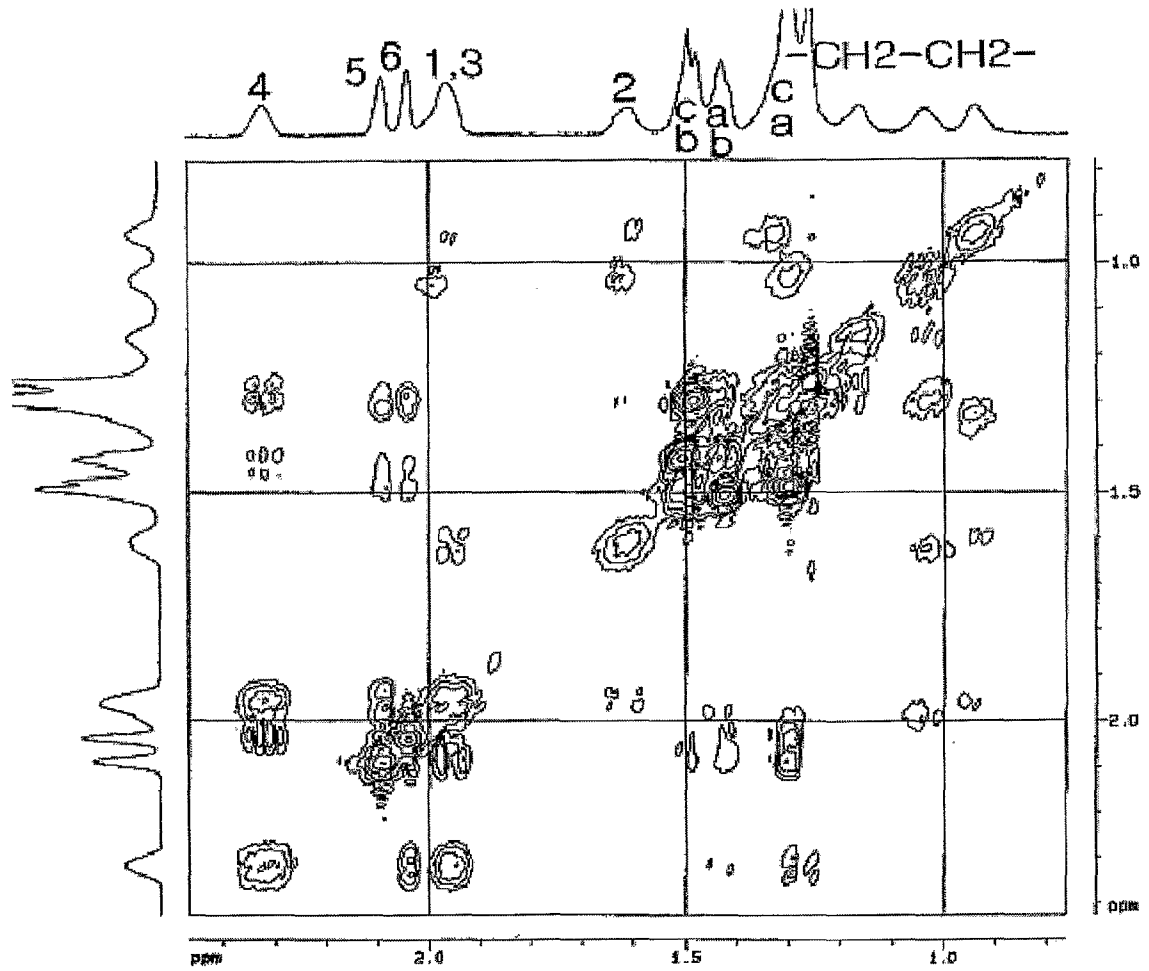


대체용지 (규칙 제26조)

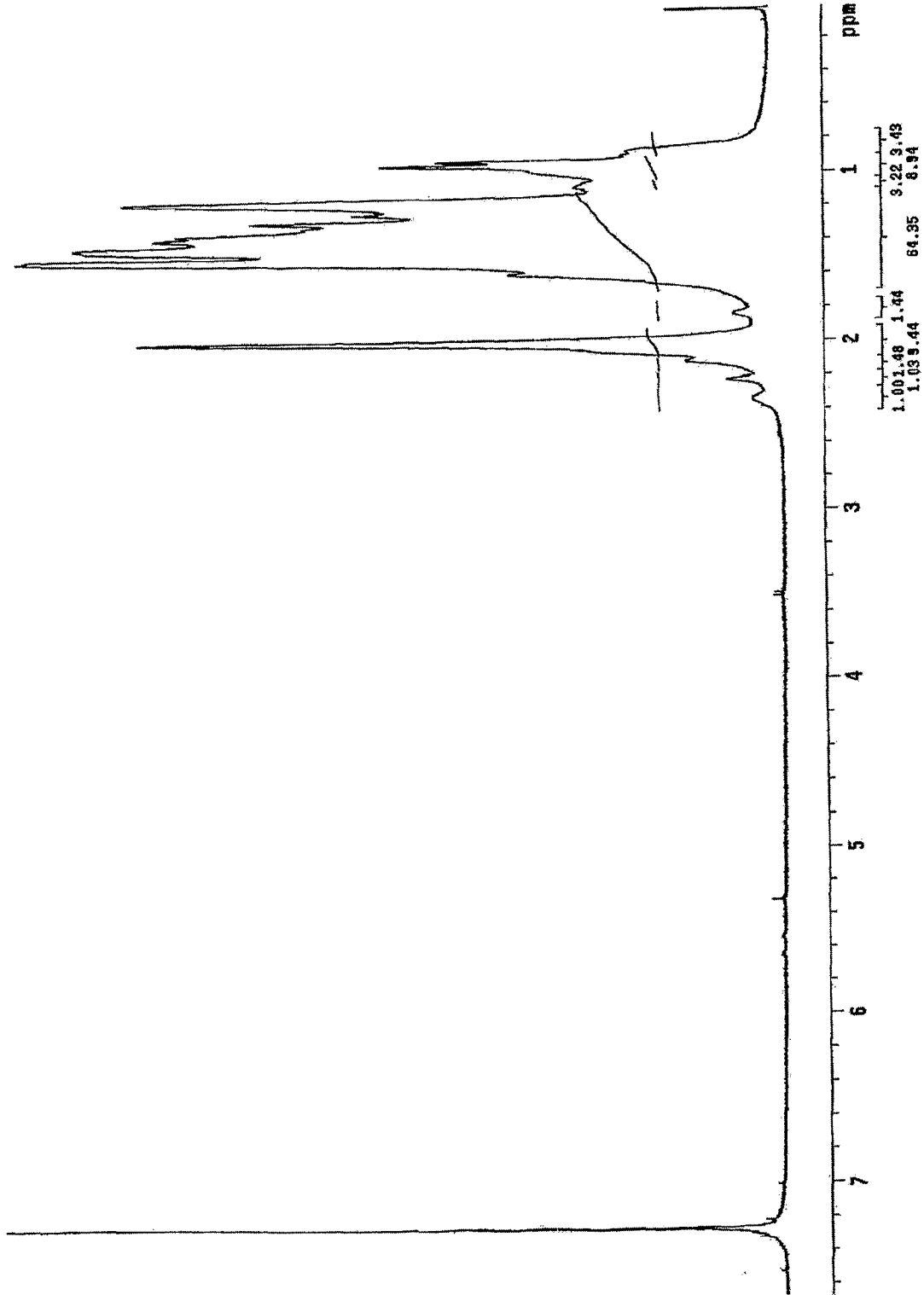
【도 3】



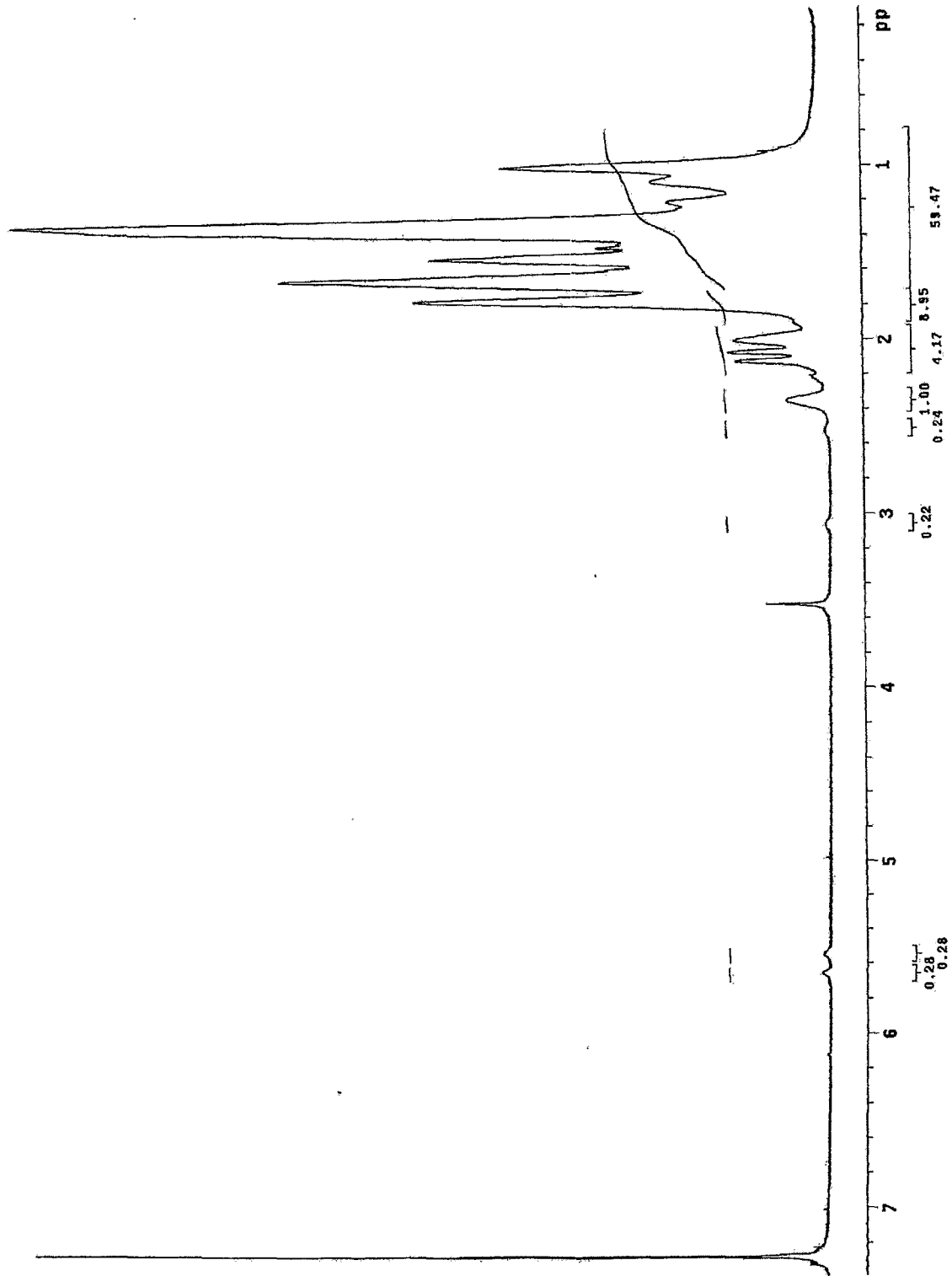
【도 4】



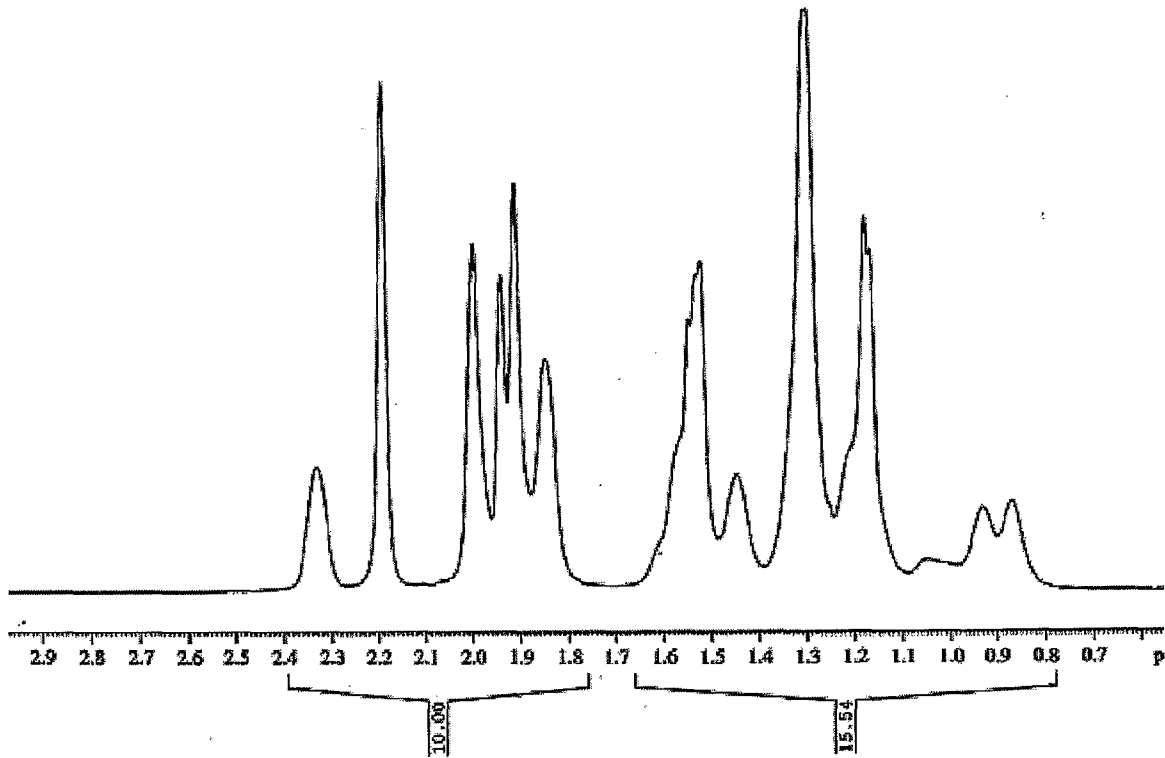
【도 5】



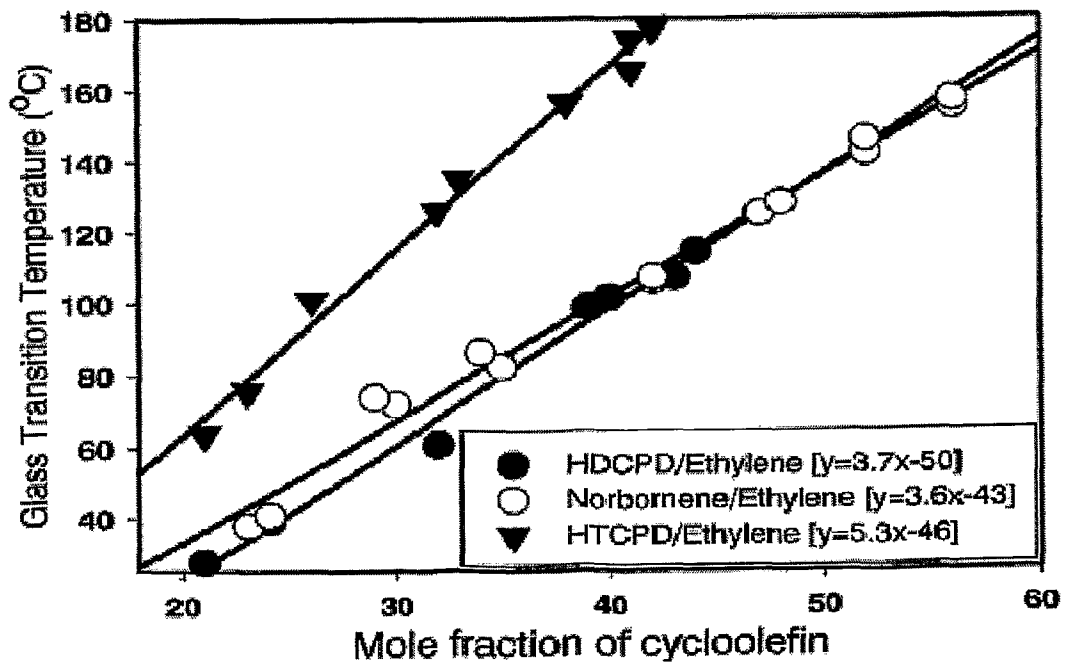
【도 6】



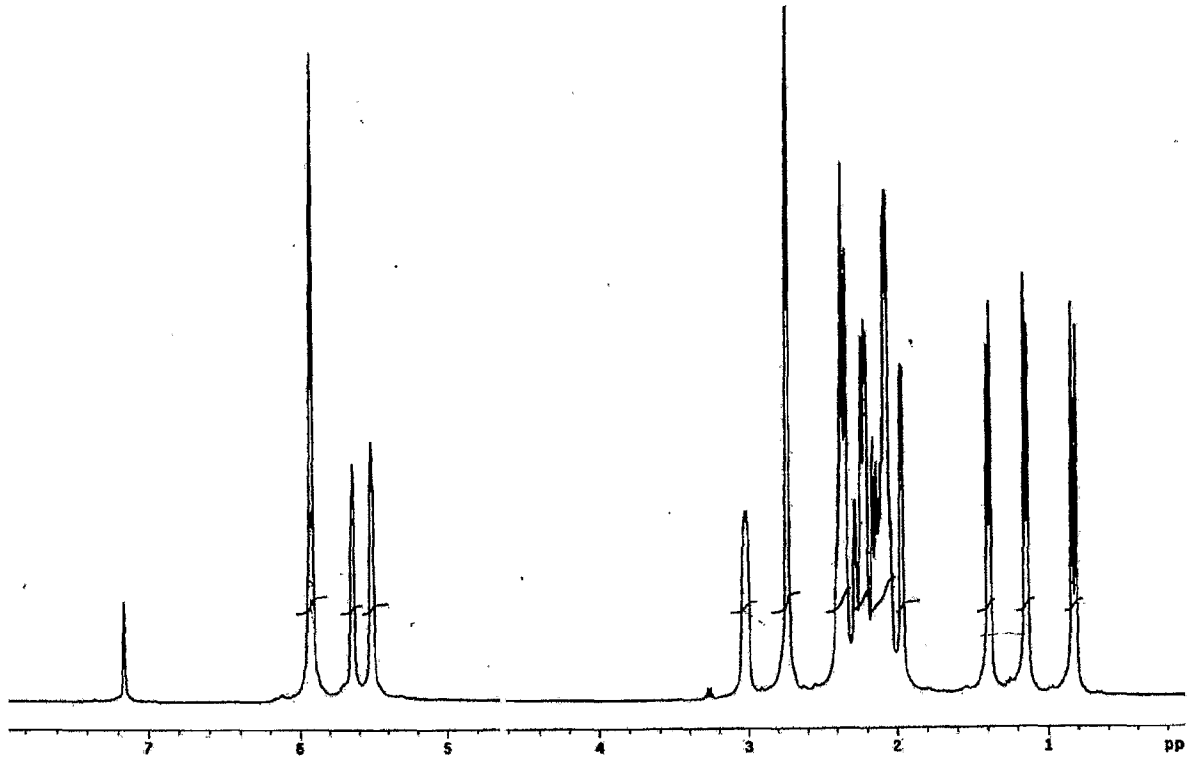
【도 7】



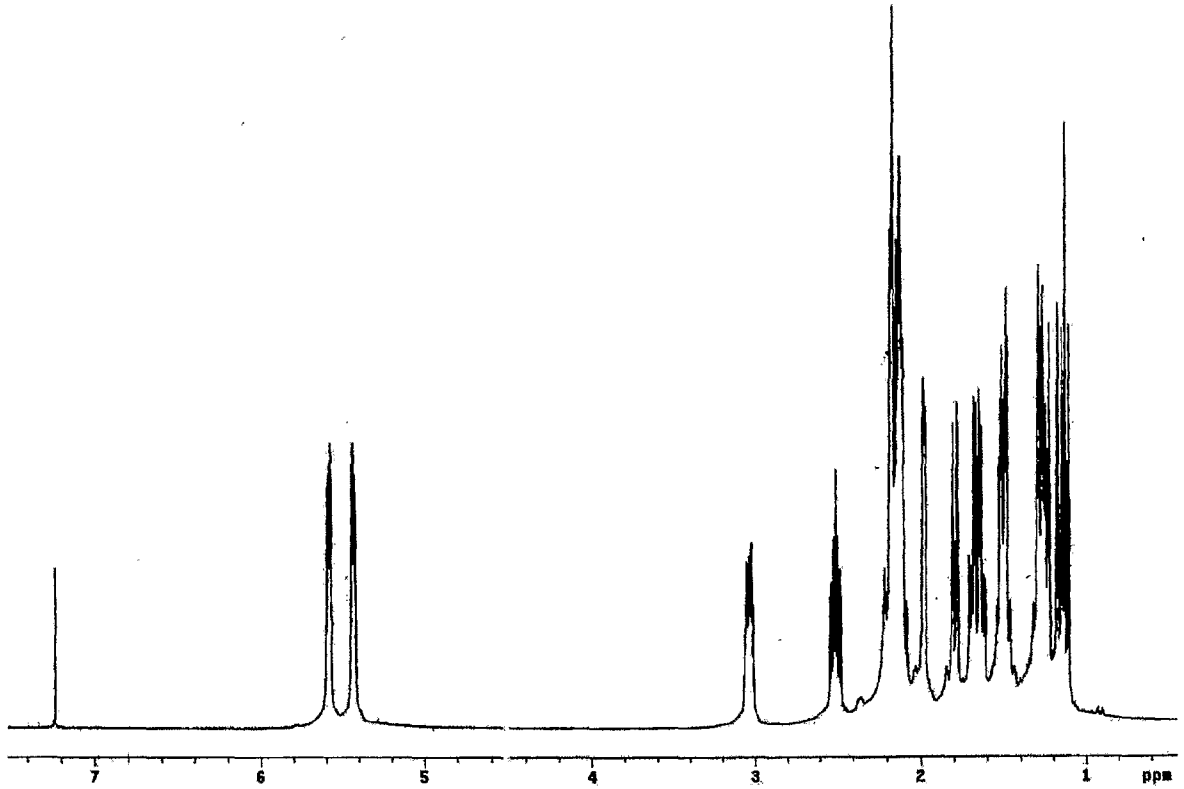
【도 8】



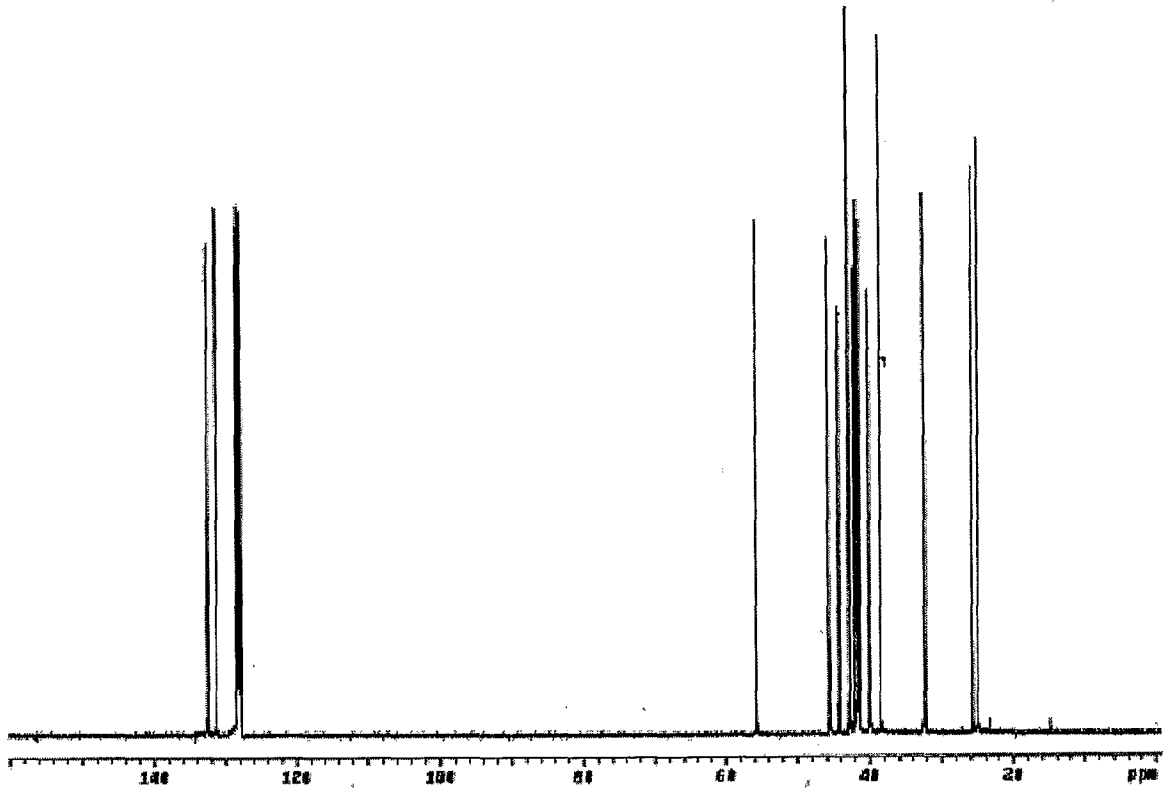
【도 9】



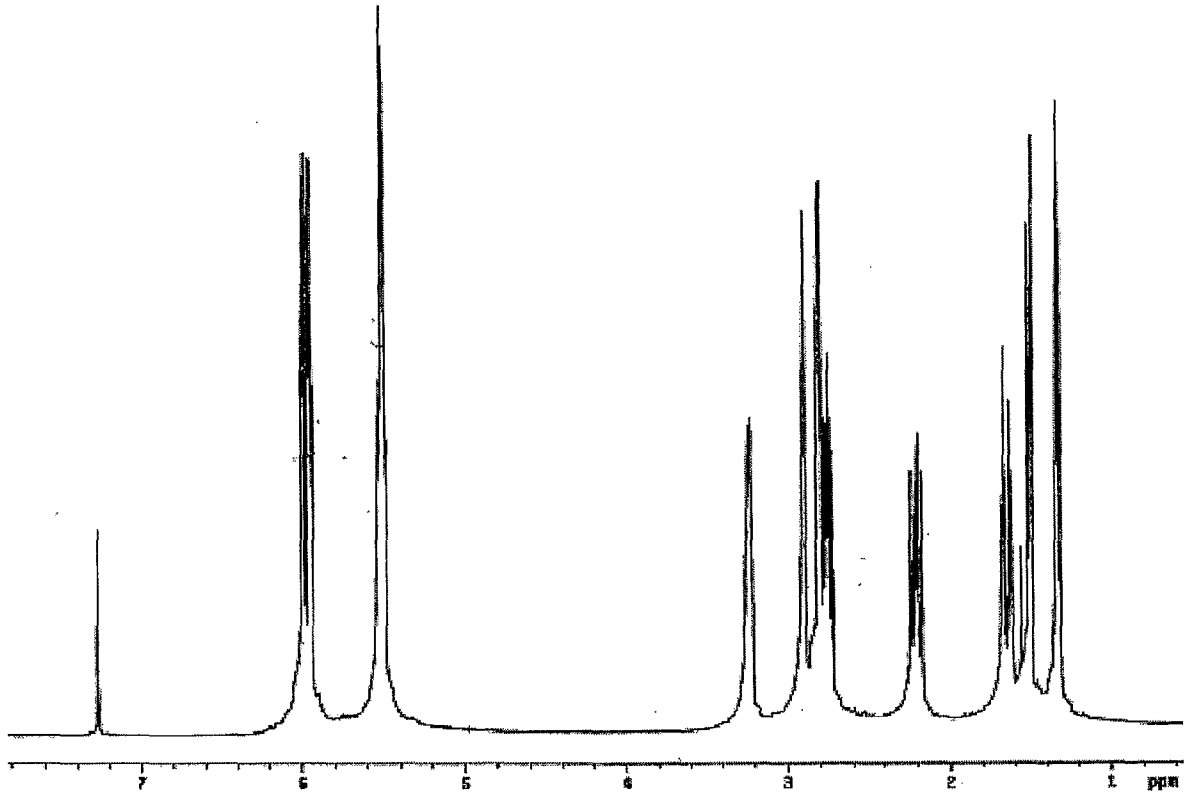
【도 10】



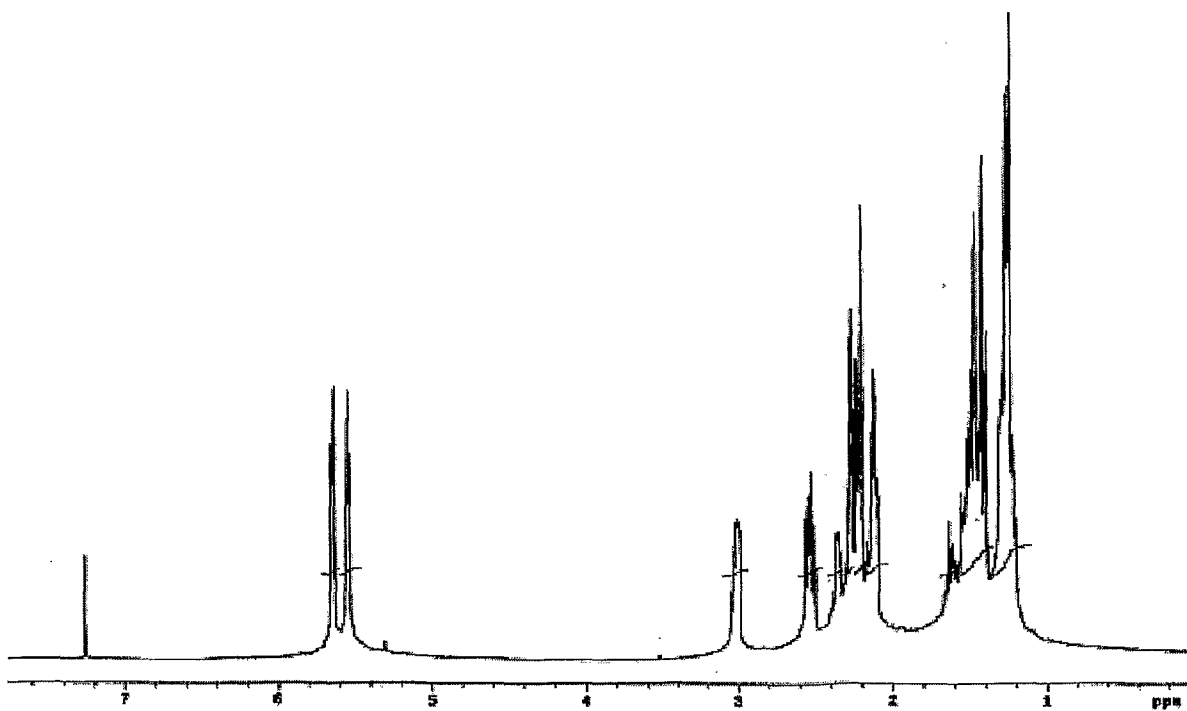
【도 11】



【도 12】

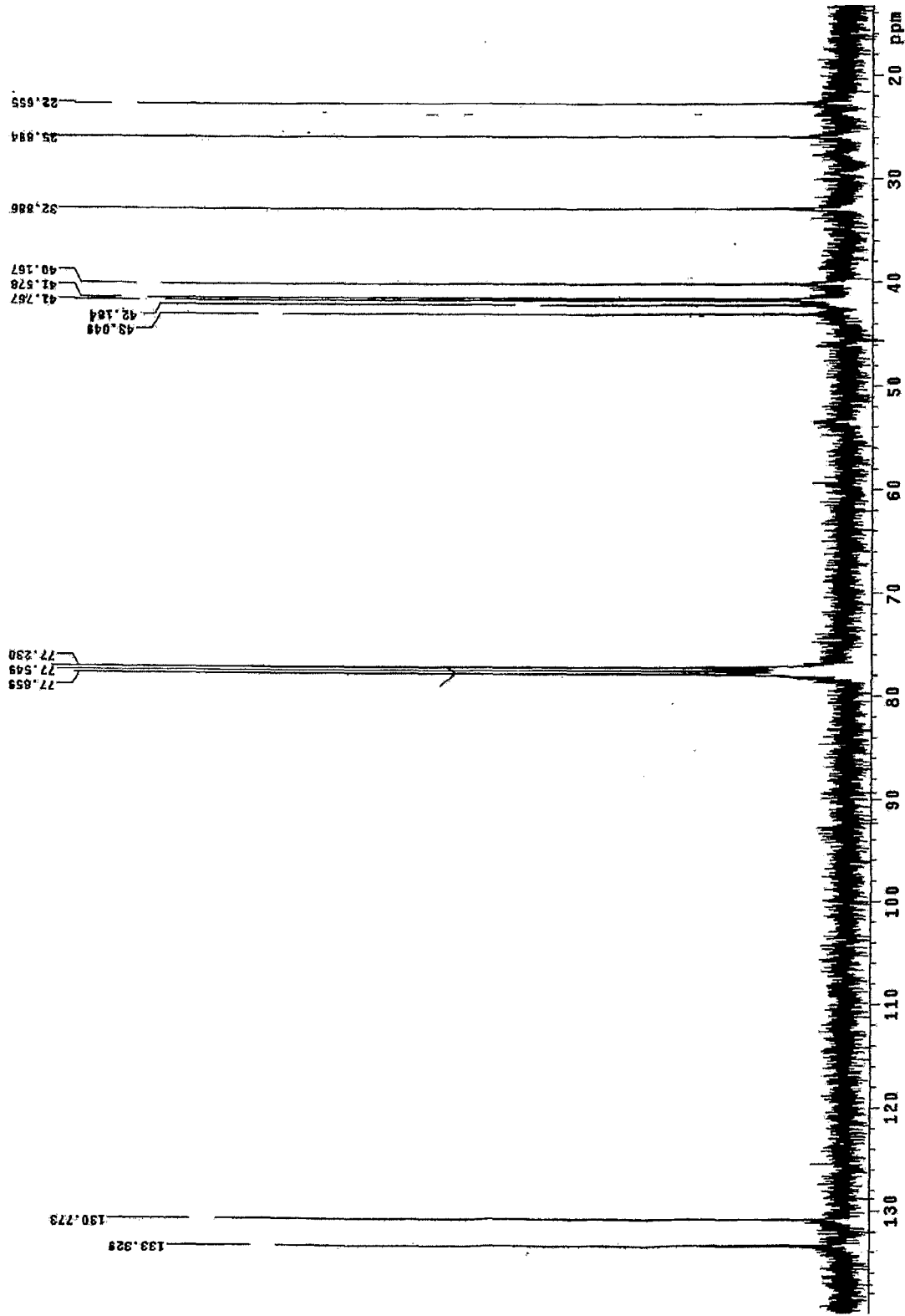


【도 13】



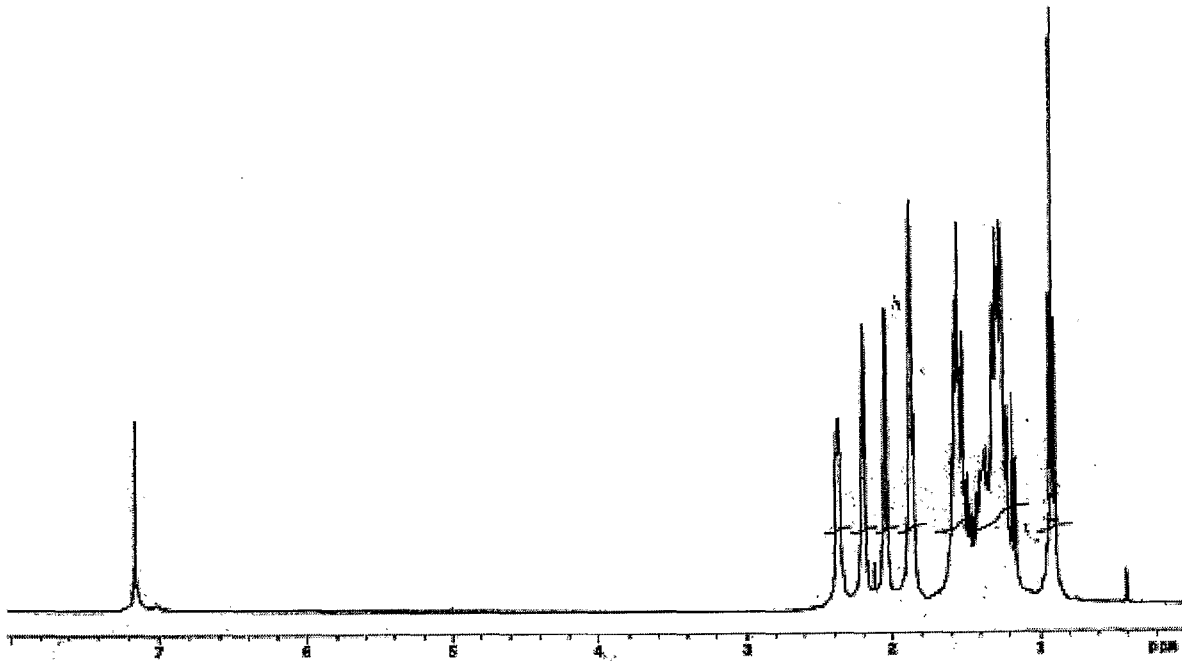
대체용지 (규칙 제26조)

【도 14】

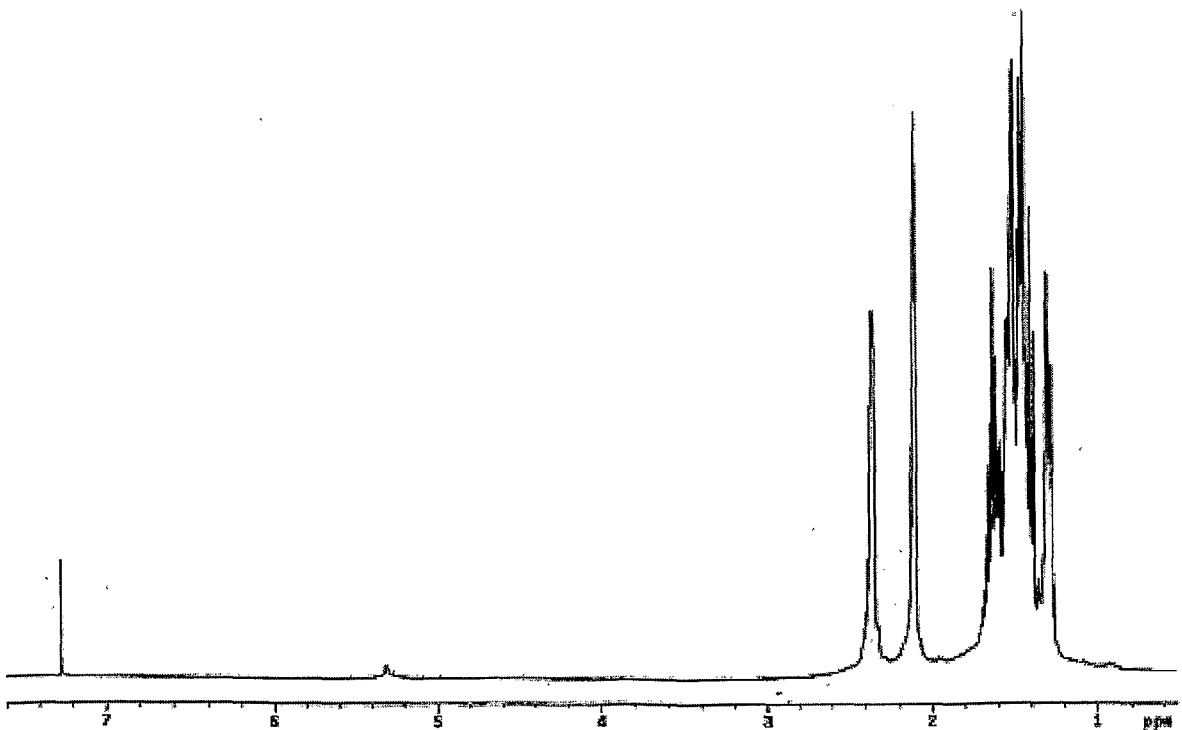


대체용지 (규칙 제26조)

【도 15】



【도 16】



대체용지 (규칙 제26조)