

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08G 67/02

(45) 공고일자 1999년01월 15일

(11) 등록번호 특0160116

(24) 등록일자 1998년08월 17일

(21) 출원번호	특1989-013850	(65) 공개번호	특1991-006350
(22) 출원일자	1989년09월26일	(43) 공개일자	1991년04월29일
(30) 우선권주장	8802391 1988년09월29일 네덜란드(NL)		
(73) 특허권자	셀 인터나초 나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이 오노 알버어스 네덜란드왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30		
(72) 발명자	튀관왕		
(74) 대리인	네덜란드왕국 암스테르담시 1031 시이엠 바트후 이즈벡 3 차윤근, 차순영		

심사관 : 김홍균

(54) 중합체 제조 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

중합체 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 일산화탄소와 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물과의 중합체 제조 방법에 관한 것이다. 일산화탄소와 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물(간단하게 A로 언급함)과의 선형 중합체(여기에서 한편에는 단량체 단위-(CO)-와 다른 한편에는 단량체 A로부터 유도된 -A'-가 교대 순서로 나타난다.)는, 중합체가 불용성 또는 실질적으로 불용성인 양자성 극성 희석제의 존재 하에 높은 온도 및 압력에서 a) 팔라듐 화합물, b) 4보다 작은 pKa를 갖는 산의 음이온, 및 c) R¹이 임의로 극성-치환된 방향족 히드로카르빌기를 나타내고 R¹이 브릿지안에 적어도 두 개의 탄소 원자를 함유하는 2가 유기 브릿징기인 일반식(R¹)₂ P-R-P-(R¹)₂의 비스포스핀을 기본으로 하는 촉매 조성물 용액과 단량체들을 접촉시켜 제조될 수 있다.

일반적으로, 중합은 바람직한 온도 및 압력에서 단량체 및 희석제를 함유하고 있는 반응기에 촉매 용액을 도입시킴으로써 수행된다. 중합시키는 동안, 중합체는 희석제 내 현탁액의 형태로 얻어진다. 필요한 정도의 중합이 이루어진 후, 일반적으로 실온으로 냉각시키고 압력을 풀어줌으로써 중합이 종결된다. 중합시 사용되는 양자성 극성 희석제에 있어서, 메탄올과 같은 저급 지방족 알코올이 바람직하는데, 그 이유는 이 안에서 상기 촉매들이 가장 높은 중합속도를 나타내기 때문인 것으로 밝혀졌다. 아세톤 및 테트라히드로푸란과 같은 비양자성 극성 액체는, 촉매가 이런 액체에서 충분한 중합속도를 나타내기 때문에, 본 목적을 위해서는 거의 고려되지 않는다.

본 출원인은 상기 중합에서 사용될 수 있는 희석제에 대한 조사를 수행했다. 그 결과, 비양자성 극성 액체 내에서 촉매의 중합 속도가 액체에 물을 첨가시킴으로써 매우 향상될 수 있다는 사실을 알아냈다. 비양자성 극성액체와 물 사이의 선택된 혼합비율에 따라, 얻어지는 중합 속도는 메탄올로 얻은 것과 같거나 심지어는 더 높을 수 있다. 이러한 발견은, 이들 중합체의 제조방법에 대한 종전의 연구 동안 희석제로서 메탄올 안에서 중합을 수행할 때 물의 첨가가 중합 속도에 미약한 영향도 끼치지 않는다고 했었기 때문에 놀라운 것이 아닐 수 없다.

따라서, 본 특허 출원은 중합체가 불용성 또는 실질적으로 불용성인 하나 이상의 비양자성 극성 액체 및 물의 혼합물로 이루어진 희석제의 존재 하에 높은 온도 및 압력에서 단량체들이 성분 a), b) 및 c)를 기본으로 하는 촉매 조성물 용액과 접촉되는 것을 특징으로 하는 일산화탄소와 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물과의 중합체 제조 방법에 관한 것이다. 희석제의 성분으로서 본 발명의 공정에서 사용될 수 있는 비양자성 극성 액체로서, 특히 아세톤 및 메틸 에틸 케톤과 같은 지방족 케톤 메틸 아세테이트 에틸 아세테이트 및 메틸 프로피오네이트와 같은 지방족 카르복실산 에스테르 테트라히드로푸란 및 디옥산과 같은 시클릭 에테르, 디에틸렌 글리콜의 디메틸 에테르와 같은 글리콜의 알킬 에테르, 감마-부티로락톤과 같은 락톤, N-메틸피롤리돈과 같은 락탐 및 설포란과 같은 시클릭 설포를 언급할 수 있다. 비양자성 극성 액체로서 아세톤 또는 테트라히드로푸란을 함유하는 희석제를 사용하는 경우 매우 우수한 결과가 얻어졌다. 사용되는 희석제 내 비양자성 극성 액체 대 물의 혼합 비율은 넓은 범위 안에서 변화할 수 있다. 2부피%와 같은 단지 소량의 물만을 함유하는 희석제를 사용하여 중합을 수행하는 경우 및 50 부피%와 같은 매우 많은 양을 함유하는 희석제를 사용하여 중합을 수행하는 경우 둘 다 관찰되는 중합 속도는, 포함된 비양자성 극성 액체로 전적으로 이루어진 희석제를 사용하여 중합을 수행할 때와 비교해

볼 때 상당히 더 높다. 본 발명의 공정에서, 50부피%보다 적은 물을 함유하는 희석제가 일반적으로 사용된다. 1내지 25부피%, 특히 5내지 15부피%의 물을 함유하는 희석제가 바람직하다.

본 발명의 중합체 제조시 사용된 촉매 조성물에서, 성분a)는 바람직하게 카르복실산의 잘라둔 염 및 특히 팔라뉘 아세테이트이다. 성분b)로서, 촉매 조성물은 바람직하게는 2보다 작은 pKa를 갖는 산의 음이온, 특히 파라-톨루엔설포산을 함유한다. 촉매 조성물에서, 성분 b)는 바람직하게는 팔라뉘 몰 당 0.5 내지 50. 특히 1내지 25 몰의 양으로 존재한다. 성분 b)는 산 형태 및/또는 염의 형태로 촉매 조성물 안에 혼입될 수 있다. 염 형태가 성분 b)로서 사용된다면, 제 2동염(cupric salt)이 바람직하다.

본 발명의 중합체 제조시 사용된 촉매 조성물에서, 성분c)에 존재하는 R¹ 기는 바람직하게는 페닐기가 결합된 인 원자에 대해 오르토 위치에 있는 적어도 하나의 메톡시 치환체를 함유하는 페닐기이고 브릿징기 R은 바람직하게는 브릿지 안에 세 개의 원자를 함유하고, 이중 적어도 두 개가 탄소 원자이다. 적합한 브릿징기 R의 예로 -CH₂-CH₂-CH₂-기, -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-기 및 -CH₂-Si(CH₃)₂-CH₂-기가 있다. 촉매 조성물 안에서 성분c)로서 매우 적합하게 사용될 수 있는 디포스핀은

- 1,3-비스[디(2--메톡시페닐)포스피노]프로판,
- 1,3-비스[디(2,4-디메톡시페닐)포스피노]프로판,
- 1,3-비스[디-(2,6-디메톡시페닐)포스피노]프로판, 및
- 1,3-비스[디(2,4,6-트리메톡시페닐)포스피노]프로판이다.

본 발명의 중합체 제조시, 성분c)로서 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판으로 구성된 촉매 조성물을 사용하는 것이 바람직하다. 촉매 조성물에서, 비스포스핀은 바람직하게는 팔라뉘 몰 당 0.5 내지 2, 특히 0.75 내지 1.5 몰의 양으로 사용된다.

본 발명의 중합체 제조시 사용되는 촉매 조성물의 활성을 향상시키기 위해서, 성분d)로서 1,4-퀴논이 혼입될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 1,4-벤조퀴논 및 1,4-나프토퀴논이 매우 적합하다. 사용된 1,4-퀴논 양은 바람직하게는 팔라뉘 몰 당 5내지 5000몰, 특히 10 내지 1000몰이다. 촉매 조성물에 사용된 용매도 바람직하게는 희석제 안에서 사용된 것과 같은 비양자성 극성 액체이다.

본 발명에 따른 일산화탄소와 적합하게 중합될 수 있는 올레핀형 불포화 화합물은 탄소 및 수소로 전적으로 이루어진 화합물 및 탄소 및 수소에 덧붙여, 하나 이상의 이종원자를 함유하는 화합물 둘 다이다. 본 발명의 공정은 바람직하게는 일산화탄소와 하나 이상의 올레핀형 불포화 탄화수소와의 중합체 제조에 적용된다. 적합한 탄화 수소 단량체의 예로는 에텐 및 프로펜, 부텐-1 헥센-1 및 옥텐-1 과 같은 다른 α-올레핀이다. 본 발명의 공정은 특히 일산화탄소와 에텐 및 다른 알파-올레핀, 특히 프로펜과의 삼원 공중합체의 제조에 매우 적합하다. 중합체의 제조시 사용되는 촉매 조성물의 양은 범위 안에서 변할 수 있다. 중합되는 올레핀형 불포화 화합물의 몰 당 사용된 촉매 양은 바람직하게는 10⁻⁷ 내지 10⁻³ 특히 10⁻⁶ 내지 10⁻⁴ 몰의 팔라뉘를 함유한다.

중합체의 제조는 바람직하게는 40 내지 120°C의 온도 및 20 내지 150 바아의 압력, 특히 50 내지 100°C의 온도 및 30 내지 100바아의 압력에서 수행된다. 중합되는 혼합물 내 일산화탄소에 대한 올레핀형 불포화 화합물의 몰 비율은 바람직하게는 10:1 내지 1:5, 특히 5:1 내지 1:2이다. 본 발명의 공정은 배치식 또는 연속식으로 수행될 수 있다.

이제 본 발명은 하기 실시예의 도움으로 예증될 것이다.

[실시예 1]

일산화탄소/에텐 공중합체를 하기와 같이 제조했다. 300ml용량을 갖는 자기적으로 휘저어 섞은 오토클레이브를 200ml메탄올로 충전시켰다. 오토클레이브의 내용물을 90°C로 가져온 후에, 1:1 일산화탄소/에텐 혼합물을 55 바아의 압력에 도달할 때까지 가동한다. 이어서 30ml메탄올, 5ml 메틸 에틸 케톤, 0.019 밀리몰 팔라뉘 아세테이트, 0.038 밀리몰 파라-톨루엔설포산, 및 0.019 밀리몰 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]-프로판을 기본으로 하는 촉매 용액을 오토클레이브 안에 도입시켰다. 중합시키는 동안, 1:1 일산화탄소/에텐 혼합물의 도입에 의해 압력을 유지시켰다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 압력을 풀어줌으로써 3.07 시간 후에 중합을 종결했다. 공중합체를 여과시키고 메탄올로 세척하고 70°C에서 건조시켰다. 23.5g의 공중합체가 수득되었다. 중합 속도는 2.9Kg 공중합체/g팔라뉘, 시간이었다.

[실시예 2]

- a)메탄올 대신 200ml의 테트라히드로 푸란을 오토클레이브안에 도입시키고,
- b)사용된 촉매 조성물이 31ml 테트라히드로푸란, 0.01 밀리몰 팔라뉘 아세테이트 0.022 밀리몰 파라-톨루엔설포산, 및 0.012 밀리몰 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]-프로판을 기본으로 하고, c)반응 시간이 19.2 시간이고, d)공중합체를 메탄올 대신 테트라히드로푸란으로 세척하는 차이점을 제외하곤, 본질적으로 실시예 1에서와 같은 방식으로 일산화탄소/에텐 공중합체를 제조했다. 4.54g의 공중합체가 수득되었다. 중합 속도는 0.22kg 공중합체/g 팔라뉘, 시간이었다.

[실시예 3]

- a)메탄올 대신 200ml의 아세톤을 오토클레이브 안에 도입시키고, b)사용된 촉매 용액이 31ml아세톤, 0.01 밀리몰 팔라뉘 아세테이트, 0.022 밀리몰 파라-톨루엔설포산, 및 0.012 밀리몰 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]-프로판을 기본으로 하고,
- c)반응시간이 4.67 시간이고, d)공중합체를 메탄올 대신 아세톤으로 세척하는 차이점을 제외하곤, 본질적으로 실시예 1에서와 같은 방식으로 일산화탄소/에텐 공중합체를 제조했다. 6.45g의 공중합체가 수득

되었다. 중합 속도는 1.3kg 공중합체/g 팔라듐. 시간이었다.

[실시에 4]

- a) 메탄을 대신 오토클레이브 안에 200ml 테트라히드로푸란 및 5ml 물을 도입시키고,
- b) 사용된 촉매 용액이 46ml 테트라히드로푸란, 0.01 밀리몰 팔라듐 아세테이트, 0.022 밀리몰 파라-톨루엔설폰산, 및 0.012 밀리몰 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노] 프로판을 기본으로 하고, c) 반응 시간이 18.97 시간이고, d) 공중합체를 메탄을 대신 테트라히드로푸란으로 세척하는 차이점을 제외하곤, 본질적으로 실시예 1에서와 같은 방식으로 일산화탄소/에텐 공중합체를 제조했다.

16.5g의 공중합체가 수득되었다. 중합 속도는 0.82kg 공중합체/g 팔라듐. 시간이었다.

[실시에 5]

- a) 메탄을 대신 200ml 의 테트라히드로푸란 및 10ml 물을 오토클레이브 안에 도입시키고,
- b) 사용된 촉매 조성물이 26ml 테트라히드로푸란, 0.01 밀리몰 팔라듐 아세테이트, 0.022 밀리몰 파라-톨루엔 설폰산, 및 0.012 밀리몰 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]-프로판을 기본으로 하고, c) 반응 시간이 3.53시간이고, d) 공중합체를 메탄을 대신 테트라히드로푸란으로 세척하는 차이점을 제외하곤, 본질적으로 실시예 1에서와 같은 방식으로 일산화탄소/에텐 공중합체를 제조했다. 12.3g의 공중합체가 수득되었다. 중합 속도는 3.3kg 공중합체/g 팔라듐. 시간이었다.

[실시에 6]

- a) 메탄을 대신 177ml 테트라히드로 푸란 및 23ml 물을 오토클레이브 안에 도입시키고,
- b) 사용된 촉매 용액이 30ml 테트라히드로푸란, 0.01 밀리몰 팔라듐 아세테이트, 0.024 밀리몰 파라-톨루엔설폰산, 및 0.012 밀리몰 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]-프로판을 기초로 하고, c) 반응시간이 4.57시간이고 d) 공중합체를 메탄을 대신 테트라히드로푸란으로 세척하는 차이점을 제외하곤, 본질적으로 실시예 1에서와 같은 방식으로 일산화탄소/에텐 공중합체를 제조했다.

23.07g의 공중합체가 수득되었다. 중합 속도는 4.7kg 공중합체/g 팔라듐. 시간이었다.

[실시에 7]

- a) 메탄을 대신 85ml 테트라히드로푸란 및 115ml 물을 오토클레이브 안에 도입시키고,
- b) 사용된 촉매 용액은 30ml 테트라히드로푸란, 0.01 밀리몰 팔라듐 아세테이트, 0.024 밀리몰 파라-톨루엔설폰산, 및 0.012 밀리몰 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]-프로판을 기초로 하고, c) 반응 시간이 19.42 시간이고, d) 공중합체를 메탄을 대신 테트라히드로푸란으로 세척하는 차이점을 제외하곤, 본질적으로 실시예 1에서와 같은 방식으로 일산화탄소/에텐 공중합체를 제조했다.

23.97g의 공중합체가 수득되었다. 중합 속도는 1.2kg 공중합체/g 팔라듐. 시간이었다.

[실시에 8]

- a) 메탄을 대신 177ml 아세톤 및 23ml 물을 오토클레이브 안에 도입시키고,
- b) 사용된 촉매 용액은 30ml 아세톤, 0.01 밀리몰 팔라듐 아세테이트, 0.024 밀리몰 파라-톨루엔설폰산, 및 0.012 밀리몰 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]-프로판을 기초로 하고, c) 반응시간이 3.23시간이고, d) 공중합체를 메탄을 대신 아세톤으로 세척하는 차이점을 제외하고, 본질적으로 실시예 1에서와 같은 방식으로 일산화탄소/에텐 공중합체를 제조했다. 9.97g의 공중합체가 수득되었다. 중합 속도는 2.9kg 공중합체/g 팔라듐. 시간이었다. 실시예 1-8중에서 실시예 4-8이 본 발명에 따른 실시예이다. 이들 실시예에서, 비양자성 극성 액체 및 물의 혼합물을 사용하여 중합을 수행했다.

실시예 1-3은 본 발명의 범위 밖이다. 이것들은 비교용으로서 본 특허 출원에 포함되었다. 실시예 1은 희석제로서 메탄올을 사용하는 통상적인 중합 반응을 기술하고 있다. 실시예 2 및 3에서, 중합은 100% 비양자성 극성 액체로 이루어진 희석제 안에서 수행되었다. 비양자성 극성 액체 안에 물을 넣는 것이 중합 속도에 미치는 영향은 실시예 4-7을 실시예 2와 비교함으로써 그리고 실시예 8을 실시예 3과 비교함으로써 나타난다. 이런 실시예들로부터 볼수 있는 것처럼, 단지 2 부피%만의 물을 함유하는 테트라히드로푸란/물 혼합물의 사용(실시예 4)과 50 부피%의 물을 함유하는 그러한 혼합물의 사용(실시예 7) 둘 다 테트라 히드로푸란이 그렇게 사용되는 경우(실시예 2)보다 상당히 더 높은 중합 속도를 초래한다.

사용된 테트라히드로푸란/물 혼합물이 4 및 10%물을 각각 함유한 실시예 5 및 6은 이런 방식의 중합 속도가 메탄올을 사용한 경우 얻어진 것보다 훨씬 더 높음을 보여준다. 10부피% 물을 함유하는 아세톤/물 혼합물이 사용되는 실시예 8에서, 얻어진 중합 속도는 메탄올 안에서 얻은 것과 일치한다.

¹³C-NMR 분석의 도움으로, 실시예 1-8에 의해 제조된 중합체는 선형구조를 갖고 일반식-(CO)-(C₂H₄)-의 단위로 구성된다는 사실이 입증되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

중합체가 불용성이거나 실질적으로 불용성인 하나 이상의 비양자성 극성 액체 및 물의 혼합물로 이루어진 희석제의 존재 하에 높은 온도 및 압력에서, 일산화탄소와 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물을 a) 팔라듐 화합물, b) 4 미만의 pKa를 갖는 산의 음이온, 및 c) R¹이 임의로 극성- 치환된 방향족 히드로카르

빌기를 나타내고 R이 브릿지 안에 두 개 이상의 탄소 원자를 함유하는 2가 유기 브릿징기인 일반식(R¹)₂ P-R-P(R¹)₂의 비스포스핀을 기본으로 하는 촉매 조성물 용액과 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 상기 일산화탄소와 하나 이상의 올레핀형 불포화 화합물의 중합체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 희석제가 비양자성 극성 액체로서 아세톤 또는 테트라히드로푸란을 함유하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 희석제가 50부피%미만의 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 희석제가 1내지 25부피%의 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 희석제가 5내지 15부피%의 물을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 조성물이 성분 a)로서 카르복실산의 팔라듐염, 성분 b)로서 팔라듐 몰 당 0.5 내지 50몰의 양으로 2미만의 pKa를 갖는 산의 음이온 및 성분 c)로서 팔라듐 몰 당 0.5 내지 2 몰의 비스포스핀의 양으로, R¹기가 페닐기가 결합되는 인 원자에 대해 오르토 위치에 있는 하나 이상의 메톡시 치환제를 함유하는 페닐기를 나타내고 브릿징기 R이 브릿지 안에 세 개의 원자를 함유하고 이 중 두 개 이상은 탄소 원자인 비스포스핀을 기본으로 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 희석제 안에 사용되는 것과 같은 비양자성 극성 액체가 촉매 조성물에 대한 용매로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 40 내지 120°C의 온도, 20내지 150 바아의 압력 및 중합되는 혼합물 내 일산화탄소에 대한 올레핀형 불포화 화합물의 10:1 내지 1:5의 몰비에서, 중합되는 올레핀형 불포화 화합물의 몰 당 10⁻⁷ 내지 10⁻³ 몰의 팔라듐을 함유하는 촉매량을 사용함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.