



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월11일

(11) 등록번호 10-2741870

(24) 등록일자 2024년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 9/00 (2024.01) B01J 31/18 (2006.01)  
C08F 136/06 (2006.01) C08F 136/08 (2006.01)  
C08F 4/68 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C07F 9/005 (2024.01)  
B01J 31/1815 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7009385

(22) 출원일자(국제) 2016년11월10일

심사청구일자 2021년07월09일

(85) 번역문제출일자 2018년04월03일

(65) 공개번호 10-2018-0083305

(43) 공개일자 2018년07월20일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2016/056775

(87) 국제공개번호 WO 2017/081638

국제공개일자 2017년05월18일

(30) 우선권주장

102015000071628 2015년11월11일 이탈리아(IT)

(56) 선행기술조사문헌

CN1331252 A\*

W02011005868 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

베르살리스 에스.피.에이.

이탈리아, 20097 산 도나토 밀라네즈 (밀라노),  
베아짜 볼드리니 1

(72) 발명자

리치 지오바니

이탈리아 파르마 43126, 11/1, 비아 이. 사르토리

레오네 주세페

이탈리아 밀라노 20133, 38, 비아 세사레 살디니

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

강명구, 이경민

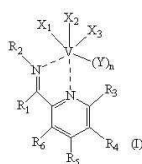
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박수진

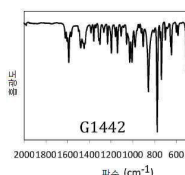
(54) 발명의 명칭 바나듐 피리딘-이민 복합체, 상기 바나듐 피리딘-이민 복합체를 포함하는 촉매 시스템 및 컨  
주게이트된 디엔의 (공)중합 공정

## (57) 요약

일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 :



## 대표도



여기서:

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>은 서로 같거나 상이하고, 수소 원자를 나타내고; 또는 임의로 할로겐화된 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>, 임의로 치환된 시클로알킬 기, 임의로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

(뒷면에 계속)

- $X_1$ ,  $X_2$  및  $X_3$ 은 서로 같거나 상이하고, 할로겐 원자 가령, 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게는 염소를 나타내고; 또는 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기, 바람직하게는  $C_1$ - $C_{15}$ ,  $-OCOR_7$  기 또는  $-OR_7$  기로부터 선택되고 여기서  $R_7$ 은 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기, 바람직하게는  $C_1$ - $C_{15}$ 로부터 선택되고;
- Y는 에테르 가령, 예를 들면, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 (THF), 디메트옥시에탄으로부터 선택되고, 바람직하게는 테트라하이드로푸란 (THF)이고;
- n는 0 또는 1.

상기 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체는 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템에서 유리하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

**C08F 136/06** (2013.01)

**C08F 136/08** (2013.01)

**C08F 4/68034** (2013.01)

(72) 발명자

**소마찌 안나**

이탈리아 노바라 28100, 34, 비알레 지오바니 23

**마시 프란세스코**

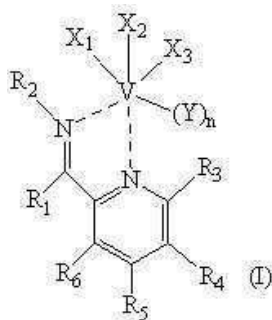
이탈리아 (엘오) 세인트알젤로 로디지아노 26866,  
7, 비아 갈바니

## 명세서

## 청구범위

### 청구항 1

일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 :



여기서:

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 은 서로 같거나 상이하고, 수소 원자를 나타내고; 또는 임의로 할로겐화된 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기, 임의로 치환된 시클로알킬 기, 임의로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- $X_1$ ,  $X_2$  및  $X_3$ 은 서로 같거나 상이하고, 염소, 브롬, 요오드로부터 선택된 할로젠 원자를 나타내고; 또는 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기,  $-OCOR_7$  기 또는  $-OR_7$  기로부터 선택되고 여기서  $R_7$ 은 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기로부터 선택되고;
- $Y$ 는 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 (THF), 디메트옥시에탄이고;
- $n$ 는 0 또는 1이고;

단  $n$ 이 0인 경우,  $R_2$ 는 임의로 치환된 시클로알킬 기임.

### 청구항 2

제1항에 있어서:

- $R_1$ 은 수소 원자를 나타내고; 또는 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기로부터 선택되고;
- $R_2$ 은 임의로 치환된 시클로알킬 기로부터 선택되고; 또는 임의로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 서로 같고, 수소 원자를 나타내고;
- $X_1$ ,  $X_2$  및  $X_3$ 는 서로 같고, 염소, 브롬, 요오드로부터 선택된 할로젠 원자를 나타내고;
- $Y$ 는 테트라하이드로푸란 (THF)이고;
- $n$ 은 1인 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체.

### 청구항 3

제2항에 있어서:

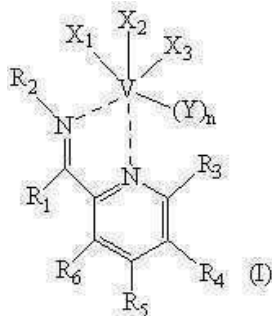
- $R_1$ 은 메틸이고;
- $R_2$ 는 시클로헥실, 2,6-디-이소-프로필페닐, 2-메틸-페닐, 2,4,6-트리메틸페닐이고;
- $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 는 서로 같고, 수소 원자를 나타내고;

- $X_1$ ,  $X_2$  및  $X_3$ 은 서로 같고, 염소를 나타내고;
- $Y$ 는 테트라하이드로푸란 (THF)이고;
- $n$ 은 1인 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체.

#### 청구항 4

다음에 포함하는 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템:

(a) 적어도 하나의 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체:



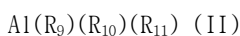
여기서:

- $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  및  $R_6$ 은 서로 같거나 상이하고, 수소 원자를 나타내고; 또는 임의로 할로겐화된 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기, 임의로 치환된 시클로알킬 기, 임의로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- $X_1$ ,  $X_2$  및  $X_3$ 은 서로 같거나 상이하고, 염소, 브롬, 요오드로부터 선택된 할로겐 원자를 나타내고; 또는 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기,  $-OCOR_7$  기 또는  $-OR_7$  기로부터 선택되고 여기서  $R_7$ 은 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기로부터 선택되고;
- $Y$ 는 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 (THF), 디메트옥시에탄이고;
- $n$ 은 0 또는 1이고;

단  $n$ 이 0인 경우,  $R_2$ 는 임의로 치환된 시클로알킬 기임,

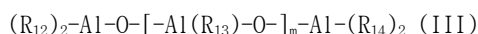
(b) 다음으로부터 선택되는 적어도 하나의 공-촉매:

(b<sub>1</sub>) 일반식 (II)를 가지는 알루미늄의 화합물:



여기서  $R_9$  수소 원자, 또는 불소 원자를 나타내고, 또는 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기, 시클로알킬 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아릴알킬 기, 알콕시 기로부터 선택되고;  $R_{10}$  및  $R_{11}$ 은 서로 같거나 상이하고, 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기, 시클로알킬 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택되고;

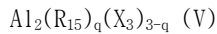
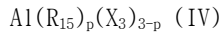
(b<sub>2</sub>) 일반식 (III)를 가지는 알루미늄옥산:



여기서  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  및  $R_{14}$ 은 서로 같거나 상이하고, 수소 원자, 또는 염소, 브롬, 요오드, 불소로부터 선택된 할로겐 원자를 나타내고; 또는 선형 또는 분지형  $C_1$ - $C_{20}$  알킬 기, 시클로알킬 기, 아릴 기로부터 선택되고, 상기 기는 하나 이상의 실리콘 또는 게르마늄 원자로 임의로 치환되고; 및  $m$ 은 0 내지 1000 범위의 정수;

(b<sub>3</sub>) 부분적으로 가수분해된 알루미늄 유기-유도체 화합물;

(b<sub>4</sub>) 일반식 (IV) 또는 (V)을 가지는 할로젠-알루미늄 알킬:



여기서 p은 1 또는 2; q는 1 내지 5 범위의 정수; R<sub>15</sub>은 서로 같거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기로부터 선택되고; X<sub>3</sub>는 염소 또는 브롬 원자를 나타냄;

또는 그의 혼합물.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 공-촉매는 그대로 또는 건조 형태 (MAO-건조) 또는 개질된 (MAO-개질된) 메틸알루미늄옥산 (MAO), 테트라-*i*-소-부틸알루미늄옥산 (TIBAO)인 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템.

#### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 따르는 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합 공정.

#### 청구항 7

제4항 또는 제5항에 따르는 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔 또는 이소프렌의 중합 공정.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

- [0001] 본발명은 바나듐 피리딘-이민 복합체에 관한 것이다.
- [0002] 더욱 특히, 본발명은 바나듐 피리딘-이민 복합체 및 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템 내로의 그의 용도에 관한 것이다.
- [0003] 본발명은 또한 상기 바나듐 피리딘-이민 복합체를 포함하는 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템에 관한 것이다.
- [0004] 또한, 본발명은 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합 공정, 특히, 상기 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔 또는 이소프렌의 중합을 위한 공정에 관한 것이다.

#### 배경 기술

- [0005] 입체특이적 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합은 가장 널리 사용된 고무 중 하나인 제품을 얻기 위해 화학 산업에서 매우 중요한 공정인 것이 공지되어 있다.
- [0006] 상기 입체특이적 (공)중합은 trans-1,4 구조, cis-1,4 구조, 1,2 구조 및, 비대칭 컨쥬게이트된 디엔 (예를 들어, 이소프렌)의 경우, 3,4 구조인 상이한 구조를 가지는 중합체를 생성할 수 있다.
- [0007] 바나듐-계 촉매 시스템은 trans-1,4 구조를 갖는 디엔 (공)중합체를 제공하는 그의 능력에 대해 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합의 업계에서 오랫동안 공지되었고, 이들 시스템은 예를 들면, Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G. C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, pag. 53-108:에 기술된 바와 같은 trans-1,4 폴리부타디엔의 제조를 위해 가장 널리 사용된 시스템이다.
- [0008] 바나듐 할라이드 [예를 들어, 바나듐(III) 클로라이드 (VCl<sub>3</sub>), 바나듐(IV) 클로라이드 (VCl<sub>4</sub>)]를 알루미늄-알킬 [예를 들어, 트리메틸알루미늄 (AlEt<sub>3</sub>), 디메틸알루미늄 클로라이드 (AlEt<sub>2</sub>Cl)]와 조합시킴에 의해 얻어진 이중 촉매 시스템은, 결정성이고, 높은 분자량을 갖고, 약 145°C의 용점 (T<sub>m</sub>)을 가지는 trans-1,4 폴리부타디엔 (97%-100%와 같은 trans-1,4 단위의 함량)를 제공한다. 상기 촉매 시스템과 관련된 더욱 상세한 사항은, 예를 들면, Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1958), Vol. 40, pag. 362 and "Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, pag. 195; Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), Vol. 41, pag. 116 and

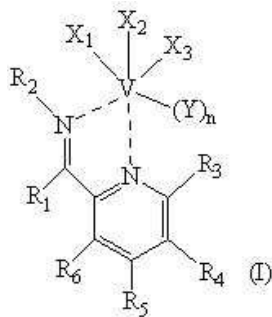
"Chemical Abstract" (1959), Vol. 53, pag. 15619:에서 찾을 수 있다.

- [0009] 높은 trans-1,4 단위의 함량을 갖지만, 더 낮은 분자량을 갖는 폴리부타디엔은 동종 촉매 시스템 가령, 예를 들면, 바나듐(III) 클로라이드(트리스-테트라하이드로푸란)/디에틸알루미늄 클로라이드 ( $\text{VC1}_3(\text{THF})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ), 바나듐(III)(트리스-아세틸아세토네이트)/디에틸알루미늄 클로라이드 [ $\text{V}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ] 및 바나듐(III)(트리스-아세틸아세토네이트)/메틸알루미늄옥산 [ $\text{V}(\text{acac})_3/\text{MAO}$ ]를 사용하여 제조될 수 있다. 상기 촉매 시스템과 관련된 더욱 상세한 사항은, 예를 들면, Natta G. et al., "Atti Accademia Nazionale dei Lincei - Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali" (1961), Vol. 31(5), pag. 189 and "Chemical Abstract" (1962), Vol. 57, pag. 4848; Porri L. et al., "Die Makromolekulare Chemie" (1963), Vol. 61(1), pag. 90-103; Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1991), Vol. 32, pag. 514-517; Ricci G. et al., "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2007), Vol. 45(20), pag. 4635-4646:에서 찾을 수 있다.
- [0010] 상기-언급된 동종 촉매 시스템의 일부, 예를 들면, 바나듐(III)(트리스-아세틸아세토네이트)/트리에틸알루미늄 [ $\text{V}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_3$ ]은, 예를 들면, Natta G. et al., "La Chimica e L'Industria" (1959), Vol. 41, pag. 526 and "Chemical Abstract" (1960), Vol. 54, pag. 1258에서 기술된 바와 같이 1,2 폴리부타디엔의 제조에 대해 특히 흥미롭다.
- [0011] 바나듐 시클로펜타디에닐 유도체 가령, 예를 들면, 비스(시클로펜타디에닐) 클로로바나듐/메틸알루미늄옥산 ( $\text{VCp}_2\text{Cl}/\text{MAO}$ ) 및 시클로펜타디에닐디클로로(트리스-트리에틸포스핀)바나듐(IV)/메틸알루미늄옥산 [ $\text{VCpCl}_2(\text{PET}_3)_3/\text{MAO}$ ] 조합에 의해 얻어진 촉매 시스템은, 주로 구조 cis-1,4 (약 85%와 같은 cis-1,4 단위의 함량)를 갖는 폴리부타디엔을 제공 할 수 있다. 상기 촉매 시스템과 관련된 더욱 상세한 사항은, 예를 들면, Ricci G. et al., "Polymer" (1996), Vol. 37(2), pag. 363-365; Porri L. et al., "Metalorganic Catalyst for Synthesis and Polymerization" (1999), Kaminsky W. Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pag. 519-530; Porri L. et al., "Metallocene-Based Polyolefins" (2000), Scheirs J. and Kaminsky W. Eds., John Wiley & Sons Ltd., pag. 115-141에서 찾을 수 있다.
- [0012] 바나듐-계 촉매 시스템은 또한 이소프렌의 중합에 대해서도 활성인 것이 또한 공지되어 있다. 특히, 촉매 시스템 트리알킬-알루미늄/바나듐(III) 클로라이드 ( $\text{AlR}_3/\text{VC1}_3$  여기서 R = 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 바람직하게는 에틸)은, 비록 활성 수준이 다소 낮지만 trans-1,4 단위의 높은 함량을 갖는 폴리이소프렌을 제공한다. 바람직하게는, 상기 중합은 바람직하게는 20°C 내지 50°C 범위의 상대적으로 낮은 온도에서 지방족 용매 (예를 들어, n-헵탄)의 존재하에 바람직하게는 3 내지 6범위의 Al/V 몰비에서 작업 함에 의해 수행된다. 사실, 50°C 초과 온도에서 작업함에 의해, 바나듐-탄소 결합은 불안정하게 되고, 바나듐(III)은 촉매 관점에서 불활성 종인 바나듐(II)으로 환원되고 중합 속도는 신속히 떨어진다.
- [0013] 최근, 온도에 대한 바나듐-계 촉매 시스템의 안정성을 향상시키기 위해, 적절한 알킬화제 [예를 들어, 디에틸알루미늄 클로라이드 ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ )]와 조합하여 도너 원자로서 질소 원자를 가지는 리간드 (예를 들어, 피리딘-비스-이민, 비스-이민)와의 바나듐 트리클로라이드 복합체에 기초한 몇 개의 새로운 시스템을 연구하였다: 흥미롭고 고무적인 결과가 얻어졌고, 이들 새로운 시스템은 에틸렌의 호모- 및 공중합에서 활성인 것으로 입증되어, 응용 관점에서 특히 흥미로운 탄성 폴리올레핀을 제공한다.
- [0014] Colamarco E. et al., in "Macromolecular Rapid Communications" (2004), Vol. 25, pag. 450-454는 질소-함유 리간드와의 바나듐 복합체, 즉 확실히 낮은 촉매 활성 값으로 부타디엔의 1,4 중합을 촉진 할 수 있는 상이한 공-촉매 [예를 들어, 디에틸알루미늄 클로라이드 ( $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ), 트리에틸알루미늄 트리클로라이드 ( $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ), 메틸알루미늄옥산 (MAO)]에 의해 활성화되는 비스(이미노)피리딘 바나듐 (III) 복합체를 개시한다.
- [0015] 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합체, 특히 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌이, 특히 타이어 자국에 대해, 또한 신발 산업 (예를 들면, 신발창의 제조에서)에서, 타이어의 제조에 대해 유리하게 사용될 수 있음에 따라, 상기 (공)중합체를 제공 할 수 있는 새로운 촉매 시스템의 연구는 여전히 크게 흥미롭다.
- [0016] 본출원인은 높은 촉매 활성을 갖고, 로딩된 단량체에 대해 높은 수율로 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합체, 가령, 예를 들면, 선형 또는 분지형 폴리부타디엔 또는 선형 또는 분지형 폴리이소프렌을 생성할 수 있는 촉매 시스템 내에서 사용가능한 새로운 바나듐 피리딘-이민 복합체를 찾는 문제에 직면하였다.

[0017] 본출원인은 로딩된 단량체에 대해 높은 수율로 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합체, 가령, 예를 들면, 선형 또는 분지형 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌을 생성할 수 있는, 아래에 정의된 일반식 (I)를 가지는 새로운 바나듐 피리딘-이민 복합체를 이제 발견하였다.

### 발명의 내용

[0018] 따라서, 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체는 본발명의 목적을 나타낸다:



[0019]

[0020] 여기서:

[0021] -  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5$  및  $R_6$ 은 서로 같거나 상이하고, 수소 원자를 나타내고; 또는 임의로 할로겐화된 선형 또는 분지형  $C_1-C_{20}$  알킬 기, 바람직하게는  $C_1-C_{15}$ , 임의로 치환된 시클로알킬 기, 임의로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

[0022] -  $X_1, X_2$  및  $X_3$ 은 서로 같거나 상이하고, 할로겐 원자 가령, 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게는 염소를 나타내고; 또는 선형 또는 분지형  $C_1-C_{20}$  알킬 기, 바람직하게는  $C_1-C_{15}$ ,  $-OCOR_7$  기 또는  $-OR_7$  기로부터 선택되고 여기서  $R_7$ 은 선형 또는 분지형  $C_1-C_{20}$  알킬 기, 바람직하게는  $C_1-C_{15}$ 로부터 선택되고;

[0023] -  $Y$ 는 에테르 가령, 예를 들면, 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란 (THF), 디메톡시에탄, 바람직하게는 테트라하이드로푸란 (THF)으로부터 선택되고;

[0024] -  $n$ 는 0 또는 1.

[0025] 본 명세서 및 다음 청구항의 목적을 위해, 수치 범위 정의는 다르게 표시되지 않는다면 항상 경계값을 포함한다.

[0026] 본 명세서 및 다음 청구항의 목적을 위해, 용어 "포함하는"은 또한 용어 "~를 필수로 하여 구성된" 또는 "~으로 이루어지고"를 포함한다.

[0027] 용어 " $C_1-C_{20}$  알킬 기"는 1 내지 20 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형 알킬 기를 의미한다.  $C_1-C_{20}$  알킬 기의 특정 예시는 다음: 메틸, 에틸, *n*-프로필, 이소-프로필, *n*-부틸, *s*-부틸, 이소-부틸, *tert*-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, *n*-노닐, *n*-데실, 2-부틸옥틸, 5-메틸헥실, 4-에틸헥실, 2-에틸헵틸, 2-에틸헥실이다.

[0028] 용어 "임의로 할로겐화된  $C_1-C_{20}$  알킬 기"는 1 내지 20 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화된 알킬 기를 의미하고, 여기서 수소 원자 중의 적어도 하나는 할로겐 원자 가령, 예를 들면, 불소, 염소, 브롬, 바람직하게는 불소, 염소로 치환된다. 임의로 헤테로원자를 함유하는  $C_1-C_{20}$  알킬 기의 특정 예시는: 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,2-트리클로로에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 2,2,3,3,3-펜타플루오로프로필, 퍼플루오로펜틸, 퍼플루오로옥틸, 퍼플루오로데실이다.

[0029] 용어 "시클로알킬 기"는 3 내지 30 탄소 원자를 가지는 시클로알킬 기를 의미한다. 상기 시클로알킬 기는 서로 같거나 상이하고, 다음으로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의로 치환될 수 있다: 할로겐 원자; 히드록실 기;  $C_1-C_{12}$  알킬 기;  $C_1-C_{12}$  알콕시 기; 시아노 기; 아미노 기; 니트로 기. 시클로알킬 기의 특정 예시는 다음: 시클로프로필, 2,2-디플루오로시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 헥사메틸시클로헥실, 펜타메틸시클로펜틸, 2-시클로옥틸에틸, 메틸시클로헥실, 메트옥시시클로헥실, 플루오로시클로헥실, 페닐시클로헥실이다.

[0030] 용어 "아릴 기"는 방향족 카보시클릭 기를 의미한다. 상기 방향족 카보시클릭 기는 서로 같거나 상이하고, 다음 으로부터 선택되는 하나 이상의 기로 임의로 치환될 수 있다: 할로젠 원자 가령, 예를 들면, 불소, 염소, 브롬; 히드록실 기; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 기; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 알콕시 기; 시아노 기; 아미노 기; 니트로 기. 아릴 기의 특정 예시는 다음 이다: 페닐, 2-메틸-페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 2,6-디-*이*소-프로필페닐, 메트옥시페닐, 히드록시페닐, 페닐옥 시페닐, 플루오로페닐, 펜타플루오로페닐, 클로로페닐, 브로모페닐, 니트로페닐, 디메틸아미노페닐, 나프틸, 페 nil나프틸, 페난트렌, 안트라센.

[0031] 본발명의 바람직한 구체예에 따라서, 상기 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체에서 :

[0032] - R<sub>1</sub>은 수소 원자를 나타내고; 또는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기, 바람직하게는 C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>로부터 선택되고, 바람직하게는 메틸이고;

[0033] - R<sub>2</sub>은 임의로 치환된 시클로알킬 기, 바람직하게는 시클로헥실; 또는 임의로 치환된 아릴 기, 바람직하게 는 2,6-디-*이*소-프로필페닐, 2-메틸-페닐, 2,4,6-트리메틸페닐로부터 선택되고;

[0034] - R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>는 서로 같고, 수소 원자를 나타내고;

[0035] - X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>는 서로 같고, 할로젠 원자 가령, 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게는 염소를 나 타내고;

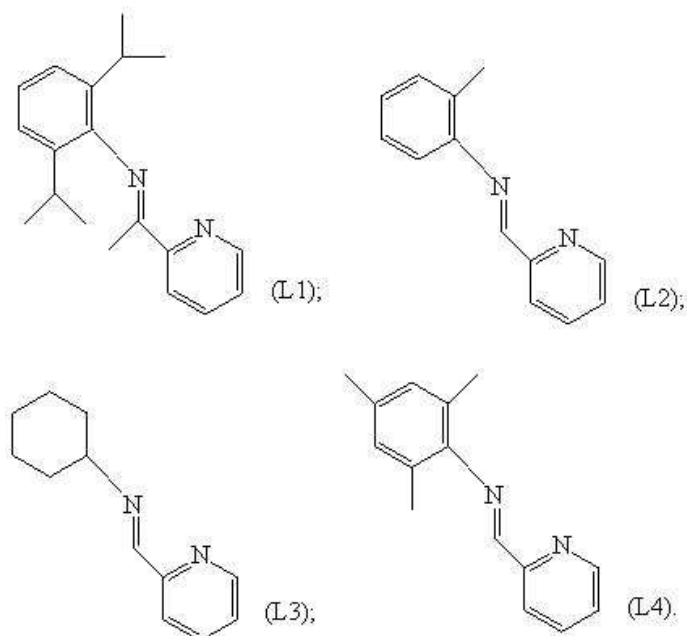
[0036] - Y는 테트라하이드로푸란 (THF);

[0037] - n은 1이다.

[0038] 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체는, 본발명에 따라서, 임의의 물리적 형태 가령, 예를 들면, 분 리 및 정제된 고체 형태, 적절한 용매로 용매화된 형태, 또는 적절한 유기 또는 무기 고체 상에 지지된 형태, 바람직하게는 과립 또는 분말 물리적 형태를 가진다고 의도된다.

[0039] 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체는 본업계에서 공지된 리간드로부터 시작하여 제조된다.

[0040] 본발명의 목적에 대해 유용한 리간드의 특정 예시는 다음 식 (L1)-(L4)를 가지는 것들이다:



[0041]

[0042] 상기 식 (L1)-(L4)를 가지는 리간드는 본업계에서의 공지의 공정에 의해 제조될 수 있다. 예를 들면, 식 (L1)-(L4)를 가지는 리간드는 다음을 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다: (1) 예를 들면 Wu J. et al., "Journal of American Chemistry Society" (2009), Vol. 131(36), pg. 12915-12917; Laine V. T. et al., "European Journal of Inorganic Chemistry" (1999), Vol. 6, pg. 959-964; Bianchini C. et al., "New Journal of Chemistry" (2002), Vol. 26(4), pg. 387-397; Lai Yi-C. et al., "Tetrahedron" (2005), Vol. 61(40), pg. 9484-9489:에서 기술된 바와 같이 상응하는 이민의 형성과 함께, 적절한 아닐린 또는 시클로헥실아민 및 2-피리



딘카복스알데히드 또는 2-아세틸피리딘 사이의 축합 반응.

- [0043] 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체는 본업계에서 공지된 공정에 따라서 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체는 바람직하게는 실온 이상에서, 예를 들면, 다음: 염소화 용매 (예를 들면, 메틸렌 클로라이드), 에테르 용매 [예를 들면, 테트라하이드로푸란 (THF)], 알콜 용매 (예를 들면, 부탄올), 탄화수소 용매 (예를 들면, 톨루엔), 또는 그의 혼합물로부터 선택될 수 있는 적어도 하나의 용매의 존재하에 작업함에 의해, 1 내지 1.5 범위의 리간드 (L)/바나듐 (V) 몰비로 상기 보고된 식 (L1)-(L4)를 가지는 리간드와 함께, 그대로 또는 에테르 [예를 들면, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 (THF), 디메트옥시에탄]와 복합체화, 바람직하게는 테트라하이드로푸란 (THF)와 복합체화된 일반식  $V(X)_3$ , 여기서 V는 바나듐 및 X는 할로젠 원자 가령, 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 바람직하게는 염소임,을 가지는 바나듐 화합물 사이의 반응을 통해 제조될 수 있다. 따라서 얻어진 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체는 이후 본업계에서 공지된 방법 가령, 예를 들면, 비-용매 (예를 들면, 펜탄, 헥산)를 통해 침전, 이후 여과 또는 따르기를 통해 분리 및 임의의 연이은 적절한 용매 내 가용화, 이후 낮은-온도 결정화를 통해 회수될 수 있다.
- [0044] 본 명세서 및 다음 청구항의 목적을 위해, 단어 "실온"은 20°C 내지 25°C 범위의 온도를 의미한다.
- [0045] 상기한 바와 같이, 본발명은 또한 일반식 (I)을 가지는 상기 바나듐 피리딘-이민 복합체를 포함하는 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템에 관한 것이다.
- [0046] 본발명의 추가 목적은 다음을 포함하는 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합을 위한 촉매 시스템이다:
- [0047] (a) 적어도 하나의 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 ;
- [0048] (b) 적어도 하나의 공-촉매으로부터, 바람직하게는 다음으로부터 선택되는 알루미늄 유기-유도체 화합물:
- [0049] (b<sub>1</sub>) 일반식 (II)를 가지는 알루미늄의 화합물:
- [0050]  $Al(R_9)(R_{10})(R_{11})$  (II)
- [0051] 여기서 R<sub>9</sub> 수소 원자, 또는 불소 원자를 나타내고, 또는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기, 시클로알킬 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아릴알킬 기, 알콕시 기로부터 선택되고; R<sub>10</sub> 및 R<sub>11</sub>은 서로 같거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기, 시클로알킬 기, 아릴 기, 알킬아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택되고;
- [0052] (b<sub>2</sub>) 일반식 (III)를 가지는 알루미늄옥산:
- [0053]  $(R_{12})_2-Al-O-[-Al(R_{13})-O-]_m-Al-(R_{14})_2$  (III)
- [0054] 여기서 R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> 및 R<sub>14</sub>은 서로 같거나 상이하고, 수소 원자, 또는 할로젠 원자 가령, 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소를 나타내고; 또는 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기, 시클로알킬 기, 아릴 기로부터 선택되고, 상기 기는 하나 이상의 실리콘 또는 게르마늄 원자로 임의로 치환되고; 및 m은 0 내지 1000 범위의 정수;
- [0055] (b<sub>3</sub>) 부분적으로 가수분해된 알루미늄 유기-유도체 화합물;
- [0056] (b<sub>4</sub>) 일반식 (IV) 또는 (V)을 가지는 할로젠-알루미늄 알킬:
- [0057]  $Al(R_{15})_p(X_3)_{3-p}$  (IV)
- [0058]  $Al_2(R_{15})_q(X_3)_{3-q}$  (V)
- [0059] 여기서 p는 1 또는 2; q는 1 내지 5 범위의 정수; R<sub>15</sub>은 서로 같거나 상이하고, 선형 또는 분지형 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 알킬 기로부터 선택되고; X<sub>3</sub>은 염소 또는 브롬 원자, 바람직하게는 염소를 나타냄;
- [0060] 또는 그의 혼합물.
- [0061] 특히 본발명의 목적에 대해 유용한 일반식 (II)을 가지는 알루미늄 화합물의 특정 예시는 다음이다: 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디-*n*-프로필알루미늄 하이드라이드, 디-*n*-부틸알루미늄 하이드라이드, 디-*i*/소-부틸-알루미늄 하이드라이드 (디BAH), 디페닐알루미늄 하이드라이드, 디-*p*-톨릴알루미늄 하이드라이드, 디벤질알루미늄 하

이드라이드, 디에틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-*n*-프로필알루미늄 하이드라이드, *p*-톨릴에틸알루미늄 하이드라이드, *p*-톨릴-*n*-프로필알루미늄 하이드라이드, *p*-톨릴-*o*-소-프로필-알루미늄 하이드라이드, 벤질에틸알루미늄 하이드라이드, 벤질-*n*-프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질-*o*-소-프로필알루미늄 하이드라이드, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디-*o*-소-부틸알루미늄 에톡사이드, 디프로필알루미늄 에톡사이드, 트리메틸알루미늄, 트리e틸알루미늄 (TEA), 트리-*n*-프로필알루미늄, 트리-*o*-소-부틸알루미늄 (TIBA), 트리-*n*-부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-*p*-톨릴알루미늄, 트리벤질알루미늄, 에틸디페닐알루미늄, 에틸디-*p*-톨릴알루미늄, 에틸디벤질알루미늄, 디에틸페닐알루미늄, 디에틸-*p*-톨릴알루미늄, 디에틸벤질알루미늄. 트리에틸알루미늄 (TEA), 트리-*n*-프로필알루미늄, 트리-*o*-소-부틸알루미늄 (TIBA), 트리엑실알루미늄, 디-*o*-소-부틸알루미늄 하이드라이드 (DIBAH), 디에틸알루미늄 플루오라이드가 특히 바람직하다.

[0062] 공지된 바와 같이, 알루미늄옥산은 다양한 비 O/Al로 Al-O-Al 결합을 함유하는 화합물이고, 가령, 예를 들면, 알킬 알루미늄, 또는 알킬 알루미늄 할라이드과, 물 또는 미리 결정된 양의 이용가능한 물을 함유하는 다른 화합물의 반응, 가령, 예를 들면, 알루미늄 트리메틸과 알루미늄 셀레이트 6수화물, 구리 셀레이트 5수화물, 또는 철 셀레이트 5수화물의 반응의 제어된 조건 하에서의 반응을 통해 본업계에서 공지된 공정에 따라서 수득가능하다.

[0063] 상기 알루미늄옥산 및, 특히, 메틸알루미늄옥산 (MAO)은, 금속유기 화학의 공지의 공정 가령, 예를 들면, 핵산 내 알루미늄 셀레이트 수화물의 현탁액에 트리메틸 알루미늄을 부가함에 의해 수득가능한 화합물이다.

[0064] 본발명의 목적에 대해 특히 유용한 일반식 (III)를 가지는 알루미늄옥산의 특정 예시는 다음이다: 메틸알루미늄옥산 (MAO), 에틸알루미늄옥산, *n*-부틸알루미늄옥산, 테트라-*o*-소-부틸알루미늄옥산 (TIBAO), *tert*-부틸알루미늄옥산, 테트라-(2,4,4-트리메틸펜틸)알루미늄옥산 (TIOAO), 테트라-(2,3-디메틸부틸)알루미늄옥산 (TDMBAO), 테트라-(2,3,3-트리메틸부틸)알루미늄옥산 (TTMBAO). 그대로 또는 건조 형태 (MAO-건조) 또는 개질된 (MAO-개질된) 메틸알루미늄옥산 (MAO), 테트라-*o*-소-부틸알루미늄옥산 (TIBAO)이 특히 바람직하다.

[0065] 일반식 (III)를 가지는 알루미늄옥산과 관련된 더욱 상세한 사항은 국제 특허 출원 WO 2011/061151에서 찾을 수 있다.

[0066] 바람직하게는, 부분적으로 가수분해된 알루미늄 유기-유도체 화합물 ( $b_3$ )은 적어도 하나의 프로톤화 화합물을 부가한 일반식 (II)을 가지는 알루미늄 화합물로부터 선택되고, 일반식 (II)을 가지는 알루미늄 화합물 및 프로톤화 화합물은 0.001:1 내지 0.2:1 범위의 몰비에서 사용된다. 바람직하게는, 상기 프로톤화 화합물은, 예를 들면, 다음으로부터 선택될 수 있다: 물; 알콜 가령, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소-프로필 알콜, *n*-프로필 알콜, *tert*-부탄올, 이소-부틸 알콜, *n*-부틸 알콜; 고 분자량 알콜, 가령, 예를 들면, 1-데칸올, 2-운데칸올; 카복시산 가령, 예를 들면, 스테아르산 산; 또는 그의 혼합물. 물이 특히 바람직하다.

[0067] 일반식 (IV) 또는 (V)을 가지는 할로젠-알루미늄 알킬의 특정 예시는 다음이다: 디에틸클로로알루미늄 ( $AlEt_2Cl$ ), 디메틸알루미늄 클로라이드 ( $AlMe_2Cl$ ), 에틸알루미늄디클로라이드 ( $AlEtCl_2$ ), 디-*o*-소-부틸알루미늄클로라이드 [ $Al(i-Bu)_2Cl$ ]; 에틸알루미늄 세스키클로라이드 ( $Al_2Et_3Cl_3$ ), 메틸알루미늄 세스키클로라이드 ( $Al_2Me_3Cl_3$ ).

[0068] 일반적으로, 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 및 공-촉매 (b)을 포함하는 촉매 시스템의 형성은, 바람직하게는 불활성 액체 매체, 더욱 바람직하게는 탄화수소 용매 내에서 수행된다. 일반식 (I)를 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 및 공-촉매 (b), 또한 사용된 특징의 방법의 선택은, 분자 구조 및 소정의 결과에 따라서 다양할 수 있고, 다양한 특성의 리간드와 전이 금속의 다른 복합체에 대해 본업계에서의 숙련가가 접근가능한 종에 관한 문헌 가령, 예를 들면, Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, pg. 661-676; Ricci G. et al., "Ferrocenes: Compounds, Properties and Applications" (2011), Elisabeth S. Phillips Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 273-313; Ricci G. et al., "Chromium: Environmental, Medical and Material Studies" (2011), Margaret P. Salden Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 121-1406; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 39-81; Ricci G. et al., "Phosphorus: Properties, Health effects and Environment" (2012), Ming Yue Chen and Da-Xia Yang Eds., Nova Science Publisher, Inc., USA, pg. 53-

94:에서 유사하게 보고된 것에 따른다.

- [0069] 바람직하게는, 본발명에 따르는(공)중합의 촉매 시스템의 형성을 위해 사용된 때, (공)촉매 (b)는, 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 내에 존재하는 바나듐 및 (공)촉매 (b) 내에 존재하는 알루미늄 사이의 몰비가 1 내지 10000 범위, 바람직하게는 50 내지 1000 범위일 수 있는 비율로, 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체와 접촉하여 배치될 수 있다. 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체와 (공)촉매가 서로 접촉하여 배치되는 순서는 특히 중요하지 않다.
- [0070] 본 명세서 및 다음 청구항의 목적을 위해, 용어 "몰" 및 "몰비"는 분자로 이루어진 화합물에 대해, 및 원자 및 이온에 대해, 과학적으로 더욱 올바를지라도 이들에 대해 용어 그램-원자 또는 원자 비를 생략하고 모두 사용된다.
- [0071] 본발명의 목적을 위해, 실제 특이적 요건을 만족시키도록 만들기 위해 상기-언급된 촉매 시스템에 임의로 다른 첨가제 또는 성분이 부가될 수 있다. 따라서 그렇게 얻어진 촉매 시스템은 본발명의 목적 내에 포함된다고 고려된다. 본발명의 목적의 촉매 시스템의 제조 및/또는 제제 내 부가될 수 있는 첨가제 및/또는 성분은 예를 들면 다음이다: 불활성 용매, 가령, 예를 들면, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소; 지방족 및/또는 방향족 에테르; 예를 들면, 비-중합가능 올레핀으로부터 선택되는 약한 배위 첨가제 (예를 들면, 루이스 염기); 입체 방해된 또는 전자적으로 결핍된 에테르; 할로겐화제 가령, 예를 들면, 실리콘 할라이드, 할로겐화된 탄화수소, 바람직하게는 염소화; 또는 그의 혼합물.
- [0072] 상기 촉매 시스템은, 상기에서 이미 보고된 바와 같이, 본업계에서 공지된 방법에 따라서 제조될 수 있다.
- [0073] 예를 들면, 상기 촉매 시스템은 별도로 제조되고 (예비형성되고) 이후에 (공)중합 환경 내에 도입될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 촉매 시스템은 일반식 (I)을 가지는 적어도 하나의 바나듐 피리딘-이민 복합체 (a)를 적어도 하나의 공-촉매 (b)와, 10 초 내지 10 시간 범위의, 바람직하게는 30 초 내지 5 시간 범위의 시간 동안 20℃ 내지 60℃ 범위의 온도에서 용매 가령, 예를 들면, 톨루엔, 헵탄의 존재하에, 임의로 상기 보고된 것들로부터 선택되는 다른 첨가제 또는 성분의 존재하에 반응시킴에 의해 제조될 수 있다.
- [0074] 택일적으로, 상기 촉매 시스템은 *즉석에서*, 즉 (공)중합 환경 내에서 바로 제조될 수 있다. 이와 관련하여, 상기 촉매 시스템은 (공)중합이 수행되는 조건 하에서 작업하여, 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 (a), 공-촉매 (b) 및 (공)중합되는 선택된 컨쥬게이트된 디엔/디엔을 별도로 도입하여 제조될 수 있다.
- [0075] 상기 촉매 시스템의 제조와 관련된 더욱 상세 사항은 아래에 보고된 실시예에서 찾을 수 있다.
- [0076] 본발명의 목적을 위해, 상기-언급된 촉매 시스템은 또한, 바람직하게는 실리콘 및/또는 알루미늄 옥사이드, 가령, 예를 들면, 실리카, 알루미늄이나 또는 실리콘-알루미늄에이트로 이루어진 불활성 고체 상에 지지될 수 있다. 상기 촉매 시스템을 지지하기 위해, 일반적으로, 적절한 불활성 액체 매체 내, 200℃ 초과 온도에서 가열함에 의해 임의로 활성화된 지지체와, 본발명의 목적의 촉매 시스템의 성분 (a) 및 (b) 중 하나 또는 둘 다 사이의 접촉을 포함하는 공지의 지지 기술이 사용될 수 있다. 본발명의 목적을 위해, 상기 성분은 둘 다 지지될 필요는 없고, 또한 단지 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 (a), 또는 공-촉매 (b)만 지지체의 표면 상에 존재할 수 있다. 이 후자의 경우, 표면 상에 없는 성분은 중합에 대해 활성인 촉매 형성이 요망될 때, 지지된 상기 성분과 접촉하여 배치된다.
- [0077] 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체, 및 이에 기초한 촉매 시스템은 이 후자의 기능화에 의해 고체 상에 지지되고 고체 및 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 사이의 공유 결합 형성은, 본발명의 목적 내에 추가로 포함된다.
- [0078] 또한, 본발명은, 상기 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합 공정에 관한 것이다.
- [0079] 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 (a) 및 컨쥬게이트된 디엔의 (공)중합에서 사용될 수 있는 공-촉매 (b)의 양은 사용될 소정의 (공)중합 공정에 따라서 다르다. 그러나 상기 양은 일반식 (I)을 가지는 바나듐 피리딘-이민 복합체 내에 존재하는 바나듐 (V) 및 공-촉매 (b) 내에 존재하는 금속, 즉 알루미늄 사이의 몰비를 얻기 위해 상기 보고된 값 사이를 포함하도록 하는 것이다.
- [0080] 본발명에 따르는 촉매 시스템을 사용하여 (공)중합될 수 있는 컨쥬게이트된 디엔의 특정 예시는 다음이다: 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔 (이소프렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 시클로-1,3-헥사디엔. 1,3-부타디엔, 이소프렌이 바람직하다. 상기-언급된 (공)중합가능 컨쥬게이트된 디엔은 단독, 또

는 두 개의 이상 디엔의 혼합물로서 사용될 수 있다. 이 후자의 경우, 즉 두 개의 이상 디엔의 혼합물을 사용하여, 공중합체가 얻어진다.

- [0081] 특히 바람직한 구체예에 따라서, 본발명은, 상기 촉매 시스템을 사용하는 것을 특징으로 하는 1,3-부타디엔 또는 이소프렌의 중합 공정에 관한 것이다.
- [0082] 일반적으로, 상기 (공)중합은 일반적으로 불활성 유기 용매 가령, 예를 들면 다음으로부터 선택된 중합 용매의 존재하에 수행될 수 있다: 포화된 지방족 탄화수소 가령, 예를 들면, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 또는 그의 혼합물; 포화된 시클로-지방족 탄화수소 가령, 예를 들면, 시클로펜탄, 시클로헥산, 또는 그의 혼합물; 모노-올레핀 가령, 예를 들면, 1-부텐, 2-부텐, 또는 그의 혼합물; 방향족 탄화수소 가령, 예를 들면, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 또는 그의 혼합물; 할로겐화된 탄화수소 가령, 예를 들면, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 탄소 테트라클로라이드, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 클로로톨루엔, 또는 그의 혼합물. 바람직하게는, (공)중합 용매는 방향족 또는 할로겐화된 탄화수소로부터 선택된다.
- [0083] 택일적으로, 상기 (공)중합은 "벌크 공정"으로서 공지된 공정에 따라서 (공)중합되어야 할 동일 컨주게이트된 디엔/디엔을 (공)중합 용매로서 사용하여 수행될 수 있다.
- [0084] 일반적으로, 상기 (공)중합 용매 내 (공)중합되는 컨주게이트된 디엔의 농도는 혼합물 컨주게이트된 디엔 및 불활성 유기 용매의 총 중량에 대해 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 범위의 10 중량% 내지 20 중량% 범위이다.
- [0085] 일반적으로, 상기 (공)중합은 -70℃ 내지 +100℃ 범위의, 바람직하게는 -20℃ 내지 +80℃ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0086] 압력에 관해서는, (공)중합되어야 하는 혼합물의 성분의 압력에서 작업하는 것이 바람직하다.
- [0087] 상기 (공)중합은 계속적으로, 및 "배치"로 둘 다 수행될 수 있다.
- [0088] 상기한 바와 같이, 상기 공정은 로딩된 단량체에 대해 높은 수율로, 컨주게이트된 디엔의 (공)중합체 가령, 예를 들면, 선형 또는 분지형 폴리부타디엔 또는 선형 또는 분지형 폴리이소프렌을 얻는 것을 허용한다.
- [0089] 본발명의 이해를 돕고 이를 실행하기 위해, 일부 예시적이지만 비-제한적인 실시예가 아래에 보고되어 있다.
- [0090] 실시예
- [0091] 시약 및 재료
- [0092] 다음 본발명의 실시예에서 사용된 시약 및 재료, 그의 임의의 전처리 및 그의 제조자가, 아래에 리스트로 보고되어 있다:
- [0093] - 무수 바나듐 트리클로라이드 (Aldrich): 순도 99.9%, 그대로 사용됨;
- [0094] - 바나듐 트리클로라이드: 테트라하이드로푸란 (1:3) 복합체  $[VC1_3(THF)_3]$  (Aldrich): 순도 97%, 그대로 사용됨;
- [0095] - 메틸알루미늄옥산 (MAO) (톨루엔 용액 10 중량%) (Crompton): 그대로 사용됨; 또는 진공 하에서 톨루엔 용액으로부터의 용매와 함께 유리 트리메틸알루미늄을 제거하고 진공 하에서 항상 얻어진 잔사를 건조함에 의해 얻어진 건조 형태 (MAO-건조);
- [0096] - 개질된 메틸알루미늄옥산 (MAO-개질된) (7% 톨루엔 용액) (Akzo Nobel): 그대로 사용됨;
- [0097] - 테트라-*i*-소-부틸알루미늄옥산 (TIBAO) (시클로헥산 용액 30 중량%) (Akzo Nobel): 그대로 사용됨;
- [0098] - 2,6-디-*i*-소-프로필아닐린 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0099] - 아세틸피리딘 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0100] - 2-피리딘카복스알데히드 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0101] - *o*-톨루이딘 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0102] - 시클로헥실아민 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0103] - 2,4,6-트리메틸아닐린 (Aldrich): 그대로 사용됨;

- [0104] - 무수 소듐 설페이트 (Aldrich): 순도  $\geq 99\%$ , 그대로 사용됨;
- [0105] - 헵탄 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0106] - 포름산 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0107] - 에틸 아세테이트 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0108] - 톨루엔 (Fluka): 순도  $> 99.5\%$ , 약 8 시간 동안 소듐 (Na) 상 환류 하에서 유지, 이후 질소 하에서 분자 체 상 증류 및 저장됨;
- [0109] - 헥산 (Fluka): 순도  $99\%$ , 약 8 시간 동안 소듐/포타슘 (Na/K) 상 환류에서 유지, 이후 질소 하에서 분자 체 상 증류 및 저장됨;
- [0110] - 1,2-디클로로벤젠 (Aldrich): 순도  $99\%$ , (CaH<sub>2</sub>) 약 8 시간 동안 칼슘 하이드라이드 상 환류에서 유지, 이후 "트랩-투-트랩" 증류 질소 대기 내에서 4°C에서 유지;
- [0111] - 헥산 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0112] - 1,3-부타디엔 (Air Liquide): 순수,  $\geq 99.5\%$ , 각각 제조 이전 용기로부터 증발, 분자 체로 충전된 칼럼을 통해 통과시킴에 의해 건조 및 반응기 내로 축합 및 이를 -20°C에서 예비-냉각;
- [0113] - 이소프렌 (Aldrich): 순수,  $\geq 99\%$ , 2 시간 동안 칼슘 하이드라이드 상 환류에서 유지, 이후 "트랩-투-트랩" 증류 및 질소 대기 내에서 4°C에서 유지;
- [0114] - 메탄올 (Carlo Erba, RPE): 그대로 사용됨, 또는 마그네슘 (Mg) 상 증류에 의해 임의로 무수화;
- [0115] - 37%에서 수용액 내 염산 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0116] - 중수소화 테트라클로로에틸렌 (C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) (Acros): 그대로 사용됨;
- [0117] - 중수소화 클로로포름 (CDCl<sub>3</sub>) (Acros): 그대로 사용됨.

[0118] 아래에 보고된 분석 및 특성화 방법을 사용하였다.

[0119] 원소 분석

[0120] a) 바나듐 (V)의 결정

[0121] 본발명의 목적의 바나듐 피리딘-이민 복합체 내 바나듐 (V)의 중량을 결정하기 위해, 질소 환류 하에서 건조-박스 내에서 작업하면서 약 30 mg - 50 mg의 샘플의 분취량을 정확히 칭량하고, 40% (Aldrich)인 1 mL의 불화수소산 (HF), 96%인 0.25 mL의 황산 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (Aldrich) 및 70%인 1 mL의 질산 산 (HNO<sub>3</sub>) (Aldrich)의 혼합물과 함께 대략 30 ml 백금 도가니 내에 배치하였다. 도가니를 이후 황 백색 가스의 발생시까지 온도를 증가시키면서 플레이트 상에서 가열하였다 (약 200°C). 따라서 얻어진 혼합물을 실온 (20°C - 25°C)에서 냉각하고, 1 mL의 70% 질산 산 (HNO<sub>3</sub>) (Aldrich)을 부가하고 이후 다시 가스를 발생시켰다. 다시 두 번 상기 순서를 반복한 후, 거의 칼라 없는 투명한 용액을 얻었다. 이후, 1 mL의 70% 질산 산 (HNO<sub>3</sub>) (Aldrich) 및 약 15 mL의 물을 이후 차갑게 부가하고, 이후 약 30 분 동안 80°C까지 가열하였다. 따라서 제조된 샘플을 약 50 g의 최대 중량으로 MilliQ 순도를 가지는 물로 희석하고, 용액을 얻기 위해 정확히 칭량하고, 그에 대해 공지의 농도 용액과의 비교에 의해, ICP-OES 분광계 (광학 검출 혈장) Thermo Optek IRIS Advantage Duo에 의해 장비 분석 결정을 수행하였다. 이 목적을 위해, 각각 피분석물에 대해, 검정선을, 보증된 용액의 중량에 의한 희석에 의해 얻어진 공지의 적정농도의 용액을 측정함에 의해 0 ppm - 10 ppm 범위에서 제조하였다.

[0122] 상기한 바와 같이 제조된 샘플 용액을 분광학적 검출을 수행하기 전에, 기준 물질의 농도에 가까운 농도가 얻어지도록 칭량하기 위해 추가로 희석하였다. 모든 샘플을 이중으로 제조하였다. 결과는, 이중 시험의 개별 데이터가 그의 평균 값에 대해 2% 이상 다르지 않으면 충분하다고 간주되었다.

[0123] b) 염소 결정

[0124] 상기 목적을 위해, 본발명의 목적의 바나듐 피리딘-이민 복합체의 샘플, 약 30 mg - 50 mg를 질소 환류 하에서 건조-박스 내 100 ml 유리 내로 정확히 칭량하였다. 2 g의 소듐 카보네이트 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Aldrich)를 부가하고, 건



조-박스 외부에, 50 ml MilliQ 물을 부가하였다. 플레이트 상에서, 자기 교반 하에서, 약 30 분 동안 끓였다. 냉각 후, 산 반응 및 전위차 적정기에 의한 니트레이트 ( $\text{AgNO}_3$ ) 0.1 N (Aldrich)로 적정까지 1/5 희석된 황산 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (Aldrich)를 부가하였다.

[0125] c) 탄소, 수소 및 질소의 결정

[0126] 본발명의 목적의 바나듐 피리딘-이민 복합체 내 탄소, 수소 및 질소의 결정을 Carlo Erba Mod. 1106 자동화 분석기에 의해 수행하였다.

[0127]  $^{13}\text{C}$ -HMR 및  $^1\text{H}$ -HMR 분광

[0128]  $^{13}\text{C}$ -HMR e  $^1\text{H}$ -HMR 분광을, 103°C에서 중수소화 테트라클로로에틸렌 ( $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) 및 내부 표준으로서 헥사메틸디실옥산 (HDMS) (Aldrich)를 사용하여, 또는 25°C에서 중수소화 클로로포름 ( $\text{CDCl}_3$ ) 및 내부 표준으로서 테트라메틸실란 (TMS) (Aldrich)를 사용하여 핵 자기 공명 분광계 mod. Bruker Avance 400에 의해 기록하였다. 이 목적을 위해, 중합체 용액 총 중량에 대해 10 중량%와 같은 농도를 가지는 중합체 용액을 사용한다.

[0129] 폴리부타디엔에 대한 "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Issue 4, pag. 1009-1018에서 Mochel, V. D.에 의해, 및 폴리이소프렌에 대한 "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1979), Vol. 17, Issue 11, pag. 3551-3558에서 Sato H. et al.에 의해 문헌에서 보고된 것에 따라서 상기-언급된 분광의 분석을 통해 중합체의 마이크로구조를 결정하였다.

[0130] 분광 FT-IR (고체 상태, UATR)

[0131] 수평 ATR 연결 Thermo Spectra-Tech를 구비한 Bruker IFS 48 분광계에 의해 FT-IR 분광 (고체 상태, UATR)를 기록하였다. 분석되어야 하는 샘플이 배치된 섹션은 수평 방향으로 45° 입사각을 갖는 지르코늄 셀레니드 ( $\text{ZnSe}$ )의 결정을 사용하는 Fresnel ATR 엑세서리 (Shelton, CT, USA)이다.

[0132] 본발명의 목적의 바나듐 피리딘-이민 복합체의 FT-IR 분광 (고체 상태, UATR)을 분석되어야 하는 바나듐 피리딘-이민 복합체의 샘플을 상기 섹션 내 삽입함에 의해 얻었다.

[0133] FT-IR 분광

[0134] Thermo Nicolet Nexus 670 및 Bruker IFS 48 분광계에 의해 FT-IR 분광을 기록하였다.

[0135] 중합체의 FT-IR 분광을 포타슘 브로마이드 (KBr)의 정제(tablet) 상 중합체 필름으로부터 얻었고, 상기 필름은 분석되어야 하는 중합체의 뜨거운 1,2-디클로로벤젠 내 용액 배치에 의해 얻었다. 중합체 분석되는 용액의 농도는 중합체 용액 총 중량에 대해 10 중량%와 같았다.

[0136] 분자량의 결정

[0137] 얻어진 중합체의 분자량 (MW) 및 다분산 지수 (PDI)의 결정은 다음 조건 하에서 작업하여, 두 개의 검출기 라인 (즉 차등 점도계 및 굴절계)를 사용하여 Waters GPCV 2000 시스템에 의해 수행하였다:

[0138] - 두 개의 PLgel 혼합-C 칼럼;

[0139] - 용매/용리제: 1,2-디클로로벤젠 (Aldrich);

[0140] - 환류: 0.8 ml/min;

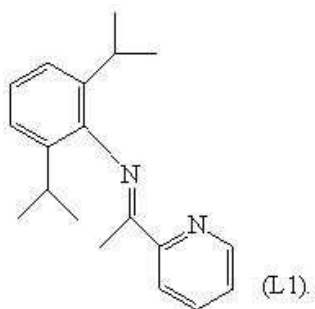
[0141] - 온도: 145°C;

[0142] - 분자량의 측정: Universal Calibration 방법.

[0143] 중량 평균 분자량 ( $M_w$ ) 및  $M_w/M_n$  ( $M_n$  = 수 평균 분자량) 비에 상응하는 다분산 지수 (PDI)가 보고되어 있다.

[0144] 실시예 1

[0145] 식 (L1)를 가지는 리간드의 합성



[0146]

[0147] 자기 교반기를 구비한 500 ml 반응기에, 15.96 g (90 mmols)의 2,6-디-*이*-프로필아닐린을 100 mL의 메탄올, 몇 방울의 포름산 및 10.9 g (90 mmols)의 아세틸 피리딘과 함께 배치하고: 얻어진 혼합물을 고체 생성물의 침전물이 얻어질 때까지 교반 하에서, 실온에서 방치하였다. 상기 고체 생성물을 여과에 의해 회수하고, 차가운 메탄올로 세척하고, 진공 하에서, 실온에서 건조시켜, 16 g의 광-황색 미세결정성인 식 (L1)를 가지는 생성물 (수율 = 64%)를 얻었다.

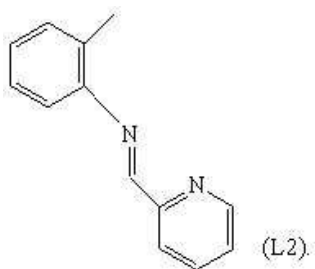
[0148] 원소 분석 [실험치 ( $C_{19}H_{24}N_2$ 에 대한 계산치)]: C: 81.52% (81.38%); H: 8.57% (8.63%); N: 9.90% (9.99%).

[0149] 분자량 (MW): 280.41.

[0150] FT-IR (nujol):  $1652\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$ ).

[0151] 실시예 2

[0152] 식 (L2)을 가지는 리간드의 합성



[0153]

[0154] 자기 교반기를 구비한 500 ml 반응기에, 9.96 g (93 mmols)의 2-피리딘카복스알데히드를 100 mL의 메탄올, 몇 방울의 포름산 및 9.97 g (93 mmols)의 *o*-톨루이딘과 함께 배치하고: 얻어진 혼합물을 교반 하에서, 실온에서 48 시간 동안 방치하였다. 이후, 무수 소듐 설페이트를 부가하고 전체를 교반 하에서, 실온에서 30 분 동안 방치하였다. 마지막에, 전체를 여과하고, 메탄올을 증류에 의해 감압에서 제거하고 얻어진 황색 오일성 생성물을 실리카겔 상 크로마토그래피 칼럼 상 용리[용리제: 90/10 (v/v) 비인 헵탄/에틸 아세테이트 혼합물]에 의해 정제하여, 식 (L2)를 가지는 15 g의 차가운 광-황색 고체 생성물 (수율 = 83%)를 얻었다.

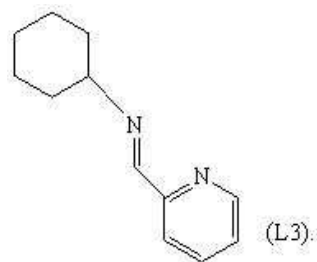
[0155] 원소 분석 [실험치 ( $C_{13}H_{12}N_2$ 에 대한 계산치)]: C: 80.00% (79.56%); H: 6.32% (6.16%); N: 14.57% (14.27%).

[0156] 분자량 (MW): 196.25.

[0157] FT-IR (nujol):  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$ ).

[0158] 실시예 3

[0159] 식 (L3)을 가지는 리간드의 합성



[0160]

[0161] 자기 교반기를 구비한 500 ml 반응기에, 9.96 g (93 mmols)의 2-피리딘카복시알데히드를 100 mL의 메탄올, 몇 방울의 포름산 및 9.23 g (93 mmols)의 시클로헥실아민과 함께 배치하고: 얻어진 혼합물을 교반 하에서, 실온에서 48 시간 동안 방치하였다. 이후, 무수 소듐 설페이트를 부가하고 전체를 교반 하에서, 실온에서 30 분 동안 방치하였다. 마지막으로, 전체를 여과하고, 메탄올을 증류에 의해 감압에서 제거하고 얻어진 황색 오일성 생성물을 실리카겔 상 크로마토그래피 칼럼 상 용리 [용리제: 비인 헵탄/에틸 아세테이트 혼합물 90/10 (v/v)]에 의해 정제하여, 식 (L3)를 가지는 15 g의 미세결정성 광-황색 생성물 (수율 = 83%)를 얻었다.

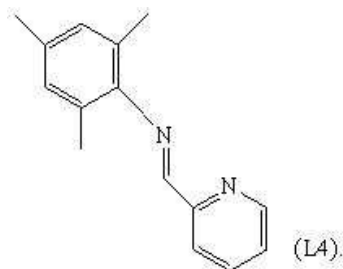
[0162] 원소 분석 [실험치 ( $C_{12}H_{16}N_2$ 에 대한 계산치)]: C: 76.27% (76.56%); H: 8.31% (8.57%); N: 14.78% (14.88%).

[0163] 분자량 (MW): 188.27.

[0164] FT-IR (nujol):  $1646\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$ ).

[0165] 실시예 4

[0166] 식 (L4)을 가지는 리간드의 합성



[0167]

[0168] 자기 교반기를 구비한 500 ml 반응기에, 9.96 g (93 mmols)의 2-피리딘카복시알데히드를 100 mL의 메탄올, 몇 방울의 포름산 및 12.6 g (93 mmols)의 2,4,6-트리메틸아닐린과 함께 배치하고: 얻어진 혼합물을 교반 하에서, 실온에서 48 시간 동안 방치하였다. 이후, 무수 소듐 설페이트를 부가하고 전체를 교반 하에서, 실온에서 30 분 동안 방치하였다. 마지막으로, 전체를 여과하고, 메탄올을 증류에 의해 감압에서 제거하고 얻어진 황색 오일성 생성물을 실리카겔 상 크로마토그래피 칼럼 상 용리 [용리제: 비인 헵탄/에틸 아세테이트 혼합물 90/10 (v/v)]에 의해 정제하고, 차가운 에틸 에테르로부터 결정화하여 식 (L4)를 가지는 17 g의 결정성 광-황색 생성물 (수율 = 81%)를 얻었다.

[0169] 원소 분석 [실험치 ( $C_{15}H_{16}N_2$ 에 대한 계산치)]: C: 80.27% (80.32%); H: 7.31% (7.19%); N: 12.68% (12.49%).

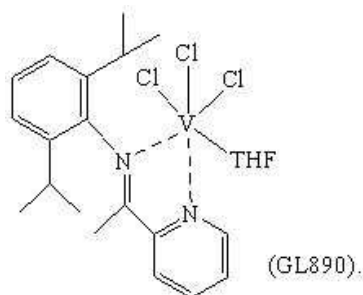
[0170] 분자량 (MW): 224.30.

[0171] FT-IR (nujol):  $1640\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=N}$ ).

[0172] 실시예 5



[0173] VC1<sub>3</sub>(L1)(THF) 복합체의 합성 [GL890 샘플]



[0174]

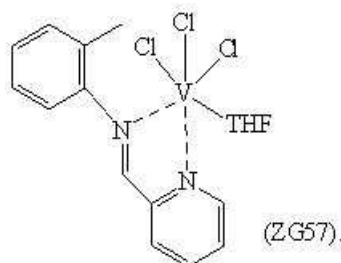
[0175] 바나듐(III) 클로라이드(트리스-테트라하이드로푸란)[VC1<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] (1.05g; 2.8 mmoles)를 톨루엔 (40 ml)과 함께 꼬리 달린 100 ml의 플라스크 내로 도입하였다. 이후, 실시예 1에서 기술된 바와 같이 얻어진, 톨루엔 (15 ml) 내 식 (L1) (0.790 g; 2.8 mmoles; 몰비 L1/V = 1)를 가지는 리간드의 용액을 부가하였다. 얻어진 혼합물을 교반 하에서, 실온에서, 48 시간 동안 유지하고, 이후 혼합물의 부피를 진공 하에서, 실온에서 증발에 의해 약 10 ml까지 감소시키고, 이후, 펜탄을 부가하였다 (50 ml). 오렌지색/갈색 고체 침전물을 형성하고, 이를 여과에 의해 회수하고, 펜탄 (2 x 5 ml)로 세척하고 진공 하에서 실온에서 건조시켜, VC1<sub>3</sub>(L1)(THF) 복합체에 상응하는 1.197 g (수율 = 83.9%)의 오렌지색/갈색 고체 생성물을 얻었다.

[0176] 원소 분석 [실험치 (C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OV에 대한 계산치)]: C: 54.3% (54.19%); H: 6.1% (6.33%); Cl: 21.0% (20.86%); N: 5.4% (5.49%); V: 10.2% (9.99%).

[0177] 분자량 (MW): 509.81.

[0178] 실시예 6

[0179] VC1<sub>3</sub>(L2)(THF) 복합체의 합성 [ZG57 샘플]



[0180]

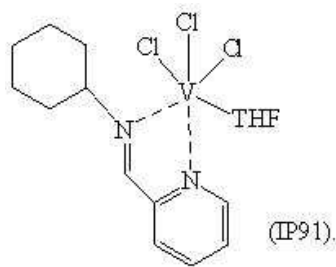
[0181] 바나듐(III) 클로라이드(트리스-테트라하이드로푸란) [VC1<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] (0.583 g; 1.55 mmoles)를 톨루엔 (20 ml)과 함께 꼬리 달린 100 ml의 플라스크 내로 도입하였다. 이후, 실시예 2에서 기술된 바와 같이 얻어진, 톨루엔 (10 ml) 내 식 (L2)를 가지는 리간드의 용액 (0.304 g; 1.55 mmoles; 몰비 L2/V = 1)를 부가하였다. 얻어진 혼합물을 교반 하에서, 실온에서, 48 시간 동안 유지하고, 이후 혼합물의 부피를 진공 하에서, 실온에서 증발에 의해 약 10 ml까지 감소시키고, 이후, 펜탄을 부가하였다 (50 ml). 오렌지색 고체 침전물을 형성하고 이를 여과에 의해 회수하고, 펜탄 (2 x 5 ml)으로 세척하고 진공 하에서 실온에서 건조시켜, VC1<sub>3</sub>(L2)(THF) 복합체에 상응하는 0.430 g (수율 = 65%)의 오렌지색 고체 생성물을 얻었다.

[0182] 원소 분석 [실험치 (C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OV에 대한 계산치)]: C: 47.8% (47.97%); H: 4.8% (4.74%); Cl: 25.2% (24.99%); N: 6.8% (6.58%); V: 12.2% (11.97%).

[0183] 분자량 (MW): 425.65.

[0184] 실시예 7

[0185]  $\text{VCl}_3(\text{L3})(\text{THF})$  복합체의 합성 [IP91 샘플]



[0186]

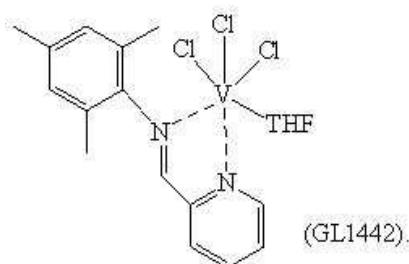
[0187] 바나듐(III) 클로라이드(트리스-테트라하이드로푸란) [ $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ ] (0.498 g; 1.33 mmol)를 톨루엔 (16 ml)과 함께 꼬리 달린 100 ml의 플라스크 내로 도입하였다. 이후, 실시예 3에서 기술된 바와 같이 얻어진, 톨루엔 (6 ml) 내 식 (L3)를 가지는 리간드의 용액 (0.250 g; 1.33 mmol; 몰비 L3/V = 1)를 추가하였다. 얻어진 혼합물을 교반 하에서, 실온에서, 48 시간 동안 유지하고, 이후 혼합물의 부피를 진공 하에서, 실온에서 증발에 의해 약 10 ml까지 감소시키고, 이후, 펜탄을 추가하였다 (50 ml). 오렌지색 고체 침전물을 형성하고, 이를 여과에 의해 회수하고, 펜탄 (2 x 5 ml)으로 세척하고 진공 하에서 실온에서 건조시켜,  $\text{VCl}_3(\text{L3})(\text{THF})$  복합체에 상응하는 0.361 g (수율 = 65%)의 오렌지색 고체 생성물을 얻었다.

[0188] 원소 분석 [실험치 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$ 에 대한 계산치)]: C: 46.3% (46.01%); H: 5.8% (5.79%); Cl: 25.6% (25.46%); N: 6.6% (6.71%); V: 12.4% (12.20%).

[0189] 분자량 (MW): 417.68.

[0190] 실시예 8

[0191]  $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{THF})$  복합체의 합성 [GL1442 샘플]



[0192]

[0193] 바나듐(III) 클로라이드(트리스-테트라하이드로푸란) [ $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ ] (0.951 g; 2.54 mmol)를 톨루엔 (25 ml)과 함께 꼬리 달린 100 ml의 플라스크 내로 도입하였다. 이후, 실시예 4에서 기술된 바와 같이 얻어진, 톨루엔 (10 ml) 내 식 (L4)를 가지는 리간드의 용액 (0.560 g; 2.54 mmol; 몰비 L4/V = 1)를 추가하였다. 얻어진 혼합물을 교반 하에서, 실온에서, 48 시간 동안 유지하고, 이후 혼합물의 부피를 진공 하에서, 실온에서 증발에 의해 약 10 ml까지 감소시키고, 이후, 펜탄을 추가하였다 (60 ml). 오렌지색 고체 침전물을 형성하고, 이를 여과에 의해 회수하고, 펜탄 (2 x 5 ml)으로 세척하고 진공 하에서 실온에서 건조시켜,  $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{THF})$  복합체에 상응하는 0.820 g (수율 = 71.2%)의 오렌지색 고체 생성물을 얻었다.

[0194] 원소 분석 [실험치 ( $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OV}$ 에 대한 계산치)]: C: 50.4% (50.30%); H: 5.5% (5.33%); Cl: 23.6% (23.44%); N: 6.0% (6.17%); V: 11.4% (12.23%).

[0195] 분자량 (MW): 453.71.

[0196] 도 1에서 얻어진 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼 (고체 상태, UATR) (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0197] 실시예 9 (GL881)

[0198] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 ( $-20^\circ\text{C}$ ). 이후, 7.15 mL의 톨루엔을 추가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를  $20^\circ\text{C}$ 로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO)

(6.3 ml;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 5에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL890) (2 mg/ml와 같은 농도에서의 2.55 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 5.1 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 1.256 g의 폴리부타디엔 (cis-1,4 단위의 함량은 72%와 같음)를 얻었다 (89.7%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.

[0199] 도 2에서 얻어진 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0200] 실시예 10 (GL884)

[0201] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 (-20℃). 이후, 7.15 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 건조-메틸알루미늄옥산 (MAO-건조) (6.3 ml;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 5에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL890) (2 mg/ml와 같은 농도에서의 2.55 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 5.1 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 5 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.477 g의 폴리부타디엔 (cis-1,4 단위의 함량은 83%와 같음)를 얻었다 (34.1%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.

[0202] 도 3에서 얻어진 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0203] 도 4에서 얻어진 폴리부타디엔의 곡선 GPC ("겔 투과 크로마토그래피")가 보고되어 있다.

[0204] 실시예 11 (GL883)

[0205] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 (-20℃). 이후, 7.25 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 30 중량%에서 시클로헥산 용액 내 테트라-이소-부틸알루미늄옥산 (TIBAO) (6.21 ml;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 2.98 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 5에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL890) (2 mg/ml와 같은 농도에서의 2.55 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 5.1 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.477 g의 폴리부타디엔 (cis-1,4 단위의 함량은 70%와 같음)를 얻었다 (64.5%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.

[0206] 실시예 12 (GL892)

[0207] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 (-20℃). 이후, 7.15 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 개질된 메틸알루미늄옥산 (MAO-개질된) (6.3 ml;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 5에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL890) (2 mg/ml와 같은 농도에서의 2.2 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 5.1 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 30 분 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.825 g의 폴리부타디엔 (cis-1,4 단위의 함량은 82%와 같음)를 얻었다 (58.9%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.

[0208] 도 5에서 얻어진 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0209] 실시예 13 (ZG58)

- [0210] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 (-20℃). 이후, 7.55 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) (6.3 mL;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 6에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L}_2)(\text{THF})$  복합체 (샘플 ZG57) (2 mg/mL와 같은 농도에서의 2.15 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.3 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 혼합 구조를 가지는 0.372 g의 폴리부타디엔 (26.6%와 같은 전환율)을 얻었다: 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.
- [0211] 도 6에서 얻어진 폴리부타디엔의  $^1\text{H-NMR}$  (위) 및  $^{13}\text{C-NMR}$  (아래) 분광이 보고되어 있다.
- [0212] 실시예 14 (ZG59)
- [0213] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 (-20℃). 이후, 7.55 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 건조-메틸알루미늄옥산 (MAO-건조) (6.3 mL;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 6에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L}_2)(\text{THF})$  복합체 (샘플 ZG57) (2 mg/mL와 같은 농도에서의 2.15 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.3 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 3 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 혼합 구조를 가지는 1.06 g의 폴리부타디엔을 얻었다 (75.7%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.
- [0214] 도 7에서 얻어진 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.
- [0215] 도 8에서 얻어진 폴리부타디엔의  $^1\text{H-NMR}$  (위) 및  $^{13}\text{C-NMR}$  (아래) 분광이 보고되어 있다.
- [0216] 실시예 15 (IP96)
- [0217] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 (-20℃). 이후, 7.6 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) (6.3 mL;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 7에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L}_3)(\text{THF})$  복합체 (샘플 IP91) (2 mg/mL와 같은 농도에서의 2.1 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.2 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 혼합 구조를 가지는 0.527 g의 폴리부타디엔을 얻었다 (37.6%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.
- [0218] 도 9에서 얻어진 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.
- [0219] 실시예 16 (IP97)
- [0220] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 (-20℃). 이후, 7.6 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 건조-메틸알루미늄옥산 (MAO-건조) (6.3 mL;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 7에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L}_3)(\text{THF})$  복합체 (샘플 IP91) (2 mg/mL와 같은 농도에서의 2.1 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.2 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 혼합 구조를 가지는 0.743 g의 폴리부타디엔을 얻었다 (53.1%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.

어 있다.

[0221] 도 10에서 얻어진 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0222] 도 11에서 얻어진 폴리부타디엔의  $^1\text{H}$ -NMR (위) 및  $^{13}\text{C}$ -NMR (아래) 분광이 보고되어 있다.

[0223] 실시예 17 (IP92)

[0224] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 ( $-20^\circ\text{C}$ ). 이후, 7.45 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를  $20^\circ\text{C}$ 로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) ( $6.3\text{ mL}$ ;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 8에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL1442) ( $2\text{ mg/mL}$ 와 같은 농도에서의  $2.25\text{ mL}$ 의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.5 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서,  $20^\circ\text{C}$ 에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox $\text{®}$  1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 혼합 구조를 가지는 0.756 g의 폴리부타디엔을 얻었다 (54.0%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.

[0225] 도 12에서 얻어진 폴리부타디엔의  $^1\text{H}$ -NMR (위) 및  $^{13}\text{C}$ -NMR (아래) 분광이 보고되어 있다.

[0226] 실시예 18 (IP93)

[0227] 2 mL의 약 1.4 g과 같은 1,3-부타디엔을 25 mL 시험 튜브 내에서 냉축합시켰다 ( $-20^\circ\text{C}$ ). 이후, 7.45 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를  $20^\circ\text{C}$ 로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) ( $6.3\text{ mL}$ ;  $1.0 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 8에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL1442) ( $2\text{ mg/mL}$ 와 같은 농도에서의  $2.25\text{ mL}$ 의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.5 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서,  $20^\circ\text{C}$ 에서, 5 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox $\text{®}$  1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 혼합 구조를 가지는 1.14 g의 폴리부타디엔을 얻었다 (81.4%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리부타디엔의 추가 특성은 표 1에서 보고되어 있다.

[0228] 도 13에서 얻어진 폴리부타디엔의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0229] 실시예 19 (GR001)

[0230] 약 1.36 g과 같은 2 mL의 이소프렌을 25 mL 시험 튜브 내에 도입하였다. 이후, 7.15 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를  $20^\circ\text{C}$ 로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) ( $6.3\text{ mL}$ ;  $1 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 5에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL890) ( $2\text{ mg/mL}$ 와 같은 농도에서의  $2.55\text{ mL}$ 의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 5.1 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를, 자기 교반 하에서,  $20^\circ\text{C}$ 에서, 12 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox $\text{®}$  1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.985 g의 폴리이소프렌 (cis-1,4 단위의 함량은 79.6%와 같음)를 얻었다 (72.4%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리이소프렌의 추가 특성은 표 2에서 보고되어 있다.

[0231] 실시예 20 (GR002)

[0232] 약 1.36 g과 같은 2 mL의 이소프렌을 25 mL 시험 튜브 내에 도입하였다. 이후, 7.15 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를  $20^\circ\text{C}$ 로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 건조-메틸알루미늄옥산 (MAO-건조) ( $6.3\text{ mL}$ ;  $1 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 5에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L1})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL890) ( $2\text{ mg/mL}$ 와 같은 농도에서의  $2.55\text{ mL}$ 의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 5.1 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서,  $20^\circ\text{C}$ 에서, 2 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL



의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 1.098 g의 폴리이소프렌 (cis-1,4 단위의 함량은 83.8%와 같음)를 얻었다 (80.7%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리이소프렌의 추가 특성은 표 2에서 보고되어 있다.

[0233] 실시예 21 (ZG60)

약 1.36 g과 같은 2 mL의 이소프렌을 25 mL 시험 튜브 내에 도입하였다. 이후, 7.55 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20°C로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) (6.3 mL;  $1 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 6에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L2})(\text{THF})$  복합체 (샘플 ZG57) (2 mg/mL와 같은 농도에서의 2.15 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.3 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20°C에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.450 g의 폴리이소프렌 (cis-1,4 단위의 함량은 69.1%와 같음)를 얻었다 (33.1%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리이소프렌의 추가 특성은 표 2에서 보고되어 있다.

[0235] 도 14에서 얻어진 폴리이소프렌의  $^1\text{H}$ -NMR (위) 및  $^{13}\text{C}$ -NMR (아래) 분광이 보고되어 있다.

[0236] 실시예 22 (ZG61)

약 1.36 g과 같은 2 mL의 이소프렌을 25 mL 시험 튜브 내에 도입하였다. 이후, 7.55 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20°C로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) (6.3 mL;  $1 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 6에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L2})(\text{THF})$  복합체 (샘플 ZG57) (2 mg/mL와 같은 농도에서의 2.15 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.3 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20°C에서, 3 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.821 g의 폴리이소프렌 (1,4-cis 단위의 함량은 71.3%와 같음)를 얻었다 (60.4%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리이소프렌의 추가 특성은 표 2에서 보고되어 있다.

[0238] 도 15에서의 FT-IR 스펙트럼 얻어진 폴리이소프렌 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0239] 도 16에서 얻어진 폴리이소프렌의  $^1\text{H}$ -NMR (위) 및  $^{13}\text{C}$ -NMR (아래) 분광이 보고되어 있다.

[0240] 도 17에서 얻어진 폴리이소프렌의 GPC 커브 ("겔 투과 크로마토그래피")가 보고되어 있다.

[0241] 실시예 23 (IP98)

약 1.36 g과 같은 2 mL의 이소프렌을 25 mL 시험 튜브 내에 도입하였다. 이후, 7.6 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20°C로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) (6.3 mL;  $1 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 7에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L3})$  복합체 (샘플 IP91) (2 mg/mL와 같은 농도에서의 2.1 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.2 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20°C에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.198 g의 폴리이소프렌 (cis-1,4 단위의 함량은 68.5%와 같음)를 얻었다 (14.6%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리이소프렌의 추가 특성은 표 2에서 보고되어 있다.

[0243] 실시예 24 (IP99)

약 1.36 g과 같은 2 mL의 이소프렌을 25 mL 시험 튜브 내에 도입하였다. 이후, 7.6 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20°C로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 건조-메틸알루미늄옥산 (MAO-건조) (6.3 mL;

$1 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 7에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L3})(\text{THF})$  복합체 (샘플 IP91) (2 mg/ml와 같은 농도에서의 2.1 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.2 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를, 자기 교반 하에서, 20℃에서, 6 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.413 g의 폴리이소프렌을 얻었다 (cis-1,4 단위의 함량은 70.9%와 같음) (30.4%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리이소프렌의 추가 특성은 표 2에서 보고되어 있다.

[0245] 도 18에서 얻어진 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0246] 실시예 25 (IP94)

[0247] 약 1.36 g과 같은 2 mL의 이소프렌을 25 ml 시험 튜브 내에 도입하였다. 이후, 7.45 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) (6.3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 8에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL1442) (2 mg/ml와 같은 농도에서의 2.25 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.5 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 24 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 1.008 g의 폴리이소프렌 (cis-1,4 단위의 함량은 70.1%와 같음)를 얻었다 (74.1%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리이소프렌의 추가 특성은 표 2에서 보고되어 있다.

[0248] 실시예 26 (IP95)

[0249] 약 1.36 g과 같은 2 mL의 이소프렌을 25 ml 시험 튜브 내에 도입하였다. 이후, 7.45 mL의 톨루엔을 부가하고 그렇게 얻어진 용액의 온도를 20℃로 만들었다. 이후, 톨루엔 용액 내 메틸알루미늄옥산 (MAO) (6.3 ml;  $1 \times 10^{-2}$  moles, 약 0.58 g와 같음)를 부가하고, 이후, 실시예 8에서 기술된 바와 같이 얻어진  $\text{VCl}_3(\text{L4})(\text{THF})$  복합체 (샘플 GL1442) (2 mg/ml와 같은 농도에서의 2.25 mL의 톨루엔 현탁액;  $1 \times 10^{-5}$  moles, 약 4.5 mg와 같음)를 부가하였다. 전체를 자기 교반 하에서, 20℃에서, 5 시간 동안 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 함유하는 2 mL의 메탄올의 부가에 의해 중합을 중단하였다. 얻어진 중합체를 이후 4%의 Irganox<sup>®</sup> 1076 (Ciba) 항산화제를 함유하는 40 mL의 메탄올 용액의 부가에 의해 응고시켜 주로 cis-1,4 구조를 가지는 0.401 g의 폴리이소프렌 (cis-1,4 단위의 함량은 71.3%와 같음)를 얻었다 (29.5%와 같은 전환율): 상기 공정 및 얻어진 폴리이소프렌의 추가 특성은 표 2에서 보고되어 있다.

[0250] 도 19에서 얻어진 폴리이소프렌의 FT-IR 스펙트럼 (흡광도; 파수)이 보고되어 있다.

[0251] 도 20에서 얻어진 폴리이소프렌의  $^1\text{H}$ -NMR (위) 및  $^{13}\text{C}$ -NMR (아래) 분광이 보고되어 있다.

표 1

바나듐 피리딘-이민 복합체를 포함하는 촉매 시스템을 사용한 1,3-부타디엔의 중합

실시예	시간 (시간)	전환 (%)	cis-1,4 (%)	trans-1,4 (%)	1,2 (%)	M <sub>w</sub> (gxmol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
9	24	89.7	72.0	0	28.0	157500	2.4
10	5	34.1	83.0	0	17.0	227000	2.2
11	24	64.5	70.0	0	30.0	163800	2.5
12	0.5	58.9	82.0	0	18.0	39000	2.0
13	24	26.6	24.8	11.6	63.6	60900	3.1
14	3	75.7	14.7	29.5	55.8	80100	2.6
15	24	37.6	26.7	18.8	54.5	38300	3.5
16	24	53.1	7.6	42.7	49.7	57700	2.9
17	24	54.0	25.7	14.5	59.8	49700	3.2
18	5	81.4	12.6	34.8	52.6	68000	2.6

[0252]

표 2

옥소-질소 바나듐 복합체를 포함하는 촉매 시스템을 사용한  
이소프렌의 중합

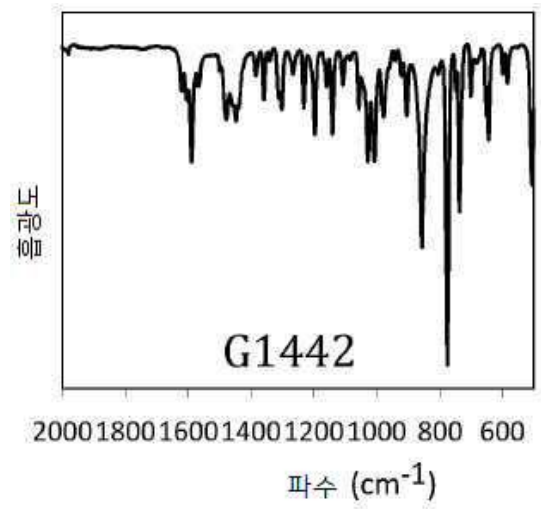
실시예	시간 (시간)	전환 (%)	cis-1,4 (%)	trans-1,4 (%)	3,4 (%)	M <sub>w</sub> (gxmol <sup>-1</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
19	12	72.4	79.6	0	20.4	46500	2.6
20	2	80.7	83.8	0	16.2	55000	2.2
21	24	33.1	69.1	0	30.9	32700	2.7
22	3	60.4	71.3	0	28.7	41000	2.3
23	24	14.6	68.5	0	31.5	20600	3.8
24	6	30.4	70.9	0	29.1	22400	3.5
25	24	74.1	70.1	0	29.9	19400	3.2
26	5	29.5	71.3	0	28.7	20100	3.0

[0253]

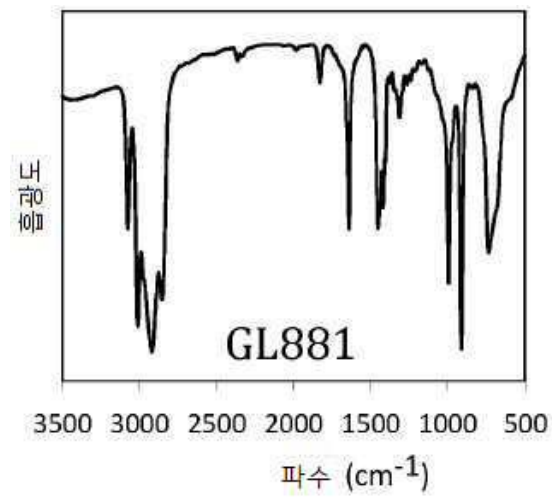


도면

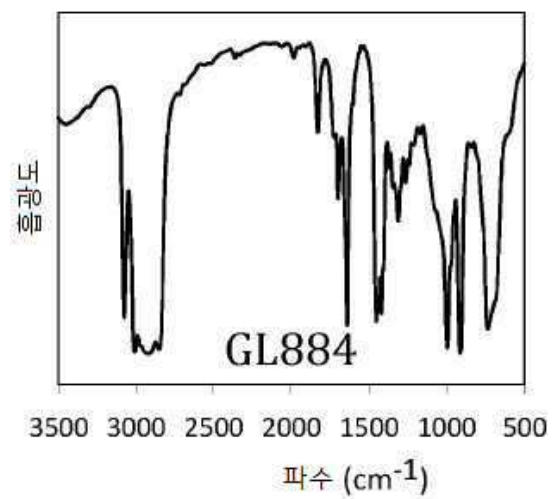
도면1



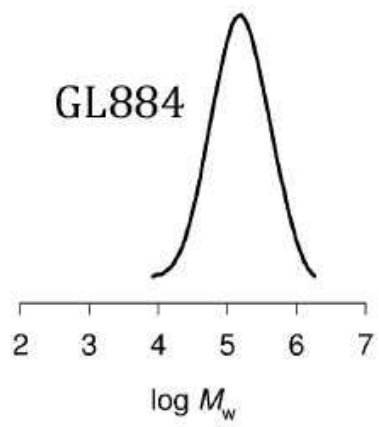
도면2



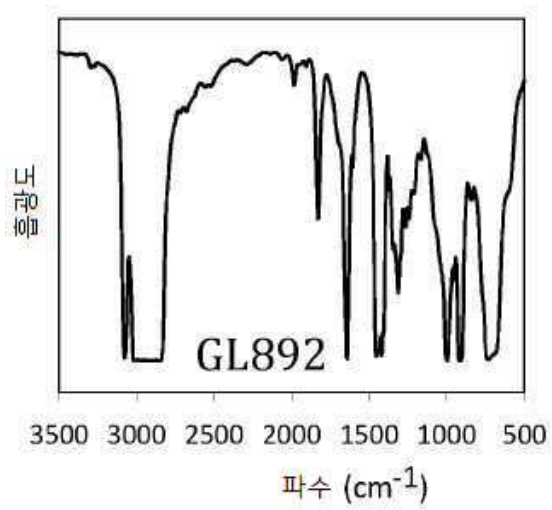
도면3



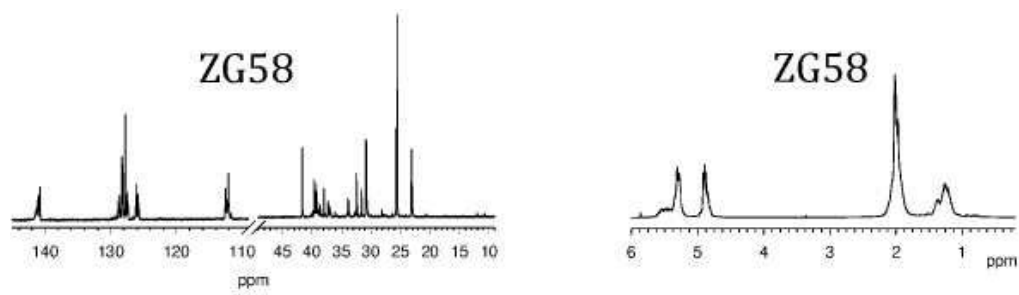
도면4



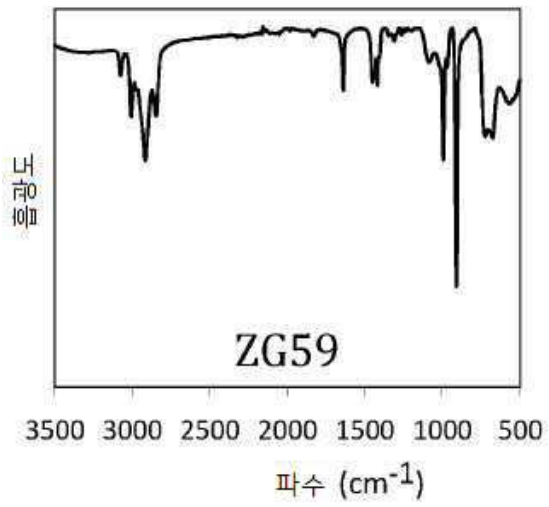
도면5



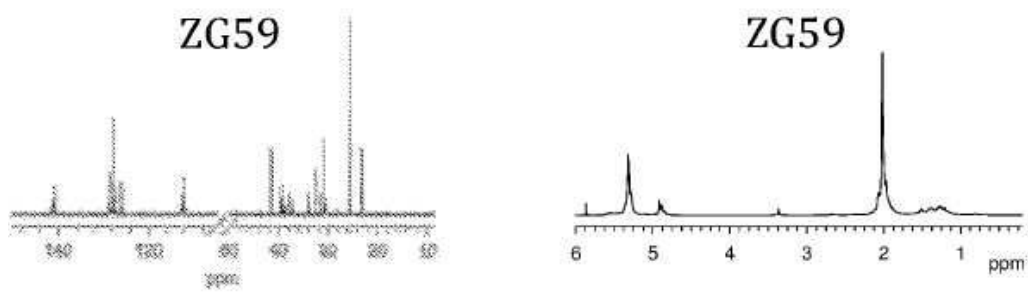
도면6



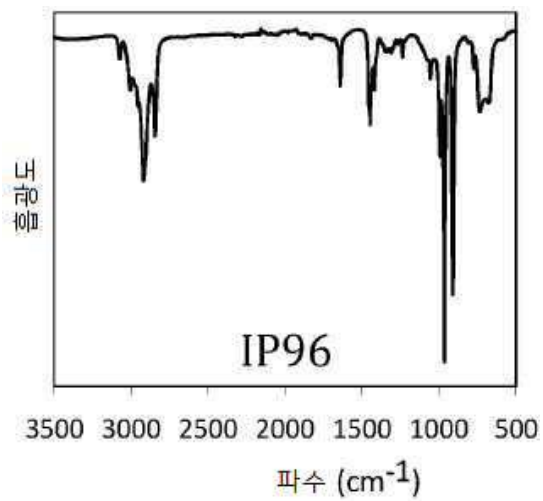
도면7



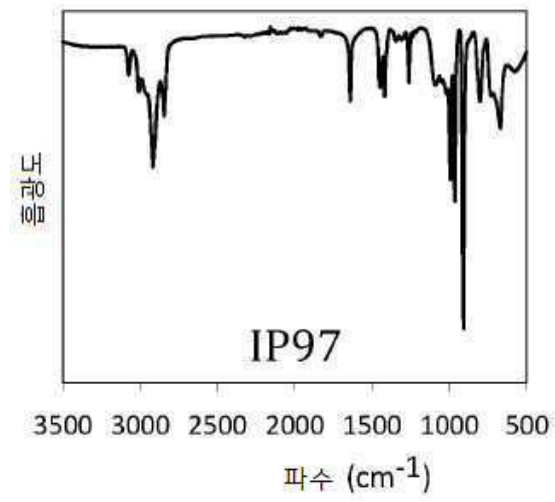
도면8



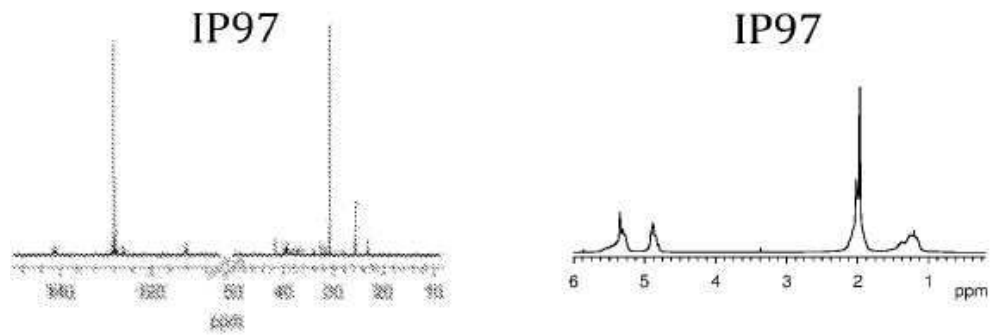
도면9



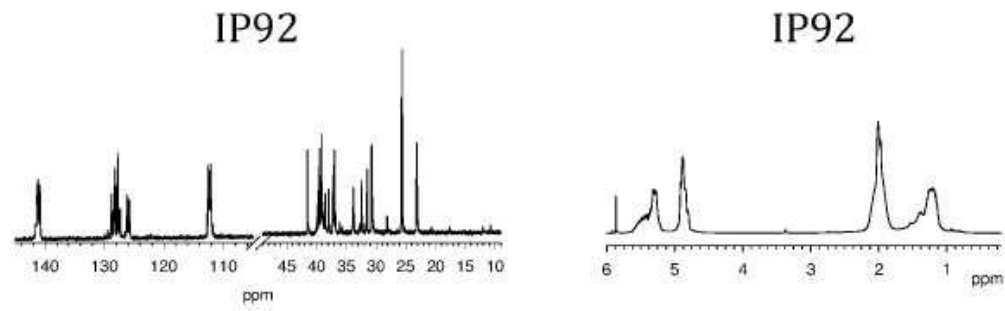
도면10



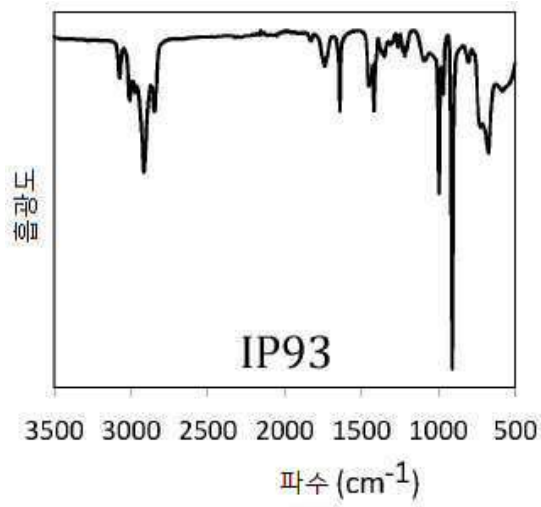
도면11



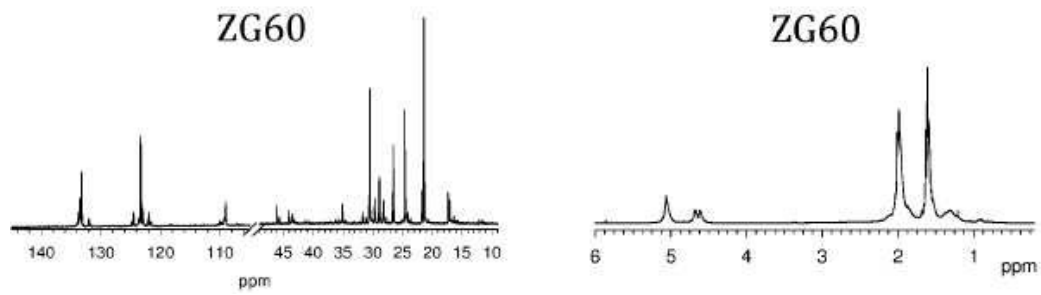
도면12



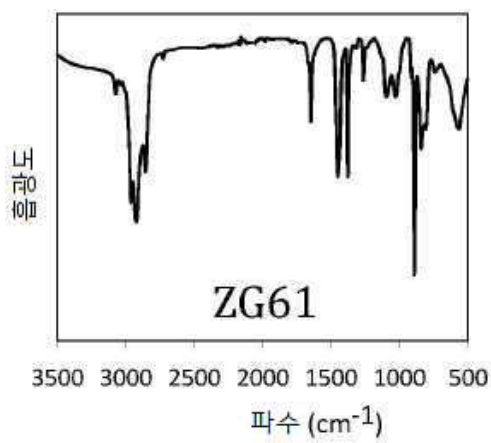
도면13



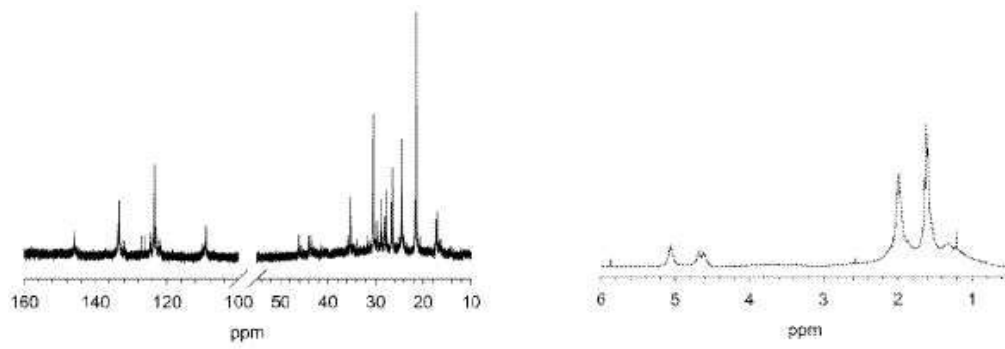
도면14



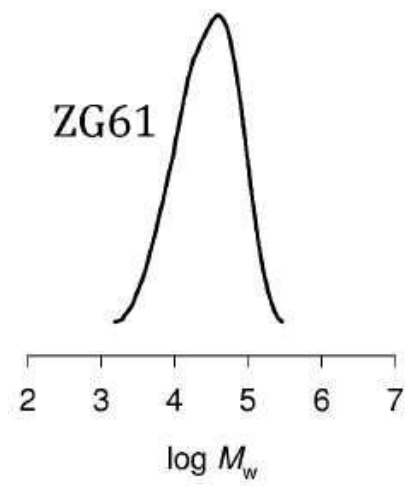
도면15



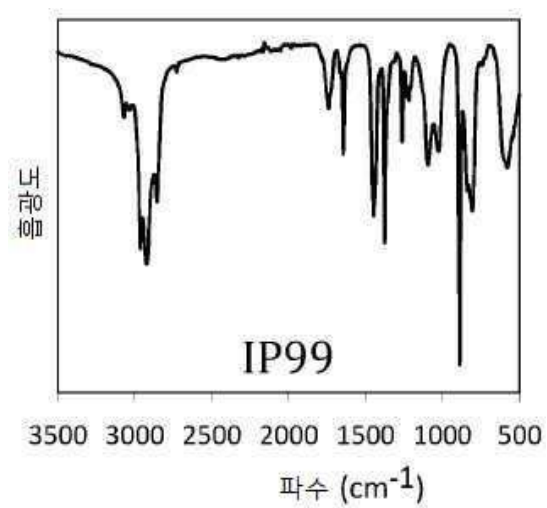
도면16



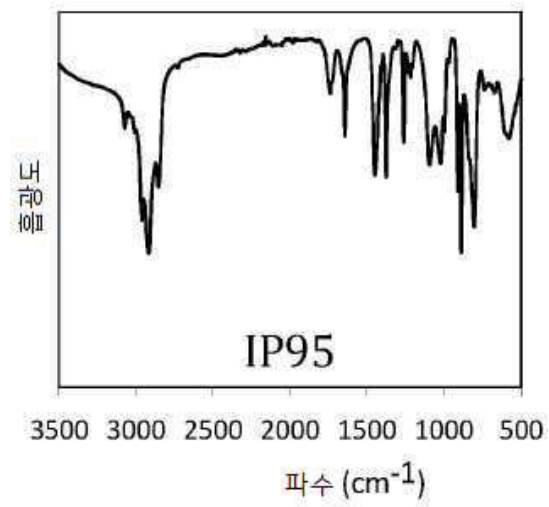
도면17



도면18



도면19



도면20

