

명세서

발명의 명칭: 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폴리올레핀계(Polyolefins) 블록을 포함하는 공중합체의 제조에 있어서, 폴리올레핀 고분자 사슬을 정밀 제어하기 위해 다이에틸징크(diethylzinc)를 사슬이동제로 사용하고 균일계 촉매를 이용한 coordinative chain transfer polymerization (CCTP) 기술이 학계 및 산업계에서 활발히 활용되고 있다.
- [3] 종래의 CCTP 기술은 촉매를 올레핀 중합을 수행할 때, 촉매로부터 베타-엘리미네이션 반응에 의한 사슬 종결 반응이 일어나지 않고 구성하는 중심 금속과 아연 금속간에 빠르고 가역적인 알킬기의 교환이 이루어지도록 하여 아연 금속으로부터 폴리올레핀 사슬을 성장시킨다(비특허문헌 1 및 2).
- [4] 최근에는 사슬 이동제로 다이에틸징크를 투입하고, 알파-올레핀 공중합성이 우수한 Hf계 촉매와 그렇지 않은 Zr계 촉매를 동시에 투입하여 에틸렌/알파-올레핀 공중합을 수행함으로써, 알파-올레핀을 다량 함유하여 결정성이 낮은 블록과 알파-올레핀을 소량 함유하여 결정성이 높은 블록으로 구성된 다중블록(multiblock) 공중합체를 제조하는 방법의 CCTP 기술이 제안되었다(비특허문헌 3).
- [5] 또 다른 방법으로, 다이에틸징크 및 한 종의 촉매만 투입한 후, 에틸렌과 알파-올레핀의 조성을 바꾸어 연이어 반응기에 투입하여 알파-올레핀을 다량 함유한 블록과 알파-올레핀을 소량 함유한 블록으로 구성된 다이블록(diblock) 공중합체를 제조하는 기술이 보고된 바 있다(비특허문헌 4).
- [6] 그러나, 종래의 공지된 CCTP 기술로 형성된 폴리 올레핀의 사슬 구조는 한쪽 끝이 에틸기이고 다른 쪽은 아연인 것에 한정되거나, 비대칭적인 이중 블록을 형성하는데 한정되기 때문에 보다 다양한 구조의 폴리 올레핀 중합체를 제조하는데 제한이 있다.
- [7] 따라서, 최근에는 종래 기술의 구조적인 제한을 벗어나면서 산업적으로 유용한 올레핀 화합물을 제공하고자 하는 연구가 활발히 수행되고 있으나, 실질적으로 보다 다양하고 새로운 구조의 올레핀 화합물을 안정적으로 제공하는 것은 쉽지 않다.
- [8] 비특허문헌 1: Chemical Reviews 2013, 113, 3836
- [9] 비특허문헌 2: Journal of the American Chemical Society 2005, 127, 9913
- [10] 비특허문헌 3: Science 2006, 312, 714
- [11] 비특허문헌 4: Macromolecules 2007, 40, 7061
- [12] 비특허문헌 5: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1981, 19,

523-537.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명의 하나의 목적은 상업적으로 유용하고, 열가소성 엘라스토머 성질을 구현하기에 적합한 물성을 갖는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체를 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명의 다른 목적은 각각의 폴리올레핀 블록의 조성 및 길이를 제어하기에 유리하고, 공정이 단순하면서도 제조 효율성이 우수하여 경제적 및 상업적 이점이 있는 상기 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [15] 본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

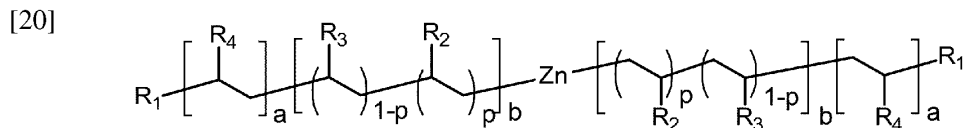
과제 해결 수단

- [16] 본 발명의 일 구현예는 올레핀 단량체를, 하기 화학식 A-1로 표시되는 유기 아연 존재 하에서, 전이금속 촉매로 배위 중합하여 하기 화학식 A로 표시되는 화합물을 제조하는 제1단계; 및 연속하여 하기 화학식 B-1으로 표시되는 화합물을 투입하여 상기 화학식 A로 표시되는 화합물과 반응시키는 제2단계; 를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

[17] [화학식 A-1]

[18] $(R^1)_2Zn$

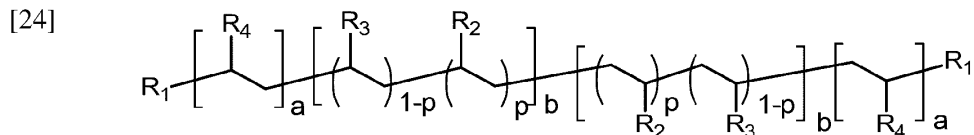
[19] [화학식 A]



[21] [화학식 B-1]

[22] $R^5C(O)O-OC(O)R^5$

[23] [화학식 1]



- [25] 상기 화학식 A-1, 화학식 A, 화학식 B-1 및 화학식 1에서, R^1 및 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고; R^2 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 $1-p$ 는 반복단위체 b 를 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p 는 0 초과 1 미만이고; a 는 평균값이 50 내지 5,000이거나 또는 0이고; b 평균값이 50 내지

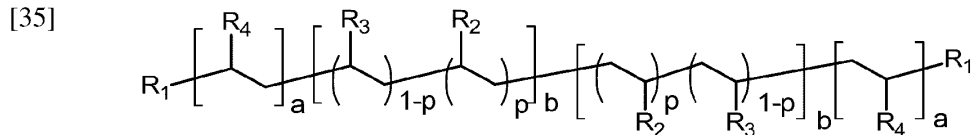
5,000이다.

- [26] 구체예에서, 상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 2 종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [27] 구체예에서, 상기 제1단계는 상기 올레핀 단량체 중 제1올레핀 단량체로 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 어느 하나를 투입하고; 상기 전이금속 촉매의 투입 후 연속하여 제2올레핀 단량체로 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 2 종 이상의 혼합물을 더 투입하는 것을 포함할 수 있다.
- [28] 구체예에서, 상기 제1올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 어느 하나이고, 상기 제2올레핀 단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 어느 하나와 에틸렌의 혼합물일 수 있다.
- [29] 구체예에서, 상기 제1올레핀 단량체는 프로필렌이고, 상기 제2올레핀 단량체는 프로필렌과 에틸렌의 혼합물일 수 있다.
- [30] 구체예에서, 상기 화학식 A-1로 표시되는 유기 아연 화합물과, 상기 화학식 B-1로 표시되는 화합물의 몰 비는 1:1 내지 1:1.5일 수 있다.
- [31] 본 발명의 다른 구현예는 하기 화학식 B로 표시되는 아연 화합물을 함유하고; 아연 함량이 $[66/(\text{화학식 1의 공중합체의 수평균분자량})] \times 10^6 \text{ ppm}$ 이하인 하기 화학식 1로 표시되는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체에 관한 것이다.

[32] [화학식 B]

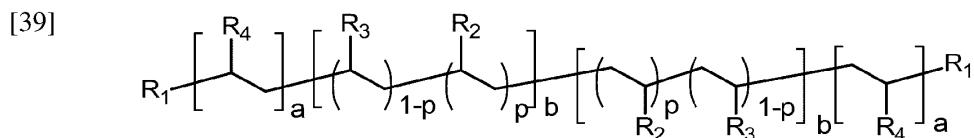
[33] $(R^5CO_2)_2Zn$

[34] [화학식 1]



- [36] 상기 화학식 B 및 화학식 1에서, R^1 및 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고; R^2 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 $1-p$ 는 반복단위체 b 를 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p 는 0 초과 1 미만이고; a 는 평균값이 50 내지 5,000이거나 또는 0이고; b 평균값이 50 내지 5,000이다.
- [37] 본 발명의 또 다른 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체에 관한 것이다.

[38] [화학식 1]



- [40] 상기 화학식 1에서, R^1 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의

하이드로카빌기이고; R^2 내지 R^4 는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 $1-p$ 는 반복단위체 b 를 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p 는 0 초과 1 미만이고; a 는 평균값이 50 내지 5,000이거나 또는 0이고; b 평균값이 50 내지 5,000이다.

- [41] 구체예에서, 상기 화학식 1의 a 는 0일 수 있다.
- [42] 구체예에서, 상기 화학식 1의 a 는 0이 아니고, 평균값이 50 내지 5,000 일 수 있다.
- [43] 구체예에서, 상기 화학식 1의 R^4 및 R^3 는 수소이고; R^2 는 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나 일 수 있다.
- [44] 구체예에서, 상기 화학식 1의 R^4 및 R^3 는 메틸기이고; R^2 는 수소일 수 있다.

발명의 효과

- [45] 본 발명은 상업적으로 유용하고, 열가소성 엘라스토머 성질을 구현하기에 적합한 대칭성 폴리올레핀 블록 공중합체; 및 폴리올레핀 블록의 조성 및 길이를 제어하기에 유리하고, 공정이 단순하면서도 제조 효율성이 우수하여 경제적 및 상업적 이점이 있는 상기 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체 제조 방법;을 제공한다.

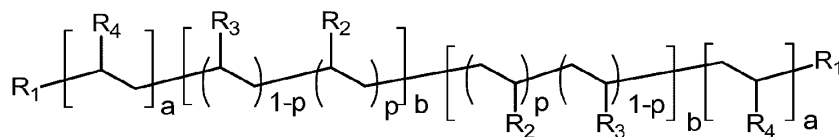
도면의 간단한 설명

- [46] 도 1은 실시예 1에서 제조된 트리블록 폴리올레핀 공중합체의 GPC 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [47] 도 2은 실시예 1에서 제조된 트리블록 폴리올레핀 공중합체의 DSC 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [48] 도 3은 실시예 1에서 제조된 트리블록 폴리올레핀 공중합체의 반복 인장 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [49] 본 출원서에 기재된 화학식 중 알파벳 기호는 별도로 언급되어 있지 않는 한, 해당 기호로 표시되는 원소를 의미하며, Me는 메틸, Et는 에틸, Bu는 부틸, PO는 폴리올레핀, PE는 폴리에틸렌, PP는 폴리프로필렌을 의미한다.
- [50] 본 출원서에 기재된 "중합체"는 별도로 언급되어 있지 않는 한, 올리고머, 단일 중합체, 공중합체를 모두 포함하는 의미로 사용된다.
- [51] 본 출원서에 기재된 기호 "*"는 화학식 내에서 결합되는 연결부를 의미한다.
- [52]
- [53] 대칭성 폴리올레핀 블록 공중합체 제조 방법
- [54] 본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀 블록 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [55] [화학식 1]

[56]



[57]

상기 화학식 1에서, R¹은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고; R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 1-p는 반복단위체 b를 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p는 0 초과 1 미만이고; a는 평균값이 50 내지 5,000이거나 또는 0이고; b 평균값이 50 내지 5,000이다.

[58]

상기 본 발명의 폴리올레핀 블록 공중합체의 제조 방법은 올레핀 단량체를, 하기 화학식 A-1로 표시되는 유기 아연 존재 하에서, 전이금속 촉매로 배위 중합하여 하기 화학식 A로 표시되는 화합물을 제조하는 제1단계; 및 연속하여 하기 화학식 B-1로 표시되는 화합물을 투입하여 상기 화학식 A로 표시되는 화합물과 반응시키는 제2단계;를 포함한다.

[59]

[화학식 A-1]

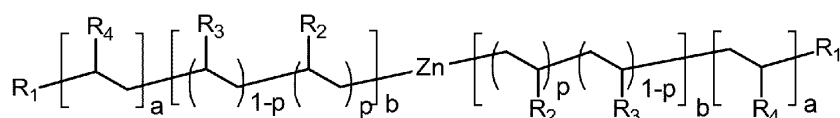
[60]

(R¹)₂Zn

[61]

[화학식 A]

[62]



[63]

[화학식 B-1]

[64]

R⁵C(O)O-OC(O)R⁵

[65]

상기 화학식 A-1, 화학식 A 및 화학식 B-1에서, R¹ 및 R⁵은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고; R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 1-p는 반복단위체 b를 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p는 0 초과 1 미만이고; a는 평균값이 50 내지 5,000이거나 또는 0이고; b 평균값이 50 내지 5,000이다.

[66]

이를 통해, 본 발명은 상업적으로 유용하고, 열가소성 엘라스토머 성질을 구현하기에 적합한 대칭성 폴리올레핀 블록 공중합체; 및 폴리올레핀 블록의 조성 및 길이를 제어하기에 유리하고, 공정이 단순하면서도 제조 효율성이 우수하여 경제적 및 상업적 이점이 있는 상기 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체 제조 방법;을 제공한다.

[67]

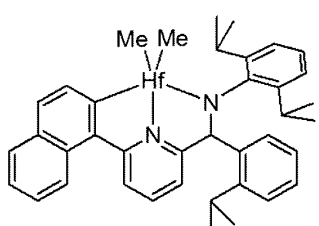
구체적으로, 상기 제1단계는 종래의 CCTP(coordination chain transfer polymerization) 기술을 통해 상기 화학식 A와 같이 아연 원자의 양측에 대칭된 두개의 폴리올레핀 사슬이 부착된 아연 화합물을 제조한다. 이어서, 상기 제2단계는 제1단계에서 제조된 상기 화학식 A와 같이 아연 원자의 양측에 대칭된 두개의 폴리올레핀 사슬이 부착된 아연 화합물을 상기 화학식 B-1으로

표시되는 다이아실 퍼옥사이드 화합물(diacyl peroxide compounds)과 반응시켜, 다이아실 퍼옥사이드의 산소-산소 단일 결합의 동질 분열(homolytic cleavage) 반응을 통하여 열역학적으로 안정한 징크 카복실레이트(zinc carboxylate) 화합물이 형성되면서 아울러 두 개의 폴리올레핀 사슬의 C(sp³)-C(sp³) 결합이 형성된다.

- [68] 이러한 제1단계 및 제2단계의 연속적인 반응을 통해 본 발명은 특이적으로 좌우 대칭성을 갖는 구조인 전술한 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀 블록 공중합체를 제공한다.
- [69] 또한, 상기 본 발명의 폴리올레핀 블록 공중합체의 제조 방법은 반응물로 이용되는 올레핀 단량체의 종류를 1종 이상 사용하기에 유리하고, 2종 이상 사용하기에 더욱 유리하며, 이를 통해 폴리올레핀 블록의 조성 및 길이를 제어하기에 특히 유리한 효과를 구현할 수 있다.
- [70] 또한, 상기 본 발명의 폴리올레핀 블록 공중합체의 제조 방법은, 각 올레핀 단량체 투입 시기, 투입 순서, 투입 방법, 투입량, 중합 방법 등과 같이 반응 조건을 달리하여 보다 다양하고 유용한 형태의 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [71] 예를 들어, 상기 본 발명의 폴리올레핀 블록 공중합체의 제조 방법은 각 올레핀 단량체의 투입량을 시간에 따라 변화시킴으로써 폴리올레핀 사슬의 외측(말단부와 연결된 폴리올레핀 사슬)에서 내측(중심부)으로 갈수록 각 반복단위체의 분율(몰분율)이 점진적으로 증가하거나 감소하도록하여 에틸렌 결합 부위의 함량이 점진적으로 변화하는 그레디언트 공중합체(gradient copolymers) 형태의 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조하는 것도 가능하다.
- [72]
- [73] 제1단계
- [74] 제1단계는 올레핀 단량체를 반응물로 이용하여, 하기 화학식 A-1로 표시되는 유기 아연 존재 하에서, 전이금속 촉매로 배위 중합하며, 이를 통해 하기 화학식 A로 표시되는 화합물을 제조한다.
- [75] 구체적으로, 상기 올레핀 단량체는 탄소수 1 내지 20의 알파올레핀일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 올레핀 단량체로는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐, 또는 이들의 혼합물로 형성된 단량체 등을 예시할 수 있다. 상기 올레핀 단량체는 1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 병용하여 사용할 수도 있다.
- [76] 보다 구체적으로, 상기 올레핀 단량체는 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 2종 이상을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 각 올레핀 단량체 투입 시기, 투입 순서, 투입 방법, 투입량, 중합 방법 등과 같이 반응 조건을 달리하여 더욱 다양한 형태의 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [77] 상기 올레핀 단량체로 2종 이상을 병용하여 사용하는 경우, 제1올레핀

단량체와 제2올레핀 단량체는 일정 시간 간격 또는 순서를 갖고 투입될 수 있다. 예를 들면, 제1단계에서 제1올레핀 단량체 및 제2올레핀 단량체는 연속적으로 투입되거나; 제1올레핀 단량체는 제1단계의 반응 전 초기 단계에서 투입되고, 제2올레핀 단량체는 전이금속 촉매의 첨가 후 투입되는 방식으로 투입 시기, 투입 순서가 조절될 수 있다.

- [78] 또한, 각각의 올레핀 단량체는 목적하는 폴리올레핀 블록 공중합체의 구조에 따라 반응 과정 전체에서 동일한 양, 일정한 비율로 투입되거나 또는 시간에 따라 점진적으로 양, 비율을 달리하면서 투입될 수 있다.
- [79] 일 구체예에서, 상기 제1단계는 상기 올레핀 단량체 중 제1올레핀 단량체로 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 어느 하나를 투입하고; 상기 전이금속 촉매의 투입 후 연속하여 제2올레핀 단량체로 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 2 종 이상의 혼합물을 더 투입하는 것을 포함할 수 있다.
- [80] 다른 구체예에서, 상기 제1단계는 상기 올레핀 단량체 중 제1올레핀 단량체로 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 어느 하나를 투입하고; 상기 전이금속 촉매의 투입 후 연속하여 제2올레핀 단량체로 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 어느 하나와 에틸렌의 혼합물을 더 투입하는 것을 포함할 수 있다.
- [81] 또 다른 구체예에서, 상기 제1단계는 상기 올레핀 단량체 중 제1올레핀 단량체로 에틸렌을 투입하고; 상기 전이금속 촉매의 투입 후 연속하여 제2올레핀 단량체로 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 어느 하나와 에틸렌의 혼합물을 더 투입하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 더욱 우수한 열가소성 엘라스토머 특성을 구현하여 상업적 활용 가치가 더욱 우수한 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [82] 또 다른 구체예에서, 상기 제1단계는 상기 올레핀 단량체 중 제1올레핀 단량체로 프로필렌을 투입하고; 상기 전이금속 촉매의 투입 후 연속하여 제2올레핀 단량체로 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 어느 하나와 프로필렌의 혼합물을 더 투입하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 더욱 우수한 열가소성 엘라스토머 특성을 구현하여 상업적 활용 가치가 더욱 우수한 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [83]
- [84] 또 다른 구체예에서, 상기 제1단계는 상기 올레핀 단량체 중 제1올레핀 단량체로 프로필렌을 투입하고; 상기 전이금속 촉매의 투입 후 연속하여 제2올레핀 단량체로 프로필렌과 에틸렌의 혼합물을 더 투입하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 경우, 더욱 우수한 열가소성 엘라스토머 특성을 구현하여 상업적 활용 가치가 더욱 우수한 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [85] 제1단계에서 하기 화학식 A-1로 표시되는 유기 아연은 아연 원자의 양말단에 각각 R¹기가 결합된 구조를 갖는다.
- [86] [화학식 A-1]

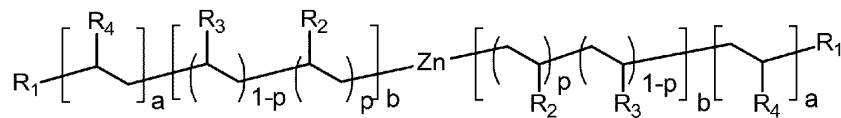
- [87] $(R^1)_2Zn$
- [88] 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다.
- [89] 구체적으로, 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 메틸기, 에틸기, 헥실기, 페닐기 및 벤질기 중 어느 하나일 수 있다. 구체예에서, 이러한 경우 중합 반응 시 필요한 압력 조건의 상한을 저감하면서도 반응을 더욱 안정적으로 진행할 수 있다.
- [90] 구체적으로, 상기 화학식 A-1로 표시되는 유기 아연은 다이메틸아연, 다이에틸아연, 다이헥실아연, 다이페닐아연, 또는 다이벤질아연 화합물일 수 있다. 이러한 화합물은 시중에서 구입이 용이하여 대량 생산성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 반응의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [91] 제1단계에서 사용하는 전이금속촉매는 일정한 제한이 있는 것은 아니나 통상적으로 주촉매인 전이금속촉매 및/또는 조촉매인 유기알루미늄 또는 보론 화합물을 포함하는 균일계(메탈로센)촉매, 또는 비균일계 지글러 촉매가 사용될 수 있다.
- [92] 일 구체예에서, 전이금속촉매로 균일계 촉매를 사용할 경우 촉매 활성이 더욱 우수하여 바람직할 수 있다.
- [93] 구체적으로, 상기 전이금속촉매는 하기 화학식 A-2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [94] [화학식 A-2]
- [95]
- 
- [96] 상기 제1단계에서, 전이금속촉매로서 상기 화학식 A-2로 표시되는 화합물을 사용할 경우, 불필요하게 발생하는 베타-소거 반응(beta-elimination process) 방지하여, 화학식 A-1의 유기 아연으로부터 균일한 폴리올레핀 사슬을 성장시키는데 더욱 효율적일 수 있다.
- [97] 보다 구체적으로, 상기 전이금속촉매는 $[Z]^+[B(C_6F_5)_4]$, ($[Z]^+ = [(C_{18}H_{37})_2N(Me)H]^+$, $[C_6H_5N(Me)_2H]^+$ 또는 $[Ph_3C]^+$) 메틸알루미늄옥세인(MAO)을 조촉매로 사용하여 활성화시킨 것을 사용할 수 있다. $[Z]^+[B(C_6F_5)_4]$ 을 조촉매로 사용할 경우 반응시스템에 잔존하는 물 및 산소와 같은 촉매독을 제거하는 용도로 $R_3Al(R = Me, Et, iso-Bu, Octyl)$ 을 추가로 투입하여 사용할 수 있다.
- [98] 상기 제1단계는 예를 들면, 균일 용액 상태에서 수행될 수 있다. 이때, 용매로는 탄화수소 용매 또는 올레핀 단량체 자체를 매질로 사용할 수 있다. 상기 탄화수소 용매로는 탄소수 4 내지 20의 지방족 탄화수소 용매, 구체적으로 이소부탄, 헥산, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등을 예시할 수 있다. 상기 용매는

1종을 단독으로 사용할 수 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

- [99] 제1단계의 중합 온도는 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 섭씨 50도 내지 170도에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서, 고분자의 용해도를 높이면서도, 촉매를 열적으로 안정시킬 수 있다.
- [100] 제1단계의 중합은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고 또한 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수도 있다.
- [101] 전술한 제1단계에 의해 제조된 하기 화학식 A로 표시되는 화합물은 후술하는 제2단계에서 화학식 B-1으로 표시되는 다이아실 퍼옥사이드 화합물과 반응하여 전술한 화학식 1로 표시되는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조하기 위한 전구체의 역할을 수행한다.

[102] [화학식 A]

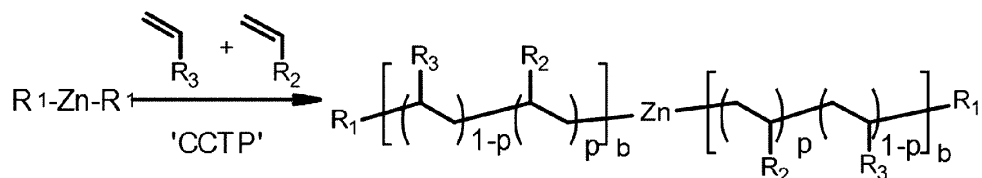
[103]



- [104] 상기 화학식 A에서, R¹은 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고; R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 1-p는 반복단위체 b를 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p는 0 초과 1 미만이고; a는 평균값이 50 내지 5,000이거나 또는 0이고; b 평균값이 50 내지 5,000이다.
- [105] 이와 같이 제1단계에서 제조된 상기 화학식 A의 유기 아연 화합물을 제2단계에 적용하여 화학식 1의 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조하는 경우, 폴리올레핀 블록 공중합체의 각 폴리올레핀 블록의 구조가 제한적이지 않고, 그 조성, 길이, 비율 등을 다양하고 세밀하게 제어할 수 있어, 목적하는 용도와 물성에 적합한 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조하기에 매우 유용하다.
- [106] 일 구체예에서, 제1단계는 하기 예시의 반응식 1에 표시된 과정을 통해 대칭 구조를 갖는 화학식 A로 표시되는 유기 아연 화합물을 제조할 수 있다. 하기 반응식 1의 예시는 올레핀 단량체로 CH₂=CH₂-R₃와 CH₂=CH₂-R₂를 혼합하여 투입하여 진행하는 제1단계의 반응을 예시한다.

[107] [반응식 1]

[108]



- [109] 상기 반응식 1에서, a는 0이고, R¹ 내지 R⁵, b 및 p는 전술한 바와 같다.
- [110] 상기 제1단계의 반응식 1 반응에 의해서 형성된 반복단위체 b에서 몰분율

p값은 단량체 투입 방법 등 중합 방법을 달리하여 사슬의 위치에 따라 다른 값을 갖는 변수일 수 있다.

- [111] 다른 구체예에서, 제1단계는 상기 반응식 1의 예시에서 에틸렌 단량체로 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-R}_3$ 와 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-R}_2$ 를 혼합물과 시간 차를 두고 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-R}_4$ 를 더 투입하는 것일 수 있다. 이러한 경우, 화학식 1에서 a가 0이 아닌 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 또 다른 구체예에서, 제1단계는 상기 반응식 1의 예시에서 에틸렌 단량체로 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-R}_3$ 와 $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-R}_2$ 를 혼합물의 몰비 또는 함량을 제어하여, p값의 변화에 따른 다양한 형태의 블록 공중합체의 제조가 가능하다. 예를 들어, 제1단계에서, $\text{R}^2\text{CH}=\text{CH}_2$ 및 $\text{R}^3\text{CH}=\text{CH}_2$ 단량체의 비를 점차적으로 감소시켜 투입함에 의해 p 값이 체인 말단기에서 중심부로 옮겨감에 따라 점차적으로 증가하는 그레디언트 공중합체(gradient copolymers) 형태의 공중합체를 제조할 수 있다. 이럴 경우 화학식 1은 양쪽 말단기 부분은 $\text{R}^2\text{CH}=\text{CH}_2$ 함량이 높고 중심 부분으로 갈수록 $\text{R}^2\text{CH}=\text{CH}_2$ 함량이 낮아지는 반면 $\text{R}^3\text{CH}=\text{CH}_2$ 함량이 높아지는 대칭형 그레디언트 고분자 사슬을 제조할 수 있다.

[112]

[113] 제2단계

- [114] 제2단계는 전술한 제1단계에 연속하여 하기 화학식 B-1으로 표시되는 다이아실 퍼옥사이드 화합물을 투입하여 상기 화학식 A로 표시되는 화합물과 반응시킴에 의하여 상기 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

[115] [화학식 B-1]

[116] $\text{R}^5\text{C}(\text{O})\text{O-OC}(\text{O})\text{R}^5$

- [117] 상기 화학식 B-1에서, R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이다. 구체적으로, 상기 R^5 는 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 메틸기, 에틸기, 헥실기, 페닐기 및 벤질기 중 어느 하나일 수 있다. 구체예에서, 이러한 경우 반응을 더욱 안정적으로 진행할 수 있다.

- [118] 이러한 제2단계는 전술한 화학식 A로 표시되는 대칭 구조의 폴리올레핀 사슬을 포함하는 화합물과 다이아실 퍼옥사이드 화합물을 반응시켜, 다이아실 퍼옥사이드의 산소-산소 단일 결합의 동질 분열(homolytic cleavage) 반응을 통하여 열역학적으로 안정한 징크 카복실레이트(zinc carboxylate) 화합물을 형성하고, 유기 아연 화합물 중 두 개의 폴리올레핀 사슬이 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ 결합으로 연결되어, 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다.

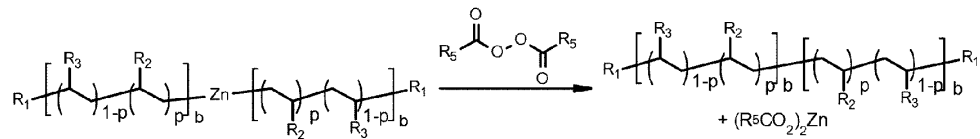
- [119] 제2단계 통해, 본 발명은 폴리올레핀 블록 공중합체의 조성 및 길이를 반응 설계 단계에서 반응물의 투입 시기, 투입 순서, 투입 방법, 투입량, 중합 방법 등의 조절을 통해 쉽게 제어할 수 있으면서도, 최종 생성물의 구조를 대칭적으로 제어하기에 특히 유리한 효과를 구현할 수 있다.

- [120] 상기 제2단계를 생략하는 경우, 본원발명과 같이 A-B-A 형태의 대칭 구조를

갖는 트리블록 이상의 다중블록 공중합체를 제조하기 어렵다. A-B-A 형태의 대칭 구조를 갖는 트리블록 공중합체가 아닌 비대칭 구조의 AB-유형의 이중블록 공중합체(예를 들면, 폴리에틸렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌) 또는 폴리프로필렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌))가 얻어지는 경우 충분한 정도의 열가소성 엘라스토머 성질을 구현하는데 한계가 있다.

- [121] 일 구체예에서, 제1단계에서 전이금속촉매(예를 들면, 하프늄(Hf) 촉매) 및 보레이트계 조촉매(예를 들면, $[Zr][B(C_6F_5)_4]$)를 사용하는 경우, 이들의 함량은 화학식 A-1의 유기 아연 대비 적은 양(예, $[B]/[Hf] = 1$, $[Zn]/[Hf] = 50$)으로 제2단계의 반응에 미미한 영향을 준다.
- [122] 다른 구체예에서, 제1단계에서 촉매독 제거를 위해 또는 조촉매로 사용하기 위해 R_3Al 화합물을 사용하는 경우, 이의 양은 반응 시스템의 상태에 따라 다르지만 경우에 따라 무시할 수준이 아닐 수 있다(예를 들면, $[Al]/[Zn] = 1/3$). 이러한 경우, R_3Al 는 제2단계에서 투입되는 다이아실 퍼옥사이드 화합물과 콤플렉스를 형성하거나 부반응 생성의 원인이 될 수 있다. 이러한 경우, 제2단계에서는 다이아실 퍼옥사이드 화합물을 투입하기 이전에 반응기에 CO_2 가스를 투입하여 R_3Al 를 선택적으로 파괴하여 부반응 생성을 억제할 수 있다. 상기 CO_2 는 R_3Al 와는 반응하나 화학식 A-1의 유기 아연과는 반응하지 않는다. 상기 CO_2 가스는 예를 들면, 1 내지 20 바(bar)의 압력으로 기상으로 반응기에 투입할 수 있다. 이 때 투입하는 다이아실 퍼옥사이드 화합물과 R_3Al 의 양, 비율 등은 $[R^5C(O)O-OC(O)R^5] = [Zn] + [Al]$ 식을 만족시킬 때 일 반응 효율이 더욱 높아 바람직하다.
- [123] 구체예에서, $[Al]/[Zn]$ 값은 1 내지 0.5일 수 있으며, 이러한 경우 상기 제1단계에서 투입되는 화학식 A-1으로 표시되는 유기 아연과, 상기 제2단계에서 투입되는 화학식 B-1으로 표시되는 화합물의 몰 비는 1 : 1 내지 1 : 1.5일 수 있다.
- [124] 제2단계의 반응 온도는 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 섭씨 50도 내지 170도에서 수행될 수 있다. 상기 범위 내에서, 화학식 1로 표시되는 폴리올레핀 블록 공중합체의 수득율을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [125] 제2단계의 반응은 배치식, 반연속식 또는 연속식으로 수행될 수 있고 또한 상이한 반응 조건을 갖는 둘 이상의 단계로도 수행될 수도 있다.
- [126] 제2단계의 반응 시간은 반응 물질, 반응 조건 등에 따라 변할 수 있으나, 구체적으로 0.1 내지 2시간, 0.1 내지 1시간, 또는 0.1 내지 0.5시간일 수 있다. 상기 범위 내에서, 투입되는 스티렌계 단량체가 블록공중합체를 포함하는 유기 아연 화합물로 전환되는 전환율이 높아질 수 있다.
- [127] 일 구체예에서, 제2단계는 하기 예시의 반응식 2에 표시된 과정을 통해 대칭 구조를 갖는 화학식 1의 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [128] [반응식 2]

[129]

[130] 상기 반응식 2에서, a는 0이고, R¹ 내지 R³, R⁵, b 및 p는 전술한 바와 같다.

[131]

[132] 본 발명의 특징은 제1단계 올레핀 중합 후 연속으로 제2단계에서의 반응을 원-팟에서 수행하여 화학식 1과 같이 A-B-A 형태로 대칭적인 구조를 갖는 폴리올레핀 다중블록 공중합체를 제공하고, 이를 이용하여 공정을 단순화하면서도 우수한 효율로 제조 단가를 낮출수 있어 상업 공정 적용이 용이한 블록 공중합체 제조 방법을 제공하는 것이다.

[133] 또한, 상기 폴리올레핀 블록 공중합체는 대칭구조를 갖는다면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 3중블록, 5중블록, 7중블록 등일 수 있다. 이러한 경우, 상기 폴리올레핀 다중블록 공중합체가 엘라스토머 특성을 구현하기에 더욱 유리한 물성을 가질 수 있다.

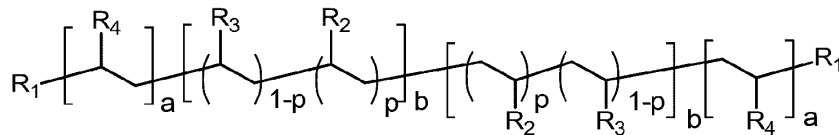
[134]

[135] 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체

[136] 본 발명의 다른 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체 및/또는 이를 포함하는 다양한 형태의 혼합물, 중합물, 조성물 등에 관한 것이다.

[137] [화학식 1]

[138]



[139] 상기 화학식 1에서, R¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌기이고; R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나이고; p 및 1-p는 반복단위체 b를 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p는 0 초과 1 미만이고; a는 평균값이 50 내지 5,000이거나 또는 0이고; b 평균값이 50 내지 5,000이다.

[140] 본 명세서에서, 대괄호([])로 표시되는 반복단위체 a는 폴리올레핀 블록 공중합체를 구성하는 폴리올레핀 반복단위체를 의미한다. 마찬가지로, 화학식에서 대괄호([])로 표시되는 반복단위체 b는 폴리올레핀 블록 공중합체를 구성하는 다른 폴리올레핀 반복단위체를 의미한다. 상기 반복단위체 b는 1종 이상 또는 2종 이상의 단량체로부터 유래되는 반복단위로 구성될 수 있다.

[141] 본 명세서에서, 상기 a 및 b는 각 반복단위체를 구분하는 기호로 사용될 수 있으며, 동시에 각 반복단위체의 반복 개수를 의미하는 기호로 사용될 수 있다. 통상적인 고분자 합성에서 a 및 b의 값은 단일 정수가 아닌 일정한 분포를 가진

혼합물이 얻어지고, 따라서 a 및 b의 값은 그 평균값을 측정하여 논한다. 다만, 경우에 따라 a는 0일 수 있다.

- [142] 상기 a 및 b 각각의 평균값은 하한에 제한이 없으나, 예를 들면 50 미만인 경우 투입하는 유기 아연의 함량에 대비하여 생성되는 고분자의 양이 적어 생산성이 낮아질 수 있다. 또한, a 및 b 각각의 평균값이 예를 들면, 5,000 초과인 경우 점도가 커서 상기 화학식 1의 구조를 갖는 화합물을 구현하기가 용이하지 않다.
- [143] 상기 화학식 1에서 a 및 b 각각의 평균값은 제조 방법에서 올레핀 단량체 및 유기 아연((R¹)₂Zn)의 투입 시기, 투입 순서, 투입 방법, 투입량, 중합 방법 등과 같이 반응 조건을 달리하여 조절할 수 있다. 이러한 경우, 보다 다양하고 유용한 형태의 폴리올레핀 다중 블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [144] 상기 p 및 1-p는 반복단위체 b를 구성하는 각 반복단위의 몰분율이며, p는 0 초과 1 미만이다. 본 발명은 2종 이상의 올레핀 단량체를 반응물로 사용하여 상기 p 및 1-p를 포함하는 반복단위체 b 구현할 수 있으며, 이를 통해 상기 화학식 1과 같은 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체를 제조하는데 특히 유용하다.
- [145] 상기 화학식 1의 말단 작용기 R¹은 전술한 제조 방법 제1단계에서 화학식 A-1으로 표시되는 유기 아연((R¹)₂Zn)이 포함하는 유기 작용기(R¹)에서 기인한다.
- [146] 구체적으로, 화학식 1에서 상기 R¹은 메틸기, 에틸기, 헥실기, 페닐기 및 벤질기 중 어느 하나일 수 있다. 이러한 경우 중합 반응 시 필요한 압력 조건의 상한을 저감하면서도 반응을 더욱 안정적으로 진행할 수 있다.
- [147] 상기 화학식 1에서 R² 내지 R⁴는 전술한 제조 방법 제1단계에서 투입되는 올레핀 단량체에서 기인한다. 상기 R² 및 R³은 같거나 다를 수 있고, 상기 R³ 및 R⁴는 같거나 다를 수 있다.
- [148] 구체적으로, 화학식 1에서 R² 내지 R⁴는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나일 수 있으며, 제1단계에서 투입되는 올레핀 단량체의 종류를 조합하여 R² 내지 R⁴를 서로 목적하는 바에 따라 제어할 수 있다. 이러한 경우, 상기 폴리올레핀 블록 공중합체는 더욱 우수한 반응 효율로 제조될 수 있으며, 상업적 파급효과가 큰 다양한 구조로 제조될 수 있다.
- [149] 구체적으로, 화학식 1에서 a, b, p 및 1-p 각각의 값은 올레핀 단량체의 투입량, 조성비 등에 따라 제어할 수 있다. 이러한 경우, 상기 폴리올레핀 다중블록 공중합체는 더욱 우수한 반응 효율로 제조될 수 있으며, 상업적 파급 효과가 큰 다양한 구조로 제조될 수 있다.
- [150] 일 구체예에서, 상기 화학식 1의 a는 0이고, b의 평균값은 50 내지 5,000이고, p는 0 초과 1 미만일 수 있다. 이런 형태의 폴리올레핀 다중블록 공중합체는 제1단계에서 1종의 올레핀 단량체를 단독으로 사용할 경우, R² 및 R³가 같을 수 있다. 또한, 제1단계에서 2종의 올레핀 단량체를 혼합물 상태로 투입함으로써 R² 및 R³가 상이한 폴리올레핀 다중블록 공중합체를 제조할 수 있다.
- [151] 다른 구체예에서, 상기 화학식 1의 a는 0이 아니고, 평균값이 50 내지 5,000 일 수 있다. 이런 형태의 폴리올레핀 다중블록 공중합체는 제1단계에서 제1올레핀

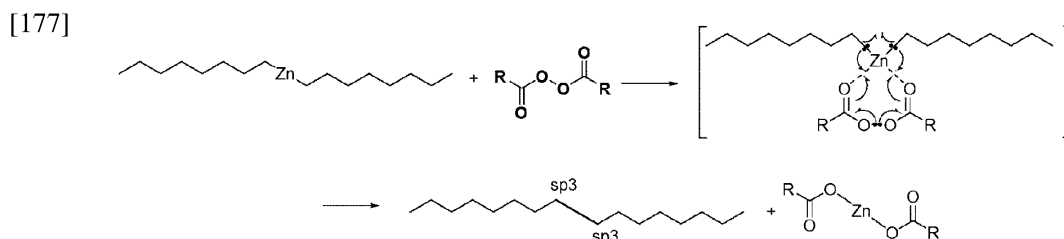
단량체를 우선 투입하여 중합하고, 이를 전량 반응시키거나 또는 여분의 제1올레핀 단량체를 제거한 후, 제2올레핀 단량체를 연이어 투입하여 중합함으로써 제조될 수 있다. 상기 제2올레핀 단량체로 1종의 올레핀 단량체를 단독으로 사용할 경우, R^2 및 R^3 가 같을 수 있으며, 제2올레핀 단량체로 2종의 올레핀 단량체를 투입함으로써 R^2 및 R^3 가 상이한 폴리올레핀 다중블록 공중합체를 제조할 수 있다.

- [152] 제2올레핀 단량체로 2종의 올레핀 단량체를 혼합하여 사용하는 경우, 이들의 몰 비에 따라 **b** 블록 내 두 단량체의 몰분율(p 값, $1-p$ 값)를 제어할 수 있다.
- [153] 또 다른 구체예에서, 상기 화학식 1의 R^4 및 R^3 는 수소이고; R^2 는 메틸기, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나 일 수 있다. 이러한 경우, **a** 블록은 폴리에틸렌이고, **b** 블록은 폴리(에틸렌-co-프로필렌), 폴리(에틸렌-co-1-부텐), 폴리(에틸렌-co-1-헥센), 또는 폴리(에틸렌-co-1-옥텐)일 수 있다. 이러한 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체는 제1단계에서 제1올레핀 단량체로 에틸렌을 투입하고 연이어 제2올레핀 단량체로 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐 중 1종과 에틸렌과 혼합하여 투입함에 의하여 제조될 수 있다.
- [154] 또 다른 구체예에서, 상기 화학식 1에서 R^4 및 R^3 는 메틸기이고, R^2 는 수소, 에틸기, 부틸기, 및 헥실기 중 어느 하나일 수 있다. 즉, **a** 블록은 폴리프로필렌이고, **b** 블록은 폴리(프로필렌-co-에틸렌), 폴리(프로필렌-co-1-부텐), 폴리(프로필렌-co-1-헥센), 또는 폴리(프로필렌-co-1-옥텐)일 수 있다. 이러한 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체는 제1단계에서 제1올레핀 단량체로 프로필렌을 투입하고 연이어 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 중 1종을 선택하여 프로필렌과 혼합하여 투입함에 의하여 제조될 수 있다.
- [155] 상기 화학식 1 폴리올레핀 다중블록 공중합체는 A-B-A형의 3중블록 공중합체로, 특히 양단말의 **a** 블록이 결정성의 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 사슬이고 중앙에 위치한 **b** 블록이 비결정성의 폴리(에틸렌-co-프로필렌), 폴리(프로필렌-co-1-부텐), 폴리(프로필렌-co-1-헥센), 또는 폴리(프로필렌-co-1-옥텐)일 경우(예, 폴리에틸렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리프로필렌) 열가소성 엘라스토머(thermoplastic elastomer) 성질이 구현되어 상업적 활용 가치가 높다.
- [156] 본 발명에서 제조된 상기 화학식 1의 구조를 갖는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체는 하기 화학식 B로 표시되는 아연 화합물을 포함할 수 있다.
- [157] [화학식 B]
- [158] $(R^5CO_2)_2Zn$
- [159] R^5 는 탄소수 1 내지 20의 하이드로카빌이다.
- [160] 상기 화학식 B로 표시되는 아연 화합물은 폴리올레핀 블록 공중합체 내에 조성물, 중합물 또는 혼합물의 상태로 포함될 수 있다.

- [161] 상기 화학식 B로 표시되는 아연 화합물은 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [162] [식 1]
- [163] $[66/([Mn])] \times 10^6 \text{ ppm} \leq C[Zn]$
- [164] 상기 식 1에서, [Mn]은 상기 화학식 1의 구조를 갖는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체의 수평균분자량을 의미하고, C[Zn]는 상기 화학식 1의 구조를 갖는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체에 포함된 아연 원자의 함량(ppm)을 의미한다.
- [165] 상기 기술한 바와 같이 본 발명에서 화학식 1의 구조를 갖는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체는 전술한 반응식 1 및 반응식 2에서 보여 주는 바와 같이 제1단계 후에 제2단계에서 다이아실 퍼옥사이드($R^5C(O)O-OC(O)R^5$) 화합물로 처리하여 아연 원자에 부착된 두 개를 폴리올레핀 사슬을 $C(sp^3)-C(sp^3)$ 결합 형성을 통해 연결시켜 제조한다.
- [166] 종래의 CCTP 기술에서는 화학식 A의 유기 아연 화합물이 부산물로 생성된다. 그러나 상기 화학식 A의 유기 아연 화합물을 화학식 1의 블록 공중합체로부터 분리 또는 분별하는 것은 용이하지 않고 또한 많은 비용이 발생한다. 통상적으로 상기 화학식 A의 화합물은 고분자 첨가제 물질로 두루 사용되는 무독성 물질로서, 본 발명에서는 상기 화학식 A의 유기 아연 화합물을 전구체로 화학식 1 구조의 폴리올레핀 블록 공중합체 제조 후 분리 또는 제거하지 않고 함유하는 그대로 활용할 수 있어, 경제적이고 또한 바람직하다.
- [167] 본 발명에서 제조된 상기 화학식 1의 구조를 갖는 대칭형 폴리올레핀 블록 공중합체는 상기 전술한 반응식 1 및 반응식 2에서 볼 수 있는 바와 같이 아연 원자 하나 당 화학식 1의 블록 공중합체를 생성하고 아울러 [화학식 B]의 $(R^5CO_2)_2Zn$ 분자 하나가 생성된다. 이럴 경우 아연 함량은 전술한 식 1을 만족한다.
- [168] 예를 들면, 반응식 1의 효율성이 완벽하지 않은 상황 (즉, $R^5C(O)O-OC(O)R^5$ 화합물을 처리하여 아연 원자에 부착된 두 개를 폴리올레핀 사슬의 $C(sp^3)-C(sp^3)$ 결합 형성 반응이 완벽하지 않아 일부 분자량이 작은 고분자 사슬이 생성되는 상황)을 고려할 때, 이상적인 아연 함량인 전술한 식 1 보다 다소 아연 함량이 많은 수지가 제조될 수 있고 또는 수지 제조 후 첨가제로 $(R^5CO_2)_2Zn$ 화합물을 추가로 더 투입하여 수지를 출시할 수 있는 상황을 고려할 때 화학식 1 구조의 블록 공중합체에 포함된 아연 함량은 전술한 식 1 이하일 수 있다.
- [169]
- [170]
- [171] **실시예**
- [172] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [173]
- [174] **실험예 1:** 다이알킬아연 화합물과 다이아실 퍼옥사이드($R^4C(O)O-OC(O)R^4$) 화합물과의 반응

[175] 다이옥틸아연 화합물을 라우로일퍼옥사이드($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$) 또는 다이벤조일퍼옥사이드($\text{PhC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{Ph}$) 화합물과 반응시켜 아연에 부착된 두 개의 옥틸기의 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$ 결합 형성을 통해 연결되어 헥사데케인이 형성되는 것을 확인하였다(반응식 2-1).

[176] [반응식 2-1]



[178] 1구 플라스크에 다이옥틸아연 화합물(200 mg, 0.685 mmol)를 메틸시클로헥산(27 g)에 용해하여 투입하였다. 90 °C 항온조에서 20분 간 교반 후, 라우로일퍼옥사이드(273 mg, 0.685 mmol)를 메틸시클로헥산(7.25 g)에 용해하여 투입하고 90°C에서 1시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 도중 용액의 색은 변함 없이 초기의 투명한 무색을 계속 유지했다. 반응 용액을 상온으로 식힌 후 실리카 컬럼을 통과시키고 50 mL의 헥세인을 전개 용매로 추가로 사용하여 극성 물질과 무극성의 탄화수소 화합물을 분리하였다. 진공 농축기를 사용하여 용매를 모두 제거하고 탄화수소 화합물만 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR을 이용하여 생성물이 헥사데케인임을 알 수 있었다 (114 mg, 73%).

[179]

[180] **실험예 2:** 다이옥틸아연 화합물을 이산화탄소와 접촉시킨 후

라우로일퍼옥사이드($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$) 화합물과의 반응

[181] 봄 반응기에 다이옥틸아연 화합물(200 mg, 0.685 mmol)를 메틸시클로헥산(27 g)에 용해하여 투입하였다. 90°C 항온조에서 20분 간 교반 후, CO_2 가스(10 bar) 투입하고 15 분 동안 반응시켰다. CO_2 가스를 제거하고 라우로일퍼옥사이드(273 mg, 0.685 mmol)를 메틸시클로헥산(7.25 g)에 용해하여 투입하고 90 °C에서 30 분 동안 반응시켰다. 반응 용액을 상온으로 식힌 후 실리카 컬럼을 통과시키고 50 mL의 헥세인을 전개 용매로 추가로 사용하여 극성 물질과 무극성의 탄화수소 화합물을 분리하였다. 진공 농축기를 사용하여 용매를 모두 제거하고 탄화수소 화합물만 얻었다. ^1H NMR과 ^{13}C NMR을 이용하여 생성물이 헥사데케인임을 알 수 있었다 (120 mg, 73%).

[182]

[183] **실험예 3:** 트리옥틸알루미늄 화합물을 이산화탄소와 접촉시킨 후

라우로일퍼옥사이드($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$) 화합물과의 반응

[184] 봄 반응기에 트리옥틸알루미늄 화합물(200 mg, 0.545 mmol)를

메틸시클로헥산(27 g)에 용해하여 투입하였다. 90 °C 항온조에서 20 분 간 교반

후, CO₂ 가스(10 bar) 투입하고 15 분 동안 반응시켰다. 라우로일퍼옥사이드(217 mg, 0.545 mmol)를 메틸시클로헥산(7.25 g)에 용해하여 투입하고 90 °C에서 30 분 동안 반응을 진행하였다. 반응 용액을 상온으로 식힌 후 실리카 컬럼을 통과시키고 50 mL의 헥세인을 전개 용매로 추가로 사용하여 극성 물질과 무극성의 탄화수소 화합물을 분리하였다. 진공 농축기를 사용하여 용매를 모두 제거하였을 때 남는 탄화수소 화합물이 전혀 없었다.

[185]

[186] **실험예 4:** 다이옥틸아연 화합물 및 트리옥틸알루미늄 화합물의 혼합물을 이산화탄소와 접촉시킨 후 라우로일퍼옥사이드($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$) 화합물과의 반응

[187] 봄 반응기에 다이옥틸아연 화합물(100 mg, 0.342 mmol), 트리옥틸알루미늄 화합물(41.5 mg, 0.113 mmol)를 메틸시클로헥산(10 g)에 용해하여 투입하였다. 90 °C 항온조에서 20분 간 교반 후, CO₂ 가스(10 bar) 투입하고 15 분 동안 반응시켰다. CO₂ 가스를 제거한 후, 라우로일퍼옥사이드(182 mg, 0.456 mmol)를 메틸시클로헥산(7.12 g)에 용해하여 투입하고 90 °C에서 30 분 동안 반응시켰다. 반응 용액을 상온으로 식힌 후 실리카 컬럼을 통과시키고 50 mL의 헥세인을 전개 용매로 추가로 사용하여 극성 물질과 무극성의 탄화수소 화합물을 분리하였다. 진공 농축기를 사용하여 용매를 모두 제거하고 탄화수소 화합물만 얻었다. ¹H NMR과 ¹³C NMR을 이용하여 생성물이 헥사데케인임을 알 수 있었다 (72 mg, 87%).

[188]

[189] 상기 실험예 1을 통하여 다이알킬아연 화합물에 다이아실 퍼옥사이드($\text{RC}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})\text{R}$) 화합물을 첨가하면 C(sp³)-C(sp³) 결합 형성을 통해 아연 원자에 부착된 두 개의 알킬기가 연결되는 반응이 고효율로 진행됨을 확인할 수 있다.

[190] 또한, 실험예 2 내지 4를 통하여 올레핀 중합에 촉매독 제거를 위해 투입하는 트리알킬알루미늄이 다이알킬아연 화합물과 공존하는 상황에서 CO₂를 우선 처리하고 연이어 다이아실 퍼옥사이드($\text{RC}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})\text{R}$) 화합물을 Zn 몰 수와 Al 몰 수의 합한 몰수만큼 투입하면 트리알킬알루미늄의 간섭 반응 없이 아연 원자에 부착된 두 개의 알킬기가 연결되는 반응이 고효율로 진행됨을 확인할 수 있다.

[191]

[192] **실시예 1:** ABA 유형의

폴리에틸렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리에틸렌 블록 공중합체(화학식 1, R₃ 및 R₄ = H, R₂ = Me) 제조

[193] 제1단계: 고압 반응기(100 mL)에 메틸시클로헥산(17 g)에 용해한 트리메틸알루미늄(14.4 mg, 200 μmol-Al) 용액을 주입하였다. 100 °C에서 1시간 동안 고압 반응기안의 촉매 독을 정화하고 용액을 케놀라를 사용하여

제거하였다. 그 후 15 분간 고압 반응기에 진공을 걸어 잔류 용매 등을 제거한 후 정제된 에틸렌 가스를 반응기에 투입하여 반응기 압력을 대기압에 맞추었다. 트리옥틸알루미늄(12 mg, 33 μ mol)을 메틸시클로헥산(14 g)에 녹인 용액을 투입하고 반응기 온도를 80 °C로 올린 후 연이어 다이옥틸아연 화합물(29.2 mg, 100 μ mol)을 메틸시클로헥산(10 g)에 녹인 용액을 투입하였다. 전술한 화학식 A-2로 표시되는 하프늄 화합물(2.0 μ mol)을 $(C_{18}H_{37})N(Me)H^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (2.0 μ mol)와 벤젠에서 2시간 동안 교반시켜 반응시킨 용액을 메틸시클로헥산(1 g)에 희석시켜 반응기에 주입한 뒤, 트리옥틸알루미늄(25 % 메틸사이클로헥세인 용액, ~30 mL) 포함하고 있는 1.2 L 고압 탱크에 충전되어 정제된 에틸렌 가스(5 bar)를 주입하여 3 분 간 반응시켰다. 반응기 온도가 80°C 내지 90°C 수준에서 유지되었고 3 분 후 반응기 압력은 에틸렌 소진으로 말미암아 2 bar로 낮아졌다. 트리옥틸알루미늄을 포함하는 또 다른 고압 탱크(1.2 L)에 충전된 에틸렌/프로필렌 혼합가스(프로필렌을 9바로 채우고 이어 에틸렌을 20 bar로 채워 얻어진 혼합가스) 연이어 투입하였다. 팬으로 냉각시켰음에도 불구하고 발열 반응으로 인하여 반응기 온도가 10 분만에 122°C까지 상승하였다. 이 후 반응기 온도가 스스로 100°C 내지 110°C의 범위에서 조절되었다. 단량체의 소비로 인하여 반응기 압력이 서서히 감소하였고 30 분 반응시켰을 때 최종 13 bar로 떨어졌다. 여분의 단량체 가스를 밸브를 열어 제거한 후 분자량 측정을 위하여 굵은 주사기 바늘을 이용하여 중합체 샘플을 소량 취하였다.

[194] 제2단계: 트리옥틸알루미늄을 파괴하기 위하여 CO₂ 가스(10 bar)를 주입하여 15 분간 반응시켰다. 이 때 반응기 온도는 ~105 °C로 조절하였다. CO₂ 가스를 제거한 후 라우로일퍼옥사이드(53.0 mg, 133 μ mol)를 메틸시클로헥산(7.7 g)에 용해하여 주입하였다. 105 - 110 °C에서 30 분 간 반응시킨 후 반응기를 개봉하여 생성된 고분자를 취해 180 °C의 진공 오븐에서 밤새 건조시켰다.

[195]

[196] 실시예 2 내지 4

[197] 에틸렌 반응 시간을 3 분에서 각각 5 분(실시예 2), 7 분(실시예 3), 및 9 분(실시예 4)으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[198]

[199] 실시예 5

[200] 트리옥틸알루미늄(12 mg, 33 μ mol) 대신 MMAO(modified methylaluminoxane, 12.7 mg, 7.0 w%-Al, 33 μ mol)을 사용하고 에틸렌 반응 시간을 3 분에서 7분으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다.

[201]

[202] 실시예 1 내지 5에서의 반응 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[203] [표1]

	Yield(g)	PE-block(g)	Poly(C2-co-C3) block(g)	퍼옥사이드 처리 전 M_n (kDa); PDI	퍼옥사이드 처리 후 M_n (kDa); PDI	T_m (°C); ΔH (J/g)	아연 함량 (ppm)	$(66/[M_n]) \times 10^6$
실시예 1	14.9	1.8	13.1	40; 2.26	70; 1.86	123; 34	443	943
실시예 2	13.4	2.4	11.0	28; 3.96	68; 1.76	124; 39	493	970
실시예 3	14.8	3.4	11.4	55; 1.84	80; 1.68	125; 40	446	825
실시예 4	14.4	4.1	10.3	34; 3.04	65; 1.97	126; 56	458	1020
실시예 5	10.8	3.4	7.4	40; 1.68	71; 1.61	125; 40	611	930

[204]

[205] 실시예 6 내지 9: ABA 유형의

폴리프로필렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리프로필렌 트리블록 공중합체(화학식 1, R_4 및 $R_3 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$) 제조

[206] 에틸렌 대신 프로필렌을 3분(실시예 6), 5분(실시예 7), 7분(실시예 8), 및 9분(실시예 9) 반응시킨 것을 제외하고는 각각 실시예 1 내지 4와 동일한 방법으로 수행하였다. 하기 표 2에 중합 결과를 정리하였다.

[207] [표2]

	수율(g)	PP-block(g)	Poly(C2-co-C3) block(g)	퍼옥사이드 처리 전 M_n (kDa); PDI	퍼옥사이드 처리 후 M_n (kDa); PDI	$T_m(^{\circ}C)$; (ΔH)	아연 함량 (ppm)	$(66/[Mn]) \times 10^6$
실시예 6	14.8	3.4	11.4	26; 4.04	46; 2.99	149; 11	446	1430
실시예 7	15.1	4.5	10.6	31; 3.01	52; 2.59	149; 12	437	1270
실시예 8	16.1	5.4	10.7	15; 3.36	49; 2.89	149; 15	410	1350
실시예 9	16.7	6.0	10.7	29; 3.13	41; 2.74	148; 17	395	1610

[208]

[209] 비교예 1 내지 4: AB-유형의 폴리에틸렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌) 다이블록 공중합체 제조

[210] 제2단계에서 라우로일퍼옥사이드($CH_3(CH_2)_{10}C(O)O-OC(O)(CH_2)_{10}CH_3$) 대신 라우로일 산($CH_3(CH_2)_{10}C(O)OH$)을 투입한 것을 제외하고는 각각 실시예 1 내지 4와 동일하게 수행하였다. 이때, 수득량은 각각 15.4 g(비교예 1), 13.6 g(비교예 2), 12.4 g(비교예 3), 13.3 g(비교예 4)이었다).

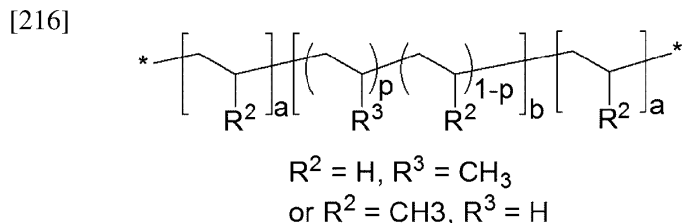
[211]

[212] 비교예 5 내지 8

[213] 실시예 1에서 제1단계를 생략하고, 지글러-나타 촉매의 리빙(living) 중합 성질을 이용하여 $TiCl_3-Et_2AlCl$ 촉매 시스템에 연속적으로 에틸렌-에틸렌/프로필렌 혼합 가스/에틸렌(비교예 5) 및 프로필렌-에틸렌/프로필렌 혼합 가스/프로필렌(비교예 6)을 각각 투입하여 공중합체인 폴리에틸렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리에틸렌(비교예 7) 또는 폴리프로필렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리프로필렌(비교예 8)의 중합체를 제조하였다. 구체적인 실험 방법은 비특허문헌 5에 제시된 바와 동일하게 수행하였다.

[214] 이 때 생성된 비교예 5 내지 9의 블록 공중합체의 사슬 구조는 하기 비교 화학식 1의 형태로 본 발명과 같이 제1단계 및 제2단계에서 다이아실 퍼옥사이드($R^4 C(O)O-OC(O)R^4$)를 반응시켜 얻어진 본원발명의 화학식 1의 구조와 상이하며, 대칭적인 구조를 구현할 수 없음을 알 수 있다.

[215] [비교 화학식 1]



[217] 통상적으로 지글러-나타 촉매를 이용한 폴리올레핀 블록 공중합체 제조에서 블록 공중합체와 아울러 호모 폴리머의 생성은 피할 수 없는 것으로 알려져 있고, 비교예 5 내지 9에서도 상당량의 폴리에틸렌 호모폴리머가 생성되었다. 아울러 비교예 5 내지 9의 상기 리빙(living) 중합을 이용한 블록 공중합에서는 금속 원자 하나 당 고분자 사슬 한 분자가 생성됨으로 촉매당 고분자 생성량이 작아 상업 생산에 활용하는데 제약이 있다(비교예 5 내지 9의 경우 4 내지 20 g-고분자/g-Ti).

[218]

[219] <평가 방법>

[220] (1) GPC 데이터

[221] 고분자를 3000 ppm의 농도로 1,2,4-트리클로로벤젠에 용해시켜 GPC 기계에 투입하고 2,4-다이tert-부틸-4-메틸페놀(0.04 %)을 산화 안정제로 포함하는 1,2,4-트리클로로벤젠을 160°C에 1.0 mL/min의 유속으로 흘려 데이터를 얻었고, PS 표준을 기준으로 한 검량 곡선으로부터 분자량을 계산하였다.

[222] (2) DSC 데이터

[223] 용융 온도(Tm)를 15 °C/min 가열 속도로 DSC 기계로 측정하였다.

[224] (3) 인장시험

[225] 폴리머 샘플은 135 °C의 두 개의 핫 플레이트 사이에서 5 MPa의 압력으로 20분 동안 유지한 후, 10 MPa의 압력으로 100분 동안 압력을 유지하면서 압축시켰다. 두께가 1mm의 얻어진 폴리머 필름을 4개의 조각(100x10mm² 크기)으로 절단했다. 인장 시험은 ASTM D882에 따라 온도 25(±2)°C 및 습도 45(±5)%에서 50 mm의 게이지 길이로 500 mm/분의 인발 속도에서 UTM (WL2100)을 사용하여 각 배치에 대해 두 번씩 수행하였다. 각 시험편은 인장 시험에서 측정된 파단점 거리의 절반까지 10 사이클 이상 인장하였다.

[226]

[227] <평가결과>

[228] (1) GPC 데이터

[229] 도 1은 실시예 1에서 제조된 고분자의 라우로일퍼옥사이드(CH₃(CH₂)₁₀C(O)O-OC(O)(CH₂)₁₀CH₃) 투입 전(a) 및 후(b) GPC 분석 그래프를 나타낸 것이다. 라우로일퍼옥사이드(CH₃(CH₂)₁₀C(O)O-OC(O)(CH₂)₁₀CH₃) 투입함에 의하여 Mn값이 1.75배 증가한 것을 확인할 수 있다. 여타 실시예에서도

라우로일퍼옥사이드($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$) 처리함에 의하여 Mn값이 1.5 내지 2배 증가함을 확인하여 라우로일퍼옥사이드를 반응시킴에 의하여 실험예에서 관찰한 $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$ 결합 형성 반응이 진행되어 화학식 1의 대칭형 폴리올레핀 블록공중합체가 형성되었음을 알 수 있다.

[230] **(2) DSC 데이터**

[231] 도 2는 실시예 1 에서 제조된

폴리에틸렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리에틸렌 트리블록 공중합체의 DSC분석 결과를 나타낸 것이다. 도 2를 참조하면, 124 °C 근처에서 폴리에틸렌블록의 Tm 시그널을 관찰할 수 있고 0 내지 60 °C 사이에서 폴리(에틸렌-co-프로필렌) 블록의 Tm을 약하게 관찰할 수 있다.

[232] 도시하지 않았으나, 실시예 6 내지 9에서 제조한

폴리프로필렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리프로필렌 트리블록 공중합체의 경우 150°C 근처에서 폴리프로필렌 블록의 Tm 시그널을 관찰하였다.

[233] **(3) 인장시험 결과**

[234] [표3]

	인장 강도(N/mm ²)	연신율(%)
실시예 1	3.85	835
실시예 2	5.04	829
실시예 3	3.93	607
실시예 4	3.98	790
비교예 1	1.82	392
비교예 2	4.48	526
비교예 3	2.83	472
비교예 4	3.90	520

[235] 상기 표 3는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 공중합체의 인장 시험의 결과이다. 이를 통해 실시예에서 제조된 대칭형 트리블록 공중합체의 인장 강도가 비교예에서 제조된 비대칭형 다이블록 공중합체보다 우수하고 특히 연신율이 현격히 우수함을 알 수 있다.

[236] **(4) 반복인장시험**

[237] 도 3은 실시예 1에서 제조한

폴리에틸렌-block-폴리(에틸렌-co-프로필렌)-block-폴리에틸렌 트리블록 공중합체의 반복 인장 시험 결과를 보여주는 것으로 제조한 트리블록 공중합체가 엘라스토머 성질이 있음을 보여주는 결과를 확인하였다.

[238]

[239] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

[240]