



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년12월01일
C08G 6/02 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0652076
C08G 8/02 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년11월23일

(21) 출원번호	10-2005-0135973	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년12월30일	(43) 공개일자
심사청구일자	2005년12월30일	

(73) 특허권자 주식회사 효성
 서울특별시 마포구 공덕동 450번지

(72) 발명자 조해석
 경기 안양시 동안구 호계2동 한마음임광아파트 202동 1604호

 김정호
 서울 동작구 사당2동 우성아파트 202동 805호

 권익현
 서울시 영등포구 당산동3가 강변 래미안아파트 306동 502호

 토니올로, 루이지
 이탈리아, 베네치아 마르타 2137-30123 칼레 라르가 에스

 바바소리, 안드레아
 이탈리아, 베네치아 마르타 2137-30123 칼레 라르가 에스

(74) 대리인 김홍균

심사관 : 이상우

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 폴리케톤의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 촉매활성 및 고유점도를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 액상 매체로서 60~70용량%의 초산과 30~40용량%의 물로 이루어지는 혼합용매 또는 70~90용량%의 포름산과 10~30용량%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하고, 촉매성분으로는 미리 합성한 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체를 사용하며, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물의 투입 비를 2~4 : 1로 조절함으로써 촉매활성 및 고유점도를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

촉매의 존재 하에 액상 매체 중에서 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물을 공중합시켜 폴리케톤을 제조하는 방법에 있어서,

상기 촉매는 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물 및 (b) 제 15족의 원소를 가지는 리간드로 이루어지는 유기금속 착체; 및,

상기 액상 매체는 60~70용량%의 초산과 30~40용량%의 물로 이루어지는 혼합용매 또는 70~90용량%의 포름산과 10~30용량%의 물로 이루어지는 혼합용매이고,

상기에서 (a)와 (b)성분은 미리 합성되어 촉매 전구체로서 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 촉매의 전이금속 성분(a)은 염화 팔라듐 또는 초산팔라듐인 것을 특징으로 하는 폴리케톤의 제조방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 촉매의 리간드 성분(b)는 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센 또는 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판인 것을 특징으로 하는 폴리케톤의 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 촉매 전구체는 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체인 것을 특징으로 하는 폴리케톤의 제조방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물은 2~4 : 1의 몰비로 투입되는 것을 특징으로 하는 폴리케톤의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 촉매활성 및 고유점도를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 액상 매체로서 60~70용량%의 초산과 30~40용량%의 물로 이루어지는 혼합용매 또는 70~90용량%의 포름산과 10~30용량%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하고, 촉매성분으로는 미리 합성한 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체를 사용하며, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물의 투입 비를 2~4 : 1로 조절함으로써 촉매활성 및 고유점도를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법에 관한 것이다.

일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물과의 공중합체, 특히 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌형 불포화 화합물 유래의 반복단위가 실질적으로 교대로 연결된 구조의 폴리케톤은 기계적 성질 및 열적 성질이 우수하고, 또한 내마모성, 내약품

성, 가스배리어성이 높아서, 여러 가지 용도에 유용한 재료이다. 더욱이 완전고대 공중합 폴리케톤의 고분자량체는 더욱 높은 기계적 및 열적 성질을 가지고, 경제성이 우수한 엔지니어링 플라스틱재로서 유용하다고 알려져 있다. 특히, 내마모성이 높아서 자동차의 기어 등의 부품, 내약품성이 높아서 화학수송 파이프의 라이닝재 등, 가스배리어성이 높아서 경량 가솔린 탱크 등에 이용가능하다. 또한, 고유점도가 2 이상의 초고분자량 폴리케톤을 섬유에 이용한 경우에는 고배율의 연신이 가능해지고, 연신방향으로 배향된 고강도 및 고탄성율을 가지는 섬유를 제조할 수 있다. 그렇게 제조된 상기 섬유는 벨트, 고무호스의 보강재나 타이어 코드, 콘크리트 보강재 등의 건축 재료나 산업자재 용도에 매우 적합한 재료가 된다.

높은 기계적 및 열적 성질을 발휘하는 고분자량의 폴리케톤을 얻는 방법으로서, 유럽특허 제 319083호 명세서에는 팔라듐과 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판과 음이온으로 이루어지는 촉매를 이용하여, 낮은 온도에서 중합하는 방법이 개시되어 있다. 또 일본 특개평 4-227726호 공보에는 팔라듐과 2-(2,4,6-트리메틸벤젠)-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판과 음이온으로 이루어지는 촉매를 이용하는 방법이 개시되어 있다. 또 일본 특개평 5-140301호 공보에는 팔라듐과 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판과 음이온으로 이루어지는 촉매를 이용하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이들 방법에 의하면, 촉매당 폴리케톤의 수득량이 적고, 또한 인 리간드의 합성방법이 어려우며, 고가이기 때문에 경제적으로 문제가 있었다.

값싼 촉매를 이용하여 고분자량의 폴리케톤을 얻는 방법으로서, 일본 특개평 6-510552호 공보에는 팔라듐과 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판과 붕소계 불화물의 음이온으로 이루어지는 촉매를 이용하여, tert-부탄올 용매 중에서 중합하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 의하면, 고분자량의 폴리케톤이 얻어지기는 하지만, 촉매당 폴리케톤의 수득량이 매우 적고, 그 결과로서 폴리케톤의 원가가 높아지는 문제가 있었다.

경제적으로 고분자량의 폴리케톤을 고수득량으로 얻는 방법으로서, 일본 특개평 8-283403호 공보에는 메탄올과 1~50 용량%의 물과의 혼합용매 중에서 중합을 행하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 있어서는, 팔라듐 등의 제 10족 금속원소와 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판과 무기산의 음이온으로 이루어지는 촉매가 이용되고 있다. 특히, 물을 17용량% 함유하는 메탄올 용매 중에서 초산 팔라듐과 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판과 인 텅스텐산을 이용하면, 85℃, 에틸렌과 일산화탄소의 등몰 혼합가스 4.8MPa에 있어서 30분간의 중합반응으로, 고유점도가 1.36인 중합체가 얻어졌다. 그때의 촉매활성은 5.7kg/g-Pd·hr이다. 동 혼합용매에 인 텅스텐산 대신에 황산을 이용하면, 촉매활성은 9.5kg/g-Pd·hr이다. 이 방법에 의하면, 고촉매활성으로 어느 정도 고분자량의 폴리케톤이 얻어지지만, 중합시간을 길게 해도 고성능 재료로 하기 위해 필요한 고유점도 2 이상의 중합체를 얻는 것은 불가능하다는 문제가 있었다.

유럽특허 제 0361584호에는 팔라듐과 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판에 트리플루오로 초산을 첨가하여 낮은 압력에서 폴리케톤을 중합하는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법에 의하면 50℃, 4MPa의 압력에서, 에틸렌과 이산화탄소의 투입 비를 1:2로 하여 5.2시간 중합반응시킴으로써 촉매활성 1.3kg/g-Pd·hr, 고유점도 1.8의 폴리케톤 중합체를 얻을 수 있다. 상기 방법에 의하면 상대적으로 저온·저압 하에서 폴리케톤을 얻을 수 있으나, 고성능 재료에 필요한 높은 고유점도를 가지는 폴리케톤을 얻는 것은 불가능하다.

일본 특개2002-317044호에는 종래의 기술과 비슷한 촉매 시스템에서 무기산으로 황산을 사용함으로써 폴리케톤을 중합하는 방법이 개시되어 있다. 메탄올 용매에 팔라듐 등의 제 10족 금속원소와 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판을 80℃, 에틸렌과 일산화탄소의 등몰 혼합가스 5.5MPa에 있어서 30분간 중합반응시킴으로써, 고유점도가 6.45인 폴리케톤 중합체가 얻어졌다. 그 때의 촉매활성은 6.0kg/g-Pd·hr이었다.

이상과 같이, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물을 원료로 하는 폴리케톤의 제조방법에 있어서, 높은 촉매활성을 가질 뿐만 아니라 타이어코드용으로 사용하는 데에 적합한 높은 고유점도를 가진 폴리케톤의 제조기술의 개발이 요망되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 액상 매체로서 60~70용량%의 초산과 30~40용량%의 물로 이루어지는 혼합용매 또는 70~90용량%의 포름산과 10~30용량%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하고, 촉매성분으로는 미리 합성한 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스포노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스포노)프로판] 전구체를 사용하며, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물의 투입 비를 2~4:1로 조절함으로써 촉매활성 및 고유점도를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명의 적절한 실시형태에 따르면, 촉매의 존재 하에 액상 매체 중에서 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물을 공중합시켜 폴리케톤을 제조하는 방법에 있어서, 촉매는 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물 및 (b) 제 15족의 원소를 가지는 리간드로 이루어지는 유기금속 착체이고, 그리고 액상 매체는 60~70용량%의 초산과 30~40용량%의 물로 이루어지는 혼합용매 또는 70~90용량%의 포름산과 10~30용량%의 물로 이루어지는 혼합용매이고, 촉매의 (a)와 (b)성분은 미리 합성하여 촉매 전구체로서 사용하는 폴리케톤의 제조방법의 제공될 수 있다.

본 발명의 다른 적절한 실시형태에 따르면, 촉매의 전이금속 성분(a)는 염화 팔라듐 또는 초산팔라듐이 되고, 촉매의 리간드 성분(b)은 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센 또는 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판이 될 수 있다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 촉매는 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체로서 중합반응에 제공된다.

본 발명의 또 다른 적절한 실시형태에 따르면, 공중합하는 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물은 2~4 : 1의 몰비로 투입될 수 있다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명의 폴리케톤의 제조방법에 따르면, (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물 및 (b) 메탈로센 구조를 가지는 제 15족의 원소 리간드로 이루어지는 유기금속 착체 촉매의 존재 하에, 액상 매체 중에서 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물을 공중합시켜 폴리케톤을 제조하는 방법에 있어서, 액상 매체로서 60~70용량%의 초산과 30~40용량%의 물로 이루어지는 혼합용매 또는 70~90용량%의 포름산과 10~30용량%의 물을 사용하는 것, 촉매 성분으로 미리 합성한 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체를 사용하며, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물은 2~4 : 1의 몰비로 투입된다.

본 발명에서는 액상 매체로서 종래 폴리케톤의 제조에 주로 사용되어 오던 메탄올, 디클로로메탄 또는 니트로메탄 등을 사용하지 않고, 초산과 물 또는 포름산과 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하는 것이 특징이다. 본 발명에 따라 액상 매체로 초산과 물 또는 포름산과 물 혼합용매를 사용하여 폴리케톤을 제조하게 되면, 폴리케톤의 제조비용을 절감시킬 뿐만 아니라 촉매활성도 향상시킬 수 있게 된다.

촉매 성분으로 미리 합성한 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체 사용하고 액상매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용할 경우, 물의 농도가 30용량% 미만으로 적을 때는 촉매활성에 영향을 덜 미치지만, 물의 농도가 80용량%를 초과하면 촉매활성은 감소하는 경향을 보인다. 한편, 액상매체로서 포름산과 물의 혼합용매를 사용할 경우, 물의 농도가 10용량% 미만으로 적을 때는 촉매활성에 영향을 덜 미치지만, 물의 농도가 30용량%를 초과하면 촉매활성은 감소하는 경향을 보인다.

따라서 본 발명에서는 액상매체로서 60~70용량%의 초산과 30~40용량%의 물로 이루어지는 혼합용매 또는 70~90용량%의 포름산과 10~30용량%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하고, 촉매 성분으로 미리 합성한 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서 촉매는 주기율표(IUPAC 무기화학 명명법 개정판, 1989)의 (a) 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물 및 (b) 제 15족의 원소를 가지는 리간드로 이루어지는 것이다.

제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물(a) 중 제 9족 전이금속 화합물의 예로서는 코발트 또는 루테튬의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염 및 술폰산염 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는 초산 코발트, 코발트 아세틸아세테이트, 초산 루테튬, 트리플루오로 초산 루테튬, 루테튬 아세틸아세테이트 및 트리플루오로메탄 술폰산 루테튬 등을 들 수 있다.

제 10족 전이금속 화합물의 예로서는 니켈 또는 팔라듐의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염 및 술폰산염 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는 초산 니켈, 니켈 아세틸아세테이트, 초산 팔라듐, 트리플루오로 초산 팔라듐, 팔라듐 아세틸아세테이트, 염화 팔라듐, 비스(N,N-디에틸카바메이트)비스(디에틸아민)팔라듐 및 황산 팔라듐 등을 들 수 있다.

제 11족 전이금속 화합물의 예로서는 구리 또는 은의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염 및 술폰산염 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는 초산 구리, 트리플루오로 초산 구리, 구리 아세틸아세테이트, 초산 은, 트리플루오로 초산 은, 은 아세틸 아세테이트 및 트리플루오로메탄 술폰산 은 등을 들 수 있다.

이들 중에서 저렴하면서 경제적으로 바람직한 전이금속 화합물(a)은 니켈 및 구리 화합물이고, 폴리케톤의 수득량 및 분자량의 면에서 바람직한 전이금속 화합물(a)은 팔라듐 화합물이다.

제 15족의 원자를 가지는 리간드(b)의 예로서는 2,2'-비피리딜, 4,4'-디메틸-2,2'-비피리딜, 2,2'-비-4-피콜린 및 2,2'-비키놀린 등의 질소 리간드, 1,2-비스(디페닐포스포노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스포노)부탄, 1,3-비스[디(2-메틸)포스포노]프로판, 1,3-비스[디(2-이소프로필)포스포노]프로판, 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판, 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스포노]프로판, 1,2-비스(디페닐포스포노)시클로hexan, 1,2-비스(디페닐포스포노)벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)메틸]벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스포노]메틸]벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스포노]메틸]벤젠, 1,1'-비스(디페닐포스포노)페로센, 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판, 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판 및 1,3-비스(디페닐포스포노)페로센 등의 인 리간드 등을 들 수 있다.

이들 중에서 바람직한 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)는 제 15족의 원자를 가지는 인 리간드이다. 이들 인 리간드 중에서 폴리케톤의 수득량의 면에서는 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판과 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스포노]메틸]벤젠이 특히 바람직하다. 또 폴리케톤의 분자량의 측면에서는 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판과 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스포노]프로판이 바람직하다. 또 유기용제를 필요로 하지 않고 안전하다는 면에서는 수용성의 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스포노]프로판과 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스포노]메틸]벤젠이 바람직하다. 그리고 합성 용이성, 대량 입수 가능성, 및 경제적인 면에 있어서는 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판 및 1,4-비스(디페닐포스포노)부탄이 바람직하다.

특히 본 발명에 있어서, 종전 기술과는 달리 제 15족의 원소 리간드(b)를 1,3-비스(디페닐포스포노)페로센 또는 1,3-비스(디페닐포스포노)프로판을 사용하여 미리 합성한 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스포노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스포노)프로판] 전구체를 촉매로 하여, 액상 매체인 포름산과 물 또는 초산과 물의 혼합용매 하에서 공중합반응을 실시하게 되면, 높은 촉매활성을 가질 뿐만 아니라 타이어코드용으로 적합한 높은 고유점도를 가지는 폴리케톤의 제조가 가능해진다.

제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물(a)의 사용량은 선택되는 에틸렌형 불포화 화합물의 종류나 다른 중합조건에 따라 그 적합한 값이 달라진다. 그렇기 때문에 일률적으로 사용량의 범위를 한정할 수는 없으나, 통상 반응대역의 용량 1리터당 0.01 ~ 100밀리몰 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 ~ 10밀리몰 범위이다. 반응대역의 용량이라는 것은 반응기의 액상의 용량을 말한다. 리간드(b)의 사용량도 특별히 제한되지는 않으나, 전이금속 화합물(a) 1몰 당, 통상 0.1 ~ 3몰 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ~ 3몰 범위이다.

본 발명에 있어서, 일산화탄소와 공중합하는 에틸렌형 불포화 화합물의 예로서는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 비닐시클로hexan 등의 α-올레핀; 스티렌 및 α-메틸스티렌 등의 알케닐 방향족 화합물; 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸노르보르넨, 5-페닐노르보르넨, 테트라시클로도데센, 트리시클로도데센, 트리시클로운데센, 펜타시클로펜타데센, 펜타시클로hexa데센 및 8-에틸테트라시클로도데센 등의 환상 올레핀; 염화비닐 등의 할로젠화 비닐; 에틸아크릴레이트 및 메틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들 에틸렌형 불포화 화합물은 단독 또는 복수종의 혼합물로서 사용된다. 이들 중에서 바람직한 에틸렌형 불포화 화합물은 α-올레핀이고, 더욱 바람직하게는 탄소수가 2 ~ 4인 α-올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.

본 발명에서는 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물의 투입 비를 2 ~ 4:1로 조절하는 것이 바람직하다. 폴리케톤의 제조 시, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물의 투입 비를 2 ~ 4:1로 하는 것으로 촉매활성 및 고유점도 향상을 동시에 달성할 수 있었다.

본 발명에 있어서, 일산화탄소와 상기 에틸렌형 불포화 화합물과의 공중합은 상기 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물(a) 및 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)로 이루어지는 유기금속 착체 촉매에 의해 일어나는 것으로, 상기 2성분을 접촉시킴으로써 촉매가 생성된다. 접촉시키는 방법으로서의 공지된 임의의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 적당한

용매 중에서 2성분을 미리 혼합한 용액으로 만들어 사용하거나, 중합계에 2성분을 각각 따로따로 공급하여 중합계 내에서 접촉시킬 수도 있지만, 보다 바람직하게는 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물(a)과 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)로 이루어지는 유기금속 착체 촉매를 전구체로 합성하는 방법을 사용하는 것이다.

본 발명에서는 촉매 전구체를 시아노 벤젠에 녹아있는 염화팔라듐 용액에 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센 또는 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판올 첨가함으로써 노란색을 띤 촉매 전구체를 합성할 수 있었으며, 종래 염화팔라듐과 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센 또는 염화팔라듐과 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판올을 각각 투입하여 얻어진 폴리케톤의 촉매 활성 및 고유점도 보다 향상된 촉매활성 및 고유점도를 가진 폴리케톤을 얻을 수 있었다.

본 발명을 실시함에 있어서 중합법으로서는 액상 매체를 사용하는 용액중합법, 현탁중합법 및 소량의 중합체에 고농도의 촉매 용액을 함침시키는 기상중합법 등이 사용될 수 있다. 중합은 배치식 또는 연속식 중 어느 방식으로 실시하여도 바람직하다. 중합에 사용하는 반응기는 공지의 것을 그대로 또는 가공하여 사용할 수 있다. 중합온도에 대해서는 특별히 제한은 없는데, 일반적으로 40~180°C, 바람직하게는 50~120°C의 범위에서 실시한다. 중합시의 압력에 대해서도 제한은 없으나, 일반적으로 상압~20MPa, 바람직하게는 4~15MPa범위에서 실시한다.

이하, 구체적인 촉매 전구체 제조 방법, 실시 예 및 비교 예를 들어 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하지만, 이들 실시 예는 단지 본 발명을 보다 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 실시 예 및 비교 예에서 폴리케톤의 고유점도 및 촉매활성은 하기와 같은 방법으로 평가하였다.

(1) 고유점도

중합된 수지를 0.01g/100ml~1g/100ml(m-cresol)의 농도로 60°C 항온조에서 1~5시간가량 녹인 후, 우베로데(Ubelode) 점도계를 이용하여 30°C에서 점도를 측정한다. 농도에 따른 점도를 플롯(plot)한 후, 외삽하여 고유점도를 구한다.

(2) 촉매활성

중합된 수지의 중량/팔라듐의 중량?시간(g-폴리케톤/g-Pd·hr) 으로 구한다.

(촉매 전구체 제조 방법)

(1) 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체

211mg 염화 팔라듐을 90°C, 30분간 25ml의 시아노벤젠에 급격하게 녹인다. 그 용액을 70°C까지 서서히 냉각시켜 5ml의 시아노 벤젠에 녹아있는 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센을 약 2%를 첨가한다. 약 3~5분 후, 노란색을 띤 [Pd(dppf)Cl₂] 고체가 생성된다. 이를 여과지에 걸러낸 후, 다이에틸 에테르로 정제한 후, 진공 하에 건조시킨다.

(2) 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체

0.446mmol 100mg 초산팔라듐을 상온, 상압 하에서 10ml 아세톤에 같은 당량의 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판올을 교반하여 용해시킨다. 약 2~5분 후, 노란색 결정이 생성된다. 약 10분경과 후, 핵산을 천천히 첨가하면 노란색 빛을 띤 [Pd(dppp)(AcO)₂] 결정이 생성된다. 이를 여과지에 걸러 다이에틸 에테르로 정제한 후, 진공 하에 건조시킨다.

(실시 예1)

초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체 0.63mg을 초산 63 용량%와 물 37 용량%의 혼합용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 80ml에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90°C에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 2:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 75bar가 될 때까지 가했다. 내온을 90°C, 내압을 75bar로 유지하면서, 6시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 아세톤으로 수 회 세정 후, 실온~80°C로 감압 건조하여 중합체 17.304g을 얻었다.

¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 27412g-폴리케톤/g-Pd·hr에 상당하고, 고유점도는 3.0 dl/g의 높은 값이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

(실시 예2)

초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체 0.63mg을 초산 63 용량%와 물 37 용량%의 혼합용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 80ml에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 3.2:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110bar가 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 110bar로 유지하면서, 3시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 아세톤으로 수 회 세정 후, 실온 ~ 80℃로 감압 건조하여 중합체 5.4g을 얻었다.

¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 17100g-폴리케톤/g-Pd·hr에 상당하고, 고유점도는 2.4 dl/g의 높은 값이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

(실시 예3)

초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체 0.63mg을 초산 70 용량%와 물 30 용량%의 혼합용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 80ml에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 65℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 2.5:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 90bar가 될 때까지 가했다. 내온을 65℃, 내압을 90bar로 유지하면서, 6시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 아세톤으로 수 회 세정 후, 실온 ~ 80℃로 감압 건조하여 중합체 5.18g을 얻었다.

¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 8200g-폴리케톤/g-Pd·hr에 상당하고, 고유점도는 6.1 dl/g의 높은 값이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

(실시 예4)

염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 7.5×10^{-4} mmol을 포름산 60.0 용량%와 물 40.0 용량%의 혼합용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 80ml에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 75℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 3.2:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110bar가 될 때까지 가했다. 내온을 75℃, 내압을 110bar로 유지하면서, 6시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 아세톤으로 수 회 세정 후, 실온 ~ 80℃로 감압 건조하여 중합체 6.48g을 얻었다.

¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 13500g-폴리케톤/g-Pd·hr에 상당하고, 고유점도는 3.5dl/g의 높은 값이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

(실시 예5)

염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 7.5×10^{-4} mmol을 포름산 60.0 용량%와 물 40.0 용량%의 혼합 용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 80ml에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 45℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 3.2:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110bar가 될 때까지 가했다. 내온을 45℃, 내압을 110bar로 유지하면서, 1시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 아세톤으로 수 회 세정 후, 실온 ~ 80℃로 감압 건조하여 중합체 0.93g을 얻었다.

^{13}C -NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 11705g-폴리케톤/g-Pd·hr에相当하고, 고유점도는 6.7dl/g의 높은 값이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

(비교 예1)

각각 염화 팔라듐 8.5×10^{-3} mmol 및 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센 8.5×10^{-3} mmol을 초산 57.7 용량%와 물 42.3 용량%의 혼합용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 80ml에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 45bar가 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 45bar로 유지하면서, 1시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 아세톤으로 수 회 세정 후, 실온 ~ 80℃로 감압 건조하여 중합체 2.4g을 얻었다.

^{13}C -NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 2700g-폴리케톤/g-Pd·hr, 고유점도는 1.8dl/g이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 2에 나타낸다.

(비교 예2)

각각 염화 팔라듐 8.5×10^{-3} mmol 및 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센 8.5×10^{-3} mmol을 초산 50.0 용량%와 물 50.0 용량%의 혼합용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 80ml에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 45bar가 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 45bar로 유지하면서, 1시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 아세톤으로 수 회 세정 후, 실온 ~ 80℃로 감압 건조하여 중합체 3.4g을 얻었다.

^{13}C -NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 3800g-폴리케톤/g-Pd·hr, 고유점도는 1.5dl/g이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 2에 나타낸다.

(비교 예3)

초산 팔라듐 0.0129g 및 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판 0.0238g을 초산 2249ml와 물 417ml의 혼합용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 5L에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 60.8bar가 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 60.8bar로 유지하면서, 1시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후, 실온 ~ 80℃로 감압 건조하여 중합체 51.4g을 얻었다.

¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 8300g/g-Pd·hr, 고유점도는 0.6dl/g이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 2에 나타낸다.

(비교 예4)

초산 팔라듐 0.0236g 및 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판 0.0433g을 초산 1350ml와 물 250ml의 혼합용매에 용해하였다. 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브 5L에 장입했다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1 혼합기체를 오토클레이브 내압이 45.6bar가 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 45.6bar로 유지하면서, 1시간 교반을 계속했다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고, 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후, 실온 ~ 80℃로 감압 건조하여 중합체 11.3g을 얻었다.

¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매활성은 1000g/g-Pd·hr, 고유점도는 0.4dl/g이었다.

이들 결과를 정리한 것을 표 2에 나타낸다.

표 1

실시예	촉매 시스템 (촉매 투입량)	용매 (용량 %)		반응온도 (℃)	반응압력 (bar)	중합시간 (hr)	교반속도 (rpm)	가스분량 (CO:C ₂ H ₄)	촉매활성 (g/gPd·hr)	LV (dl/g)
		초산	물							
1	[Pd(dppp)(AcO) ₂] 0.63 mg	63	37	90	75	6	700	2:1	27412	3.0
2	[Pd(dppp)(AcO) ₂] 0.63 mg	63	37	90	110	3	700	3:2:1	17100	2.4
3	[Pd(dppp)(AcO) ₂] 0.63 mg	초산	물	65	90	6	700	2.5:1	8200	6.1
4	[Pd(dppf)(Cl) ₂] 7.5×10 ⁻⁴	포름산	물	75	110	6	700	3:2:1	13500	3.5
		포름산	물							
5	[Pd(dppf)(Cl) ₂] 7.5×10 ⁻⁴	포름산	물	45	110	1	700	3:2:1	11705	6.7

* PdCl₂: 염화 팔라듐
 * Pd(AcO)₂: 초산 팔라듐
 * dppf: 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판
 * dppp: 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판

표 2

비교예	촉매 시스템		용매		반응온도 (°C)	반응압력 (bar)	중합시간 (hr)	교반속도 (rpm)	가스분압 (CO:C ₂ H ₄) (g/gPd/hr)	촉매활성 (dl/g)	
	Pd	리간드	초산	물							
1	PdCl ₂	dbpp	57.7용량 %	42.3용량 %	90	45	1	700	1:1	2700	1.8
	8.5x10 ⁻³ mmol	8.5x10 ⁻³ mmol									
2	PdCl ₂	dbpp	50.0용량 %	50.0용량 %	90	45	1	700	1:1	3900	1.5
	8.5x10 ⁻³ mmol	8.5x10 ⁻³ mmol									
3	Pd(AcO) ₂	dbpp	2249ml	417ml	90	60.8	1	700	1:1	8900	0.6
	0.0129g	0.0238g									
4	Pd(AcO) ₂	dbpp	1950ml	250ml	90	45.6	1	700	1:1	1000	0.4
	0.0236g	0.0433g									

* PdCl₂ : 염화 팔라듐
 * Pd(AcO)₂ : 초산 팔라듐
 * dbpp : 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센
 * dbpp : 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판

실시예

본 발명에 의하면, 액상 매체로서 60~70용량%의 초산과 30~40용량%의 물로 이루어지는 혼합용매 또는 70~90용량%의 포름산과 10~30용량%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하고, 촉매성분으로는 미리 합성한 염화 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)페로센] 전구체 또는 초산 팔라듐-[1,3-비스(디페닐포스피노)프로판] 전구체를 사용하며, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물의 투입 비를 2~4:1로 조절함으로써 촉매활성 및 고유점도를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법이 제공된다.