



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년08월11일
 (11) 등록번호 10-1647685
 (24) 등록일자 2016년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 67/02 (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0107617
 (22) 출원일자 2014년08월19일
 심사청구일자 2014년08월19일
 (65) 공개번호 10-2016-0022053
 (43) 공개일자 2016년02월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020080061174 A*
 WO2001002463 A1*
 KR1020100083076 A
 JP02296865 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 효성
 서울특별시 마포구 마포대로 119 (공덕동)
 (72) 발명자
심재운
 경기도 군포시 고산로517번길 20 금강1차아파트
 901-302호
조해석
 경기도 안양시 동안구 경수대로797번길 12 한마음
 임광아파트 202동 1604호
최지환
 인천광역시 서구 건지로 404 가좌한신희플러스2차
 아파트 217동 703호
 (74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **폴리케톤 중합용 고체상 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 폴리케톤의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 담체를 사용하지 않는 폴리케톤 중합용 고체상 촉매 및 이의 제조방법과, 이를 이용하여 폴리케톤을 제조하는 방법에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

제10족 전이금속 화합물; 제15족 원소를 가지는 리간드; 및 pKa가 4 이하인 산의 음이온으로 이루어지는 폴리케톤 중합용 고체상 촉매에 있어서,

상기 제10족 전이금속 화합물은 팔라듐 아세테이트이고,

상기 제15족 원소를 가지는 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이며,

상기 pKa가 4 이하인 산의 음이온은 트리플루오로 아세트산이며,

입자 크기가 5nm 내지 100 μ m인 폴리케톤 중합용 고체상 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

용매에 팔라듐 아세테이트; ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀); 및 트리플루오로 아세트산을 첨가한 후, 교반하여 3성분 착물을 형성하는 단계;

상기 3성분 착물에서 용매를 제거한 후, -10 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 냉동하여 단결정을 형성하는 단계; 및

상기 단결정을 분쇄하여 고체상 촉매를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 고체상 촉매의 입자 크기가 5nm 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 폴리케톤 중합용 고체상 촉매의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제3항에 기재된 제조방법으로 제조된 폴리케톤 중합용 고체상 촉매의 존재 하에, 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물을 공중합하는 단계를 포함하는 폴리케톤의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 담체를 사용하지 않는 폴리케톤 중합용 고체상 촉매 및 이의 제조방법과, 이를 이용하여 폴리케톤을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물과의 공중합체, 특히 일산화탄소 유래의 반복단위와 에틸렌성 불포화 화합물 유래의 반복단위가 실질적으로 교대로 연결된 구조의 폴리케톤은 기계적 성질 및 열적 성질이 우수하고, 내마모성, 내약품성, 가스배리어성이 높아서 여러 가지 용도에 유용한 재료이다. 완전교대 공중합 폴리케톤의 고분자량체는 더 높은 기계적 및 열적 성질을 가지고, 경제성이 우수한 엔지니어링 플라스틱재로서 유용하다.

[0003] 특히, 내마모성이 높아서 자동차의 기어 등의 부품 등에 사용되고, 내약품성이 높아서 화학수송 파이프의 라이

닝제 등에 사용되고, 가스배리어성이 높아서 경량 가솔린 탱크 등에 사용할 수 있다.

- [0004] 또한, 고유점도가 2 이상인 초고분자량 폴리케톤을 섬유에 이용한 경우, 고배율의 연신이 가능해지고, 연신방향으로 배향된 고강도 및 고탄성율을 가지는 섬유로서, 벨트, 고무호스의 보강재나 타이어 코드, 콘크리트 보강재 등, 건축재료나 산업자재 용도에 매우 적합한 재료가 된다.
- [0005] 이러한 폴리케톤의 중합 방법으로는 일반적으로, 액상 슬러리 중합 방법을 사용한다. 이때, 액상 용매로는 알코올, 초산 등이 사용가능하며, 각 용매들은 전이금속 촉매의 개시제 및 연쇄 이동 메커니즘(Chain Transfer Mechanism)에 관여하여 중합반응을 진행시키는 역할을 하며, 일산화탄소 및 에틸렌성 불포화 화합물인 단량체의 용해를 통해 촉매와 단량체의 용이한 반응성을 확보해 준다. 그러나, 상기 중합 방법은 용매 제거 공정 등의 추가 공정이 필요한 문제점이 있다.
- [0006] 따라서, 용매 제거 공정의 생략을 통한 공정 생산성의 증가 및 생산 장비의 간소화를 위해서는 기상 중합 반응 기술의 개발이 절실히 필요한 상황이다.
- [0007] 종래의 폴리올레핀 생산은 주로 기상 중합 반응 기술을 적용하여 이루어지고 있는데, 이때 $\text{MaCl}_2/\text{Silica}$ 등의 담체에 중합 촉매를 담지하여 고체상 촉매로 중합기에 투입하는 방법을 이용하고 있다.
- [0008] 이러한 담체에 중합 촉매를 담지한 고체상 촉매를 이용한 기상 중합 반응 기술은 폴리케톤 중합에도 적용이 가능하나, 폴리케톤의 용도 중 하나인 고강도 섬유에 적용시, 중합 촉매에 도입된 담체가 섬유 제조시에 강성을 떨어뜨리는 결점으로 작용할 수 있으며, 담체로 사용되는 실리카는 가격이 비싸 촉매 비용이 증가되는 문제점이 있다.
- [0009] 이에, 당 업계에서는 기상 중합용 고체상 촉매로 담체를 사용하지 않으면서도, 폴리케톤 중합 반응 공정에 적합한 고체상 촉매의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2012-0077367호
- (특허문헌 0002) 미국등록특허 제5,210,178호
- (특허문헌 0003) 일본등록특허 제4,601,294호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 고체상 촉매로 담체를 사용하지 않는 폴리케톤 중합용 고체상 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 폴리케톤 중합용 고체상 촉매를 이용하여 폴리케톤을 제조하는 방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 적절한 일 예는, 제10족 전이금속 화합물; 제15족 원소를 가지는 리간드; 및 pKa가 4 이하인 산의 음이온으로 이루어지며, 입자 크기가 5nm 내지 100 μm 인 폴리케톤 중합용 고체상 촉매를 제공한다.
- [0014] 여기서, 상기 제10족 전이금속 화합물은 팔라듐 아세테이트이고, 상기 제15족 원소를 가지는 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌))비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀)이며, 상기 pKa가 4 이하인 산의 음이온은 트리플루오로 아세트산, 트리플루오로메탄 술폰산, p-톨루엔 술폰산 및 황산으로 이루어진 군에서 선택된 1종인 것이 바람직하다.
- [0015] 또한, 본 발명은 용매에 제10족 전이금속 화합물; 제15족 원소를 가지는 리간드; 및 pKa가 4 이하인 산의 음이

온을 첨가한 후, 교반하여 3성분 착물을 형성하는 단계; 상기 3성분 착물에서 용매를 제거한 후, -10℃ 이하의 온도에서 냉동하여 단결정을 형성하는 단계; 및 상기 단결정을 분쇄하여 고체상 촉매를 형성하는 단계를 포함하는 폴리케톤 중합용 고체상 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0016] 더불어, 본 발명은 상기 폴리케톤 중합용 고체상 촉매의 존재 하에, 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물을 공중합하는 단계를 포함하는 폴리케톤의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 폴리케톤 중합용 고체상 촉매는 담체를 사용하지 않음으로써, 촉매 제조의 비용을 절감할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리케톤 중합용 고체상 촉매를 이용하여 폴리케톤을 제조할 경우, 용매 제거 공정 등의 추가 공정이 불필요하여 공정 생산성이 증가하고, 생산 비용을 절감할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 폴리케톤 중합용 고체상 촉매를 이용하여 제조된 폴리케톤을 고강도 섬유 및 극세사로 제조할 경우, 중합 촉매의 담체로 인하여 저하되는 강성 등의 결점 요인을 제거할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 대하여 설명한다.

[0020] 본 발명은 제10족 전이금속 화합물; 제15족 원소를 가지는 리간드; 및 pKa가 4 이하인 산의 음이온으로 이루어지며, 입자 크기가 5nm 내지 100 μ m인 폴리케톤 중합용 고체상 촉매를 제공한다.

[0021] 상기 전이금속 화합물의 예로, 팔라듐, 니켈, 코발트, 철, 로듐, 루테튬, 오스뮴, 이리듐, 또는 백금의 착체를 들 수 있고, 그 구체적인 예로는 니켈 아세테이트, 니켈 아세틸아세테이트, 팔라듐 아세테이트, 염화팔라듐, 비스(N,N-디에틸카바메이트)비스(디에틸아민)팔라듐, 황산 팔라듐, 코발트 아세테이트, 코발트 아세틸아세테이트, 루테튬 아세테이트, 트리플루오로 초산 루테튬, 루테튬 아세틸아세테이트, 트리플루오로메탄 술폰산 루테튬 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0022] 이러한 전이금속 화합물 중에서, 저렴하고 경제적으로 바람직한 전이금속 화합물은 니켈 화합물이고, 폴리케톤의 수득량 및 분자량의 면에서 바람직한 전이금속 화합물은 팔라듐 화합물이며, 촉매 활성 및 고유점도 향상의 면에서 팔라듐 아세테이트를 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0023] 상기 제15족 원소를 가지는 리간드의 예로, 2,2'-비피리딜, 4,4'-디메틸-2,2'-비피리딜, 2,2'-비-4-피콜린, 2,2'-비키놀린 등의 질소 리간드, ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌)비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀), 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[(디페닐포스피노)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 등의 인 리간드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0024] 이들 중에서 바람직한 제 15족의 원소를 가지는 리간드(b)는, 제 15족의 원자를 가지는 인 리간드이고, 특히 폴리케톤의 수득량의 면에서 바람직한 인 리간드는 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌)비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀), 1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 폴리케톤의 분자량의 측면에서는 2-히드록시-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판, 2,2-디메틸-1,3-비스[디(2-메톡시페닐)포스피노]프로판이고, 유기용제를 필요로 하지 않고 안전하다는 면에서는 수용성의 1,3-비스[디(2-메톡시-4-술폰산나트륨-페닐)포스피노]프로판, 1,2-비스[[디(2-메톡시-4-술폰산 나트륨-페닐)포스피노]메틸]벤젠이고, 합성이 용이하고 대량으로 입수가 가능하고 경제면에 있어서 바람직한 것은 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄이다.

[0025] 상기 pKa가 4 이하인 산의 음이온의 예로는, 트리플루오로 아세트산, 트리플루오로메탄 술폰산, p-톨루엔 술폰산 등의 pKa가 4 이하인 유기산의 음이온; 과염소산, 황산, 질산, 인산, 헥세로폴리산, 테트라플루오로붕산, 헥사플루오로인산, 플루오로규산 등의 pKa가 4 이하인 무기산의 음이온; 트리스펜타플루오로페닐보란, 트리스페닐 카르베늄 테트라키스(펜타플루오로 페닐)보레이트, N,N-디메틸아리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 등

의 붕소화합물의 음이온을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0026] 특히, 본 발명에 있어서 바람직한 pKa가 4 이하인 산의 음이온은 트리플루오로 아세트산으로, 이는 높은 촉매활성을 가질 뿐 아니라 높은 고유점도를 가지는 폴리케톤의 제조가 가능해진다.
- [0027] 한편, 본 발명은 상기 폴리케톤 중합용 고체상 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 먼저, 용매에 제10족 전이금속 화합물, 제15족 원소를 가지는 리간드 및 pKa가 4 이하인 산의 음이온을 첨가한 후, 교반하여 3성분 착물을 형성한다.
- [0029] 이때, 상기 용매는 특별히 한정되지 않으나, 아세톤을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 상기 제10족 전이금속 화합물, 제15족 원소를 가지는 리간드 및 pKa가 4 이하인 산의 음이온의 예는 전술한 바와 같다.
- [0031] 이후, 상기와 같이 형성된 3성분 착물에서 용매를 제거한다.
- [0032] 본 발명에서는 용매를 제거하기 위하여, 회전 증발기(Rotary Evaporator)를 사용하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 용매를 제거한 용액을 -10℃ 이하의 온도에서 냉동한 후, 일정 시간 방치하여 단결정을 형성한다.
- [0034] 한편, 결정화에 사용한 용액은 회전 증발기로 농축하여 재사용이 가능하다.
- [0035] 이후, 형성된 단결정을 헥산 또는 헵탄과 같은 불활성 탄화수소 용매로 수회 세척한 후, 분쇄하여 고체상 촉매를 형성한다.
- [0036] 이때, 분쇄된 고체상 촉매의 입자 크기는 5nm 내지 100 μ m인 것이 바람직한데, 입자 크기가 상기 범위일 경우, 촉매 활성이 우수하다.
- [0037] 전술한 바와 같은 과정을 통해 제조된 폴리케톤 중합용 고체상 촉매를 이용하여 폴리케톤을 제조하는 방법을 설명한다.
- [0038] 본 발명에서는 상기 폴리케톤 중합용 고체상 촉매의 존재 하에, 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물을 공중합하는 단계를 포함하여 폴리케톤을 제조한다.
- [0039] 이때, 중합법으로는 기상중합법을 사용하는 것이 바람직하며, 중합에 사용하는 반응기는 공지의 것을 그대로, 또는 가공하여 사용할 수 있다.
- [0040] 중합온도는 특별히 한정되지는 않으며, 일반적으로 40~180℃, 바람직하게는 50~120℃이다. 또한, 중합시의 압력도 특별히 한정되는 것은 아니며, 일반적으로 상압~20MPa, 바람직하게는 4~15MPa이다.
- [0041] 한편, 상기 일산화탄소와 공중합하는 에틸렌성 불포화 화합물의 예로는, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 비닐시클로hex산 등의 α -올레핀; 스티렌, α -메틸스티렌 등의 알케닐 방향족 화합물; 시클로펜텐, 노르보르넨, 5-메틸노르보르넨, 5-페닐노르보르넨, 테트라시클로도데센, 트리스클로도데센, 트리스클로운데센, 펜타시클로펜타데센, 펜타시클로hex사데센, 8-에틸테트라시클로도데센 등의 환상 올레핀; 염화비닐 등의 할로젠화 비닐; 에틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 에틸렌성 불포화 화합물은 단독 또는 복수종의 혼합물로서 사용할 수 있다.
- [0042] 이들 중에서 바람직한 에틸렌성 불포화 화합물은 α -올레핀이고, 더욱 바람직하게는 탄소수가 2~4인 α -올레핀, 가장 바람직하게는 에틸렌이다.
- [0043] 또한, 일산화탄소와 에틸렌성 불포화 화합물의 투입비는 특별히 한정되지 않으나, 1:1 내지 1:2로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0044] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 구체적으로 설명하나, 하기 실시예는 본 발명의 한 형태를 예시하는 것에 불과

할 뿐이며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0045] 실시예 1

[0046] <단계 1> 3성분 착물의 제조

[0047] 아세톤 용매 5L에 ((2,2-디메틸-1,3-디옥산-5,5-디일)비스(메틸렌)비스(비스(2-메톡시페닐)포스핀) 8.3035g(13.12mmol)을 첨가한 후, 30분 이상 자석교반기(Magnetic Stirrer)로 교반하여 완전히 용해시킨다. 이후, 팔라듐 아세테이트(Palladium Acetate)를 2.8061g(12.50mmol)을 첨가하여 30분간 교반하여 완전히 용해시킨다. 상기와 같은 2성분의 용해를 확인한 후, 트리플루오로 아세트산(Trifluoroacetic acid)을 14.25g(124.9mmol)을 첨가한 후, 30분간 교반하여 3성분 착물을 형성하였다.

[0048] <단계 2> 고체상 촉매의 제조

[0049] 상기 단계 1에서 제조한 3성분 착물 용액을 회전 증발기를 이용하여 총 부피가 1L가 될 때까지 아세톤을 증발시킨 후, 남아있는 용액에 헥산 또는 헵탄 1L를 천천히 첨가하여 아세톤 용액과 섞이지 않도록 이층 구조의 용액 층을 형성한다.

[0050] 이후, -10℃ 이하의 냉동상태로 보관한다. 냉동상태에서 1일 동안 방치한 후, 적황색의 단결정을 얻을 수 있었다. 얻어진 단결정은 상온의 헥산으로 세척한 후, 초미분쇄기(Micronizer)를 이용하여 1 μ m 이하로 분쇄하여 고체상 촉매를 제조하였다. 제조된 고체상 촉매는 입도 분석을 통하여 입자 크기가 1 μ m(D50)인 것을 확인하였다.