



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월28일
(11) 등록번호 10-0789141
(24) 등록일자 2007년12월20일

(51) Int. Cl.

C08G 6/02 (2006.01) C08G 8/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0136686

(22) 출원일자 2006년12월28일

심사청구일자 2006년12월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR100663259 B1

KR1020040076271 A

KR100652073 B1

(73) 특허권자

주식회사 효성

서울특별시 마포구 공덕동 450번지

(72) 발명자

장진영

경기 안양시 동안구 호계동 183

김정호

서울 동작구 사당2동 우성아파트 202동 805호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김홍균

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 신건일

(54) 폴리케톤의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 촉매활성 및 고유점도를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 촉매성분으로는 미리 합성한 염화팔라듐과 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판으로 이루어지는 전구체를 사용하고, 액상 매체로서 40-60 몰%의 초산과 40-60 몰%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하는 폴리케톤의 제조방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

토니올로, 루이지

이탈리아, 베네치아 마르타 2137-30123 칼레 라르
가 에쓰

바마소리, 안드레아

이탈리아, 베네치아 마르타 2137-30123 칼레 라르
가 에쓰

페데리코, 달아쿠아

이탈리아, 베네치아 마르타 2137-30123 칼레 라르
가 에쓰

특허청구의 범위

청구항 1

폴리케톤을 제조하는 방법에 있어서, 일산화탄소와 에틸렌을 36ml의 초산과 44ml의 물을 혼합한 용매 중에서 90℃ 및 110bar의 반응 조건하에 염화팔라듐과 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판 촉매 전구체를 사용하여 공중합시키는 것을 특징으로 하는 폴리케톤의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 염화팔라듐 : 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판의 몰비가 1 : 1인 것을 특징으로 하는 폴리케톤의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 촉매활성 및 고유점도(limiting viscosity number, LVN)를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는 촉매 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 착체이고, 그리고 (b)성분은 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판이고, 액상 매체는 40-60 몰%의 초산과 40-60 몰%의 물로 이루어지는 혼합용매인 폴리케톤의 제조방법을 제공하는 것이다.
- <2> 일산화탄소와 에틸렌형 불포화화합물과의 공중합체, 특히 일산화탄소 유래 반복단위와 에틸렌형 불포화 화합물 유래의 반복단위가 실질적으로 교대로 연결된 구조의 폴리케톤은 기계적 열적 성질이 우수하고, 또한 내마모성, 내약품성, 가스배리어성이 높아서 여러 가지 용도에 유용한 재료이다. 더욱이 완전교대 공중합 폴리케톤의 고분자는 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, 가스 배리어성이 높아서 경량 가솔린 탱크 등에 이용가능하다. 또한, 고유 점도가 2 이상의 초고분자량 폴리케톤을 섬유에 이용할 경우에는 고배율의 연신이 가능해지고, 연신방향으로 배향된 고강도 및 고탄성율을 가지는 섬유를 제조할 수 있다. 그렇게 제조된 섬유는 벨트, 고무호스의 보강재나 타이어코드, 콘크리트 보강재 등의 건축 재료나 산업자재 용도에 매우 적합한 재료가 된다.
- <3> 높은 기계적 열적 성질을 발휘하는 고분자량의 폴리케톤을 얻는 방법으로서, 유럽특허 제 319038호 명세서에는 팔라듐과 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]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)포스피노]프로판과 음이온으로 이루어지는 촉매를 이용하는 방법이 개시되어 있다. 또 일본 특개평 5-140301호 공보에는 팔라듐과 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판과 음이온으로 이루어지는 촉매를 이용하는 방법이 개시되어 있다. 그러나 이들 방법에 의하면, 촉매당 폴리케톤의 수득량이 낮고, 또한 인 리간드의 합성방법이 어려우며, 고가이기 때문에 경제적으로 문제가 있었다.
- <4> 값싼 촉매를 이용하여 고분자량의 폴리케톤을 얻는 방법으로서, 일본 특개평 6-510552호 공보에는, 팔라듐과 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판과 붕소계 불화물의 음이온으로 이루어지는 촉매를 이용하여, tert-부탄을 용매 중에서 중합하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 의하면, 고분자량의 폴리케톤이 얻어지기는 하지만, 촉매당 폴리케톤의 수득량이 매우 낮고, 그 결과로서 폴리케톤의 원가가 높아지는 문제가 있었다.
- <5> 경제적으로 고분자량의 폴리케톤을 고수득율로 얻는 방법으로서, 일본 특개평 8-283403호 공보에는 메탄올과 1-50용량%의 물과의 혼합용매 중에서 중합을 행하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 있어서는, 팔라듐 등의

제 10족 금속원소와 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판과 무기산의 음이온으로 이루어지는 촉매가 이용되고 있다. 특히, 물을 17용량% 함유하는 메탄올 용매 중에서 초산 팔라듐과 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판과 인 텅스텐 산을 이용하면, 85℃, 에틸렌과 일산화탄소의 등몰 혼합가스 4.8MPa에 있어서 30분간 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, 높은 촉매 활성 때문에 어느 정도 고분자량의 폴리케톤이 얻어지지만, 중합시간을 길게 해도 고성능 재료로 하기 위해 필요한 고유점도 2 이상의 중합체를 얻는 것은 불가능하다는 문제가 있었다.

- <6> 유럽특허 제0361584호 명세서에는 팔라듐과 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판에 트리플루오로 초산을 사용하여 낮은 압력에서 중합하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 의하면 50℃, 에틸렌과 이산화탄소의 투입비를 1:2로 하여 4MPa에 있어서 5.2시간의 중합반응으로 촉매 활성이 1.3kg/g-Pd·hr, 고유점도 1.8인 중합체를 얻을 수 있다. 이 방법에 의하면 상대적으로 저온 저압 하에서 폴리케톤을 얻을 수 있으나, 고성능 재료에 필요한 높은 고유점도를 가지는 폴리케톤을 얻는 것은 불가능하다.
- <7> 일본 특개 2002-317044호에서 종래의 기술과 비슷한 촉매 시스템에서 무기산으로 황산을 사용하였다. 메탄올 용매에 팔라듐 등의 제 10족 금속원소와 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판을 80℃, 에틸렌과 일산화탄소의 등몰 혼합가스 5.5MPa에 있어서 30분간의 중합반응으로, 고유 점도가 6.45인 중합체가 얻어졌다. 그때의 촉매활성은 6.0kg/g-Pd·hr이었다.
- <8> 이상과 같이, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물을 원료로 하는 폴리케톤의 제조방법에 있어서, 높은 촉매활성을 가질 뿐만 아니라, 타이어코드용으로 사용하는데 적합한 높은 점도를 가진 폴리케톤의 제조기술의 개발이 요망되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <9> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 촉매성분으로 미리 합성한 염화팔라듐과 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판 전구체를 사용하고, 액상 매체로서 40-60 몰%의 초산과 40-60 몰%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용함으로써 짧은 중합 시간에서도 촉매활성 및 극한점도를 향상시킨 폴리케톤의 제조방법을 제공하는 것이다.

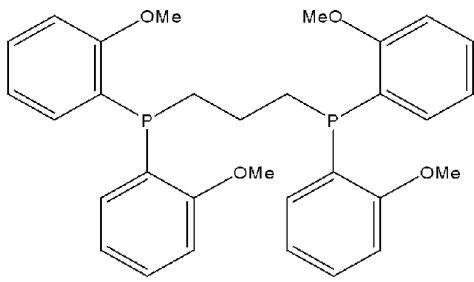
발명의 구성 및 작용

- <10> 본 발명의 적절한 실시형태에 따르면, 촉매 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 착체이고, 그리고 (a)성분은 염화팔라듐이고, (b)성분은 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판이며, 촉매는 (a)와 (b)성분으로 이루어진 촉매 전구체로 미리 합성하여 사용하는 폴리케톤의 제조방법이 제공될 수 있다.
- <11> 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 액상 매체는 40-60 몰%의 초산과 40-60 몰%의 물로 이루어지는 혼합용매가 될 수 있다.
- <12> 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 촉매의 (a)성분과 (b)성분의 몰비는 1 : 1이 될 수 있다.
- <13> 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <14> 본 발명의 폴리케톤의 제조방법은 (a) 제 9족, 제 10족, 제 11족 전이금속 화합물, (b) 제 15족의 원소를 가지는 리간드로 이루어진 유기금속 착체 촉매의 존재 하에, 액상 매체 중에서 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물을 공중합시켜 폴리케톤을 제조하는 방법에 있어서, 액상 매체로서 40-60 몰%의 초산과 40-60 몰%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하고, 촉매로 염화팔라듐과 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판 전구체를 사용하며, 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물은 1:1의 몰비로 투입된다.
- <15> 본 발명에서는 액상 매체로서 종래 폴리케톤의 제조에 주로 사용되어 오던 메탄올, 디클로로메탄 또는 니트로메탄 등을 사용하지 않고, 초산과 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하는 것이 특징이다. 본 발명에 따라 액상 매체로 초산과 물을 사용하여 폴리케톤을 제조하게 되면, 폴리케톤의 제조비용을 절감할 뿐만 아니라 촉매활성도 향상시킬 수 있게 된다.
- <16> 액상 매체로서 초산과 물의 혼합용매를 사용하는 경우, 물의 농도는 40-60몰%로 하는 것이 바람직하다. 물의 농도가 40 몰% 미만으로 적을 때는 촉매활성이 감소하는 경향을 보이고, 물의 농도가 60 몰%를 초과하면 촉매활성

이 영향을 덜 받는 경향을 보인다.

- <17> 따라서 본 발명에서는 액상매체로서 40-60 몰%의 초산과 40-60 몰%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 60 몰%의 초산과 40 몰%의 물을 사용하는 것이다.
- <18> 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 원소 리간드로 이루어진 것이다.
- <19> 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.
- <20> 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.
- <21> 제 11족 전이금속 화합물의 예로서는, 구리 또는 은의 착체, 카본산염, 인산염, 카바민산염 및 술폰산염 등을 들 수 있다. 구체적인 예로서는 초산구리, 트리플루오로 초산구리, 구리 아세틸아세테이트, 초산 은, 트리플루오로 초산 은, 은 아세틸아세테이트 및 트리플루오로메탄 술폰산 은 등을 들 수 있다.
- <22> 이들 중에서 저렴하고 경제적으로 바람직한 전이금속 화합물(a)은 니켈 및 구리 화합물이고, 폴리케톤의 수득량 및 분자량의 면에서 바람직한 전이금속 화합물(a)은 팔라듐 화합물이다. 본 발명에서는 염화팔라듐 착체를 사용하여 촉매활성 및 고유점도를 향상할 수 있는 방법을 제공한다.
- <23> 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(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,3-비스[디(2-메틸)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-이소프로필)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스(디페닐포스피노)시클로헥산, 1,2-비스(디페닐포스피노)벤젠, 1,2-비스[디(2-메틸포스피노)메틸]벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스피노]메틸]벤젠, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]메틸]벤젠, 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센, 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,3-비스(디페닐포스피노)페로센, 및 1,3-비스[비스(2-메톡시-5-메틸페닐)포스피노]프로판 등의 인 리간드 등을 들 수 있다.
- <24> 본 발명에 있어서는 종전 기술과 달리 촉매의 제 15족의 원소 리간드(b)로 식 1로 나타낸 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판(1,3-bis[di(methoxyphenyl)phosphino]propane, BDOMPP)을 사용한다. 촉매의 리간드 성분으로 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판을 사용하므로 높은 촉매 활성을 가지는 폴리케톤을 제조할 수 있다.
- <25> 본 발명에서는 촉매 성분으로 미리 합성한 염화팔라듐과 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판의 전구체를 사용하고, 액상매체로서 40-60 몰%의 초산과 40-60 몰%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용함으로써 촉매 활성이 향상되고, 짧은 반응 시간에도 활성이 향상되었다.

<26> [식 1]



BDOMPP

<27> 1,3-bis[di(o-methoxyphenyl)phosphino]propane

- <28> 제 9족, 제 10족 또는 제 11족 전이금속 화합물(a)의 사용량은 선택되는 에틸렌형 불포화 화합물의 종류나 다른 중합조건에 따라 적합한 값이 달라진다. 그렇기 때문에 일률적으로 범위를 한정할 수 없지만, 통상 반응대역의 용량 1리터당 0.01-100밀리몰 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 0.01-10밀리몰 범위이다. 반응 대역의 용량이란 반응기의 액상의 용량을 말한다.
- <29> 리간드(b)의 사용량도 특별히 제한되지는 않으나, 전이금속 화합물(a) 1몰당 통상 1~3몰 범위가 바람직하고, 더 바람직하게는 1몰이다.
- <30> 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-테트라센, 1-헥사데센 및 비닐시클로헥산 등의 α -올레핀; 스티렌, α -메틸스티렌 등의 알케닐 방향족 화합물; 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸노르보르넨, 5-페닐노르보르넨, 테트라시클로도데센, 트리시클로도데센, 트리시클로운데센, 펜타시클로펜타데센, 펜타시클로헥사데센 및 8-에틸테트라시클로도데센 등의 환상 올레핀; 염화비닐 등의 할로젠화 비닐; 에틸아크릴레이트, 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 탄소 수 2~4인 올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.
- <31> 본 발명에서 일산화탄소와 에틸렌형 불포화 화합물의 투입비는 1:1로 하는 것이 바람직하다. 일산화탄소와 상기 에틸렌형 불포화 화합물과의 공중합은 상기 제 9족, 제 10족, 제 11족 전이금속 화합물(a), 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)로 이루어지는 유기금속 착체 촉매에 의해 일어나는 것이다.
- <32> 상기 촉매는 상기 2성분을 접촉시킴으로써 생성된다. 접촉시키는 방법은 공지된 임의의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어 적당한 용매 중에서 2성분을 미리 혼합한 용액을 만들어 사용하거나, 중합계에 2성분을 각각 따로따로 공급하여 중합계 내에서 접촉시켜도 바람직하다. 본 발명에서는 (a)와 (b) 성분을 혼합하여 생성된 전구체를 침전으로 얻어냈으며 이를 촉매로 사용하면, 활성 및 고유점도가 향상된다는 것을 발견하였다.
- <33> 본 발명을 실시함에 있어서, 중합법으로서의 액상 매체를 사용하는 용액중합법, 현탁중합법 및 소량의 중합체에 고농도의 촉매 용액을 함침시키는 기상중합법 등이 사용될 수 있다. 중합은 배치식 또는 연속식 중 어느 방식으로 실시해도 바람직하다. 중합에 사용하는 반응기는 공지된 것을 그대로 또는 가공하여 사용할 수 있다. 중합온도에 대해서는 특별한 제한은 없지만, 일반적으로 40~180℃ 범위이고, 바람직하게는 50~120℃ 범위이다. 중합시의 압력에 대해서도 제한은 없으나, 일반적으로 상압~20MPa 범위이고, 바람직하게는 4~15MPa 범위이다.
- <34> 이하 구체적인 실시 예 및 비교 예를 가지고 본 발명의 구성 및 효과를 더 상세히 설명하지만, 이들 실시 예는 단지 본 발명을 더 명확하게 이해시키기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.
- <35> 실시 예 및 비교 예에서 폴리케톤의 고유 점도 및 촉매활성은 하기와 같은 방법으로 평가하였다.
- <36> (1) 고유점도
- <37> 중합된 수지를 0.01g/100ml ~ 1g/100ml(m-cresol) 의 농도로 60℃ 항온조에서 1~5시간가량 녹인 뒤 우베로데(Ubelode) 점도계를 이용하여 30℃에서 점도를 측정한다. 농도에 따른 점도를 플롯(plot)한 후 외삽하여 고유점도를 구한다.
- <38> (2) 촉매활성
- <39> 중합된 수지의 중량/팔라듐의 중량시간(g/gPd · hr)으로 구한다.
- <40> [실시 예1]
- <41> 염화팔라듐-1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판전구체 0.60mg을 초산 36ml와 물 44ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 1시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 20.6g을 얻었다.
- <42> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 22300g/g-Pd · hr에 상당하고, 고유 점도는 3.8dl/g의 값이

었다.

<43> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<44> [실시 예2]

<45> 염화팔라듐-1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판전구체 0.60mg을 초산 36ml와 물 44ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 80℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 80℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 1시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 12.60g을 얻었다.

<46> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 14000g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 6.1dl/g의 값이었다.

<47> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<48> [실시 예3]

<49> 염화팔라듐-1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판전구체 0.60mg을 초산 36ml와 물 44ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 70℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 45atm이 될 때까지 가했다. 내온을 70℃, 내압을 45atm로 유지하면서, 1시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 9.89g을 얻었다.

<50> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 11000g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 3.3dl/g의 값이었다.

<51> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<52> [실시 예4]

<53> 염화팔라듐-1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판전구체 0.60mg을 초산 36ml와 물 44ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 60℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 60℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 4시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 14.4g을 얻었다.

<54> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 4000g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 11.1dl/g의 값이었다.

<55> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<56> [실시 예5]

<57> 염화팔라듐-1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판전구체 0.60mg을 초산 48ml와 물 32ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 2시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 36.51g을 얻었다.

<58> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이

루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 20300g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 4.5dl/g의 값이었다.

<59> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<60> [실시 예6]

<61> 염화팔라듐-1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판진구체 0.60mg을 초산 48ml와 물 32ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 70℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 70℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 4시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 21.95g을 얻었다.

<62> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 6100g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 10.3dl/g의 값이었다.

<63> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<64> [표 1]

	I.V. (dl/g)	촉매활성 (Kg/g-Pdhr)	생성량 (g)	촉매 system [촉매 투입량(g)]		용매 (ml)		투입비 리간드 /Pd	반응온도 (℃)	반응압력 (bar)	중합시간 (hr)	gas분압 (CO:Et)
				PdCl ₂ -BDOMPP	초산	물						
실시예1	3.8	22.3	20.6	0.60mg	36	44	1:1	90	110	1	1:1	
실시예2	6.1	14.0	12.6	0.60mg	36	44	1:1	80	110	1	1:1	
실시예3	3.3	11	9.89	0.60mg	36	44	1:1	70	45	1	1:1	
실시예4	11.1	4	14.4	0.60mg	36	44	1:1	60	110	4	1:1	
실시예5	4.5	20.3	36.51	0.60mg	48	32	1:1	90	110	2	1:1	
실시예6	10.3	6.1	21.95	0.60mg	48	32	1:1	70	110	4	1:1	

<65>

<66> *PdCl₂ : 염화 팔라듐

<67> *BDOMPP : 1,3-[비스(디메톡시페닐)포스피노]프로판

<68> [비교 예1]

<69> 염화팔라듐 0.150mg 및 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판0.450mg을 초산 36ml와 물 44ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 1시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 13.67g을 얻었다.

<70> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 15200g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 2.1dl/g의 값이었다.

<71> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<72> [비교 예2]

<73> 염화팔라듐 0.150mg 및 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판0.450mg을 초산 36ml와 물 44ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하

었다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 80℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 80℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 1시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 9.0g을 얻었다.

<74> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 10000g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 4.5dl/g의 값이었다.

<75> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<76> [비교 예3]

<77> 염화팔라듐 0.150mg 및 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판0.450mg을 초산 36ml와 물 44ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 70℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 45atm이 될 때까지 가했다. 내온을 70℃, 내압을 45atm로 유지하면서, 1시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 5.57g을 얻었다.

<78> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 6200g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 2.2dl/g의 값이었다.

<79> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<80> [비교 예4]

<81> 염화팔라듐 0.150mg 및 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판0.450mg을 초산 36ml와 물 44ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 60℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 60℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 4시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 9.0g을 얻었다.

<82> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 2500g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 6.5dl/g의 값이었다.

<83> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<84> [비교 예5]

<85> 염화팔라듐 0.150mg 및 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판0.450mg을 초산 48ml와 물 32ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 90℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 90℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 2시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 25.17g을 얻었다.

<86> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 14000g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 2.6dl/g의 값이었다.

<87> 이들 결과를 정리한 것을 표 1에 나타낸다.

<88> [비교 예6]

<89> 염화팔라듐 0.150mg 및 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판 0.450mg을 초산 48ml와 물 32ml의 혼합용매에 용해하였다. 그리고 이 용액을 진공에 의해 공기를 제거한 후, 질소 치환된 스텐레스제 오토클레이브에 장입하였다. 오토클레이브를 밀폐한 후, 내용물을 700rpm의 속도로 교반하면서 가온하였다. 내온이 70℃에 달한 시점에서 일산화탄소와 에틸렌의 1:1(몰비) 혼합기체를 오토클레이브 내압이 110atm이 될 때까지 가했다. 내온을 70℃, 내압을 110atm으로 유지하면서, 4시간 교반을 계속하였다. 냉각 후, 오토클레이브 내의 기체를 제거하고 내용물을 꺼냈다. 반응용액을 여과하고, 메탄올로 수 회 세정 후 실온~80℃로 감압 건조하여 중합체 14.39g을 얻었다.

<90> ¹³C-NMR 및 IR 결과로부터 이 중합체가 실질적으로 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌 유래의 반복단위로 이루어지는 폴리케톤인 것이 확인되었다. 촉매 활성은 4000g/g-Pd·hr에 상당하고, 고유 점도는 7.0dl/g의 값이었다.

<91> 이들 결과를 정리한 것을 표 2에 나타낸다.

<92> [표 2]

	I.V. (dl/g)	촉매 활성 (Kg/g-Pd/hr)	생성량 (g)	촉매 system [촉매 투입량(g)]		용매 (ml)		투입비 리간드 /Pd	반응온도 (℃)	반응압력 (bar)	중합시간 (hr)	gas분압 (CO:Et)
				PdCl ₂	BDOMPP	초산	물					
비교예1	2.1	15.2	13.67	0.150mg	0.450mg	36	44	1:1	90	110	1	1:1
비교예2	4.5	10.0	9.0	0.150mg	0.450mg	36	44	1:1	80	110	1	1:1
비교예3	2.2	6.2	5.57	0.150mg	0.450mg	36	44	1:1	70	45	1	1:1
비교예4	6.5	2.5	9.0	0.150mg	0.450mg	36	44	1:1	60	110	4	1:1
비교예5	2.6	14.0	25.17	0.150mg	0.450mg	48	32	1:1	90	110	2	1:1
비교예6	7.0	4.0	14.39	0.150mg	0.450mg	48	32	1:1	70	110	4	1:1

<93>

<94> *Pd(OAc)₂ : 초산 팔라듐

<95> *BDOMPP : 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판

발명의 효과

<96> 본 발명에 의하면, 촉매 성분으로서 염화팔라듐과 1,3-비스[디(메톡시페닐)포스피노]프로판의 전구체를 미리 합성하고, 액상 매체로서 40-60 몰%의 초산과 40-60 몰%의 물로 이루어지는 혼합용매를 사용하여, 촉매활성이 향상되고 짧은 반응 시간에도 활성이 향상되는 폴리케톤의 제조방법이 제공된다. 따라서 본 발명에 따르면 타이어 코드용으로 사용하기에 매우 적합한 높은 점도를 가진 폴리케톤을 얻을 수 있다.