



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월25일
(11) 등록번호 10-1075811
(24) 등록일자 2011년10월17일

(51) Int. Cl.

C08F 136/06 (2006.01) C08F 110/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7008848

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년11월17일

심사청구일자 2008년11월14일

(85) 번역문제출일자 2005년05월17일

(65) 공개번호 10-2005-0085020

(43) 공개일자 2005년08월29일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/012845

(87) 국제공개번호 WO 2004/046213

국제공개일자 2004년06월03일

(30) 우선권주장

0214482 2002년11월18일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

US06350833 B1

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자

미쉐린 러쉐르슈 에 테크니크 에스.에이.

스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브
하일르 10

소시에테 드 테크놀로지 미쉐린

프랑스공화국 63000 클레르몽-페랑 뒤 브레쉴 23

(72) 발명자

바르보탱 파니

프랑스 에프-63100 클레르몽-페랑 불바르 아리스
티드-브리앙 56

라시가드, 장-필립

프랑스 에프-63100 클레르몽-페랑 아비뉴 듀 뤼이
드 돔 비스 12

(74) 대리인

장훈

심사관 : 주영식

(54) 탄소원자를 4개 갖는 모노올레핀(들)의 존재하에서의부타디엔 단독중합체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 1,3-부타디엔과 탄소원자를 4개 갖는 하나 이상의 모노올레핀(들)의 존재하에 촉매 시스템을 반응시키는 단계를 포함하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은, 상기 촉매 시스템이 적어도

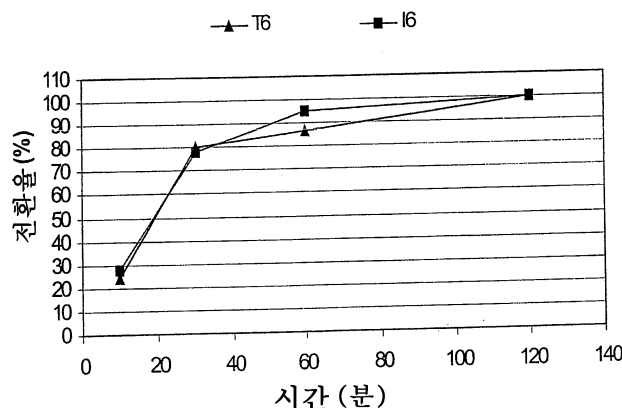
- 공액 디엔 단량체,

- 하나 이상의 불활성 포화 지방족 또는 지환족 탄화수소 용매에 현탁되어 있는, 하나 이상의 희토류 금속의 유기 인산염,

- R이 알킬 그룹인 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 알킬알루미늄으로 이루어진 알킬화제 및

- 알킬알루미늄 할라이드를 포함하는 할로겐 공여체를 기본으로 함을 특징으로 한다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

1,3-부타디엔과 탄소원자를 4개 갖는 하나 이상의 모노올레핀의 존재하에 촉매 시스템을 반응시킴을 포함하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법으로서,

상기 촉매 시스템이 적어도

- 공액 디엔 단량체,
- 하나 이상의 불활성 포화 지방족 또는 지환족 탄화수소 용매 중의 현탁액으로 존재하는, 하나 이상의 희토류 금속의 유기 인산염,
- R이 알킬 그룹인 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 알킬화제 및
- 알킬알루미늄 할라이드를 포함하는 할로젠 공여체를 기본으로 하고,

상기 희토류 금속의 유기 인산염에 대한 상기 알킬화제의 몰 비가 1 내지 15임을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1,3-부타디엔에 대한 상기 모노올레핀의 질량비가 0.5 이상임을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 모노올레핀이 1-부텐, 2-부텐 또는 이들 모두를 포함함을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 모노올레핀이 이소부텐을 포함함을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매 시스템을 증기 분해된 C4 나프타 분획물의 존재하에서 반응시킴을 포함함을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 C4 나프타 분획물이 1,3-부타디엔을 20 내지 50%의 질량 분율로 포함하고 모노올레핀을 70 내지 40%의 질량 분율로 포함함을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 촉매 시스템에서 상기 희토류 금속의 유기 인산염이 희토류 트리사[비스(2-에틸헥실)포스페이트]임을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 촉매 시스템에서 상기 회토류 금속의 유기 인산염에 대한 상기 할로젠 공여체의 몰 비가 2.0 내지 3.5의 범위임을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 촉매 시스템에서 상기 회토류 금속의 유기 인산염에 대한 상기 공액 디엔 단량체의 몰 비가 15 내지 70의 범위임을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

제1항에 있어서, 1,3-부타디엔 단독중합체가 근적외선 분석법에 따라 측정된 시스-1,4 결합 함량이 95.0%를 초과함을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 1,3-부타디엔 단독중합체가 25℃에서 톨루엔 중 0.1g/dl의 농도에서 측정된 고유 점도가 2dl/g을 초과하고, 크기 배제 크로마토그래피법으로 측정된 다분산 지수가 2.5 미만임을 특징으로 하는, 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 예를 들면, 증기 분해된 C4 나프타 분획물로부터, 탄소원자를 4개 갖는 하나 이상의 모노올레핀(들)의 존재하에 1,3-부타디엔 단독중합체를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 단독중합체는 타이어 트레드용으로 적합한 미시구조적 특성과 거시구조적 특성을 나타낸다.

[0002]

배경기술

[0003] 증기 분해된 C4 나프타 분획물은 필수적으로 1,3-부타디엔을 전형적으로 20 내지 50%의 질량 분율로 함유하고, 1-부텐, 2-부텐 및 이소부텐을 포함한 모노올레핀을 70 내지 40%의 질량 분율로 함유한다.

[0004] 나프타 증기 분해를 "약한 정도"로 하느냐(즉, 800℃ 미만의 온도에서 1초의 체류 시간으로 수행) 아니면 "강한 정도"로 하느냐(즉, 거의 900℃의 온도에서 0.5초의 체류 시간으로 수행)에 따라서, 모노올레핀의 질량 분율에 비례하여, 1,3-부타디엔의 질량 분율이 각각 더 낮거나 더 높은 C4 분획물이 얻어진다.

[0005] 증기 분해된 C4 나프타 분획물을 출발 물질로 하여 높은 활성으로 1,3-부타디엔을 선택적으로 중합하기 위한 목적으로, 상기 분획물 중의 1,3-부타디엔의 함량을 높이도록 농축하여 1,3-부타디엔을 농축된 분획물 중에 100%에 가까운 질량 분율로 존재하도록 한다. 사실상, 상기한 모노올레핀은 1,3-부타디엔 중합 반응의 수율을 감소시키는 것으로 밝혀졌다.

[0006] 이와 같은 C4 분획물의 농축은 복잡한 분리 공정의 수행을 필요로 하고, 그 결과 1,3-부타디엔을 단독중합시키기 위한 공정 비용이 상대적으로 높아진다는 단점이 있다.

- [0007] 이 때문에, 농축되지 않은, 즉 1,3-부타디엔의 질량 분율이 50% 이하인 C4 분획물로부터 1,3-부타디엔을 선택적으로 중합하는 방법이 이제까지 시도되어 왔다.
- [0008] 미국 특허 제3,066,128호에는 코발트 또는 니켈 할라이드 기재의 촉매 시스템과, 예를 들면, 알킬알루미늄 또는 알킬알루미늄 클로라이드로 이루어진 활성화제를 사용하여, 증기 분해된 C4 나프타 분획물을 출발 물질로 하여 부타디엔을 선택적으로 중합하는 방법이 제공되어 있다.
- [0009] 프랑스 특허 제2,496,673호에는 리튬화된 개시제 기재의 촉매 시스템을 사용하여, 증기 분해된 C4 나프타 분획물을 출발 물질로 하여 부타디엔을 선택적으로 중합하는 또 다른 방법이 제공되어 있다.
- [0010] 이들 선택적 중합 방법의 주요한 단점은 상기 촉매 시스템이 생성한 모노올레핀의 존재하에서 중합 수율이 감소한다는 점이다.
- [0011] 본 발명의 목적은 이러한 단점을 극복하기 위한 것으로, 본 출원인들은,
- [0012] 적어도
- [0013] - 공액 디엔 단량체,
- [0014] - 촉매 시스템 내에 포함되는 하나 이상의 불활성 포화 지방족 또는 지환족 탄화수소 용매 중의 현탁액에 존재하는, 하나 이상의 희토류 금속(멘델레예프 주기율표에서 원자 번호 57 내지 71의 금속)의 유기 인산염,
- [0015] - R이 알킬 그룹인 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 알킬알루미늄으로 이루어진 알킬화제 및
- [0016] - 알킬알루미늄 할라이드를 포함하는 할로젠 공여체를 기본으로 하는 촉매 시스템을 사용하여 탄소원자를 4개 갖는 하나 이상의 모노올레핀(들)의 존재하에 1,3-부타디엔을 선택적으로 중합하는 경우, 촉매 활성이 상기 동일한 촉매 시스템을 사용하여 모노올레핀의 부재하에 1,3-부타디엔을 단독중합할 때 수득되는 활성과 동일하게 높고, 상기 촉매 시스템을 사용하여 모노올레핀의 부재하에 수득한 폴리부타디엔이 나타내는 특성과 매우 근사한 미시구조적 특성과 거시구조적 특성을 나타내는 폴리부타디엔을 수득할 수 있다는 놀라운 사실을 발견하고 상기 목적을 달성하였다.
- [0017] 상기 중합은 바람직하게는 25℃ 내지 100℃의 온도에서 수행한다.
- [0018] 본 발명에 따르는 중합 방법에 의해, 근적외선 분석법("NIR" 방법, 부록 1 참조)으로 측정된 시스-1,4 결합 함량이 95.0%를 초과하고, 25℃에서 톨루엔 중 0.1g/dl의 농도에서 측정된 고유 점도(측정 방법은 부록 3 참조)가, 예를 들면, 2dl/g을 초과, 더욱 유리하게는 3dl/g을 초과하는 폴리부타디엔을 높은 활성으로 수득할 수 있다는 사실에 주목한다.
- [0019] 유리하게는, 상기 근적외선 분석법으로 측정된 시스-1,4 결합 함량이 97.0%를 초과할 수 있는 폴리부타디엔을 개선된 촉매 활성으로 수득하기 위해서는 상기 촉매 시스템에서 상기 희토류 금속의 유기 인산염에 대한 상기 알킬화제의 몰 비는 1 내지 15의 값을 갖는다. 더욱 유리하게, 상기 몰 비는 1 내지 10, 특히 1 내지 5의 값을 갖는다.
- [0020] 일반적으로, 본 발명에 따르는 촉매 시스템을 사용하면, 상기 모노올레핀(들)의 존재하에 크기 배제 크로마토그래피법(부록 2 참조)으로 측정된 다분산 지수(Ip)가 2.5 미만, 특히 2 미만인 폴리부타디엔을 수득할 수 있음에도 주목한다.
- [0021] 본 발명에 따르는 방법으로 수득한 폴리부타디엔은 고유 점도가 2dl/g을 초과하고 Ip 지수가 2 미만인 특성들을 조합하여 타이어 트레드에 사용하기에 특히 적합하다.
- [0022] 유리하게는, 상기 1,3-부타디엔에 대한 상기 모노올레핀(들)의 질량비는 0.5 이상이다. 더욱 유리하게는, 이러한 질량비는 1 이상이며, 특히 유리하게는 상기 질량비는 1.5 이상이다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 특성에 따르면, 상기 모노올레핀(들)은 1-부텐 및/또는 2-부텐 및/또는 이소부텐을 포함한다.
- [0024] 본 발명의 양태의 유리한 예에 따르면, 본 발명에 따르는 1,3-부타디엔 단독중합체의 제조방법은, 1,3-부타디엔을 20 내지 50%의 질량 분율로 함유하고, 특히 1-부텐 및 2-부텐을 포함하는 모노올레핀을 70 내지 40%의 질량 분율로 함유하는 증기 분해된 C4 나프타 분획물의 존재하에 상기 촉매 시스템을 반응시킴을 포함한다.
- [0025] 바람직하게는, 상기 촉매 시스템에서 상기 희토류 금속의 유기 인산염은 희토류 트리비스(2-에틸헥실)포스페

이트]이고, 더욱 바람직하게는 상기 회토류 금속의 유기 인산염은 네오디뮴 트리스[비스(2-에틸헥실)포스페이트]이다.

- [0026] 이러한 촉매 시스템은 바람직하게는 회토류 금속(들)을 0.005mol/ℓ 이상의 농도, 더욱 바람직하게는 0.010mol/ℓ 내지 0.060mol/ℓ 범위의 농도로 함유한다.
- [0027] 본 발명의 촉매 시스템에 유용한 알킬화제로는
- [0028] - 트리알킬알루미늄, 예를 들면, 트리이소부틸알루미늄 또는
- [0029] - 디알킬알루미늄 하이드라이드, 예를 들면, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드와 같은 알킬알루미늄을 들 수 있다.
- [0030] 이러한 알킬화제는 바람직하게는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(이하, 본원에서 DiBAH라고 칭함)로 이루어진다는 것에 주목한다.
- [0031] 본 발명에 따르는 촉매 시스템에 유용한 할로젠 공여체는 바람직하게는 알킬알루미늄 모노할라이드, 더욱 바람직하게는 디에틸알루미늄 클로라이드(이하 DEAC라고 부른다)를 포함한다.
- [0032] 바람직하게는, 상기 촉매 시스템에서 상기 회토류 금속의 유기 인산염에 대한 상기 할로젠 공여체의 몰 비는 2.0 내지 3.5 범위이다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 촉매 시스템에서 상기 회토류 금속의 유기 인산염에 대한 상기 공액 디엔 단량체의 몰 비는 15 내지 70 범위이다.
- [0034] 바람직하게는, 상기 촉매 시스템에서 상기 공액 디엔 단량체는 부타디엔이다.
- [0035] 본 발명에 따르는 촉매 시스템을 "예비 성형"하는 데에 사용될 수 있는 공액 디엔 단량체로는 1,3-부타디엔을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 기타 공액 디엔으로는 2-메틸-1,3-부타디엔(또는 이소프렌), 2,3-디(C₁ 내지 C₅ 알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들면, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 또는 4 내지 8개의 탄소원자를 갖는 기타 공액 디엔을 들 수 있다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 상기 회토류 금속의 유기 인산염은 주위 온도에서 약간 응집하는 경향이 있는 비흡습성 분말로 이루어진다.
- [0038] - 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기 회토류 금속의 유기 인산염을 현탁시키기 위한 불활성 탄화수소 용매는 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, n-헵탄 또는 이들 용매의 혼합물과 같은 저분자량의 지방족 또는 지환족 용매이다.
- [0039] - 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 상기 회토류 금속의 유기 인산염을 현탁시키는데 사용되는 용매는 파라핀계 오일(예: 광유)과 같은 고분자량의 지방족 용매와 상기한 것들과 같은 저분자량 용매(예: 메틸사이클로헥산)의 혼합물이다.
- [0040] 이러한 현탁액은 상기 회토류 금속의 유기 인산염을 파라핀계 오일 중에서 분산적 분쇄함으로써 매우 미세하고 균일한 염의 현탁액을 수득함으로써 제조한다.
- [0041] 본 발명에 따르면, 상기 촉매 시스템의 제조방법은,
- [0042] - 상기 용매 중의 상기 회토류 금속의 유기 인산염의 현탁액을 제조하는 제1 단계,
- [0043] - 상기 현탁액에 상기 공액 디엔 단량체를 첨가하는 제2 단계,
- [0044] - 상기 단량체를 포함하는 현탁액에 상기 알킬화제를 첨가하여 알킬화된 염을 수득하는 제3 단계 및
- [0045] - 상기 알킬화된 염에 상기 할로젠 공여체를 첨가하는 제4 단계를 포함하는 방법으로 이루어진다.
- [0046] 본 발명의 상술한 특성 및 기타의 특성은 첨부 도면을 참조로 본 발명의 양태의 비제한적인 몇 가지 예에 대한 하기 설명을 통해 더욱 잘 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0047] - 도 1은 모노올레핀의 부재하에 수행한 제1 "대조" 중합 시험과, 모노올레핀으로서 1-부텐의 존재하에 수행한 본 발명에 따르는 제1 중합 시험에 대하여 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율(%)의 변화를 시간(분) 함수로 나타낸 그래프이다.
- [0048] - 도 2는 모노올레핀의 부재하에 수행한 제2 "대조" 중합 시험과, 모노올레핀으로서 2-부텐의 존재하에 수행한 본 발명에 따르는 제2 중합 시험에 대하여 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율(%)의 변화를 시간(분) 함수로 나타낸 그래프이다.
- [0049] - 도 3은 모노올레핀의 부재하에 수행한 제3 "대조" 중합 시험과, 모노올레핀으로서 이소부텐의 존재하에 수행한 본 발명에 따르는 제3 중합 시험에 대하여 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율(%)의 변화를 시간(분) 함수로 나타낸 그래프이다.
- [0050] - 도 4는 모노올레핀의 부재하에 수행한 제4 "대조" 중합 시험과, 모노올레핀으로서 1-부텐의 존재하에 수행한 본 발명에 따르는 제1 중합 시험에 대하여 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율(%)의 변화를 시간(분) 함수로 나타낸 그래프이다.
- [0051] - 도 5는 모노올레핀의 부재하에 수행한 제5 "대조" 중합 시험과, 모노올레핀으로서 1-부텐 및 2-부텐의 존재하에 수행한 본 발명에 따르는 제5 중합 시험에 대하여 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율(%)의 변화를 시간(분) 함수로 나타낸 그래프이다.
- [0052] - 도 6은 모노올레핀의 부재하에 수행한 제6 "대조" 중합 시험과, 모노올레핀으로서 2-부텐의 존재하에 수행한 본 발명에 따르는 제6 중합 시험에 대하여 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율(%)의 변화를 시간(분) 함수로 나타낸 그래프이다.
- [0053] I. 본 발명에 따르는 촉매 시스템의 제조:
- [0054] a) 네오디뮴 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액의 합성:
- [0055] Nd_2O_3 0.864kg, 즉 Nd 5.10mol을 칭량하여 반응기에 넣는다.
- [0056] 탈염수 27kg을 첨가한다. 36중량% 농도의 HCl ($d=1.18$) 1.35 ℓ 를 주위 온도에서 서서히 첨가한다.
- [0057] 반응 $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 은 매우 높은 발열 반응이다.
- [0058] 염산을 모두 첨가하였으면, 용액을 30분간 교반하면서 비등시켜 과량의 염산을 제거한다. NdCl_3 수용액은 투명하며 연한 자주색을 띤다. 불용성 생성물(Nd_2O_3)은 잔존하지 않는다.
- [0059] 2mol/ℓ 의 수산화나트륨 용액 0.55 ℓ 를 첨가함으로써, 25℃에서 측정된 용액의 pH를 조정한다. 최종 pH는 실질적으로 4.5이다.
- [0060]
- [0061] b) 화학식 $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ (여기서, R은 2-에틸헥실이다)의 유기 인산나트륨의 합성:
- [0062] 탈염수 24kg을 함유하는 반응기에서 NaOH 플레이크 0.612kg, 즉 15.3mol을 용해시킨다. 아세톤 9 ℓ 를 함유하는 또 다른 반응기에서 유기 인산["알드리치(Aldrich)" 카탈로그에 제23,782-5번으로 열거된 비스(2-에틸헥실)인산] 5.028kg, 즉 상기 산 15.61mol을 첨가한다.
- [0063] 상기 유기 인산 용액을 주위 온도에서 NaOH 용액에 붓는다. 반응은 다음과 같다:
- [0064] $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow [\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
- [0065] 반응은 약간 발열 반응이며, 투명한 균질 용액이 수득된다. 25℃에서 측정된 용액의 pH는 5.4이다.
- [0066] c) 화학식 $[[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3\text{Nd}$ 의 인산화된 네오디뮴염의 합성:
- [0067] 상기 (a)항에서 수득한 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 36℃의 온도에서 격렬하게 교반하면서 상기 (b)항에서 수득한 유기 인산나트륨 용액에 붓는다.

- [0068] 매우 미세한 백색 침전물이 즉시 형성된다. 모든 수성 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하였으면, 생성된 혼합물을 15분간 교반한다.
- [0069] $3[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{ONa} + \text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}[\text{OP}(\text{O})[\text{OR}]_2]_3 + 3\text{NaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$
- [0070] 상기 방법으로 얻은 인산화된 네오디뮴염을 침전시켜 회수하고, 탈염수 45 ℓ 와 아세톤 15 ℓ 와의 혼합물로 15분간 세척한다. 이어서, 인산화된 네오디뮴염을 원심분리에 의해 회수한다.
- [0071] "모액"의 pH는 25℃에서 3 내지 4이다. 이들 "모액"은 무색 투명하다. 최종 세척수의 염화물 정성 분석 결과는 사실상 네거티브이다[반응: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3(\text{HNO}_3 \text{ 매질}) \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$].
- [0072] 이러한 방법으로 세척한 네오디뮴염을 60℃의 오븐에서 진공 및 질소 스트림하에 72시간 동안 건조시킨다.
- [0073] 상술한 단계 (b) 및 (c)는 아세톤을 사용하지 않고서 수행할 수도 있음에 주목한다.
- [0074] 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)을 사용한 착물화 역 적정법 및 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES)으로 측정된 네오디뮴의 질량 함량은 실질적으로 12.5% 내지 12.8%이다[이론적 함량 τ 는 13.01%(여기서, $\tau = [144.24/1108.50] \times 100$, 144.24g/mol =네오디뮴의 몰 질량)].
- [0075] 이들 두 가지의 방법 각각에 대하여, 네오디뮴 함량 측정은 개방 시스템 내의 모래 중탕 또는 폐쇄 시스템 내의 마이크로웨이브 오븐에서 염을 습식 산 광물화한 후에 수행한다.
- [0076] EDTA를 사용한 착물화 역 적정법은 과량의 EDTA(에틸렌디아민테트라아세트산)를 사용하여 네오디뮴을 착물화하고 역 적정함을 포함하며, 여기서 과량의 EDTA는 pH 4.6에서 황산아연을 사용하여 측정한다.
- [0077] 당량점의 광도 검출에는 착색된 지시약을 사용한다.
- [0078] 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법은 플라즈마 내에서 여기 상태에 오른 원자에 의해 방출된 방사선의 관찰에 근거하는 기본적인 분석법이다.
- [0079] 네오디뮴의 분석에 사용되는 방출 방사선은 406.109nm 내지 401.225nm의 파장에 상응한다.
- [0080] 이러한 분광법은 공지된 네오디뮴 함량을 갖는 "대조" 네오디뮴 염을 사용하여 시스템을 미리 보정함으로써 실시한다.
- [0081] 하기 표는 이들 두 가지 방법으로 수득한 Nd 함량을 나타낸다(각각의 염 샘플에 대해 수행한 시험 번호를 괄호 안에 표시한다).

분석한 염 샘플	착물화법 적정에 의한 Nd 함량(%)	ICP/AES에 의한 Nd 함량(%)	두 방법간의 상대 편차
인산화된 Nd 염 [[RO] ₂ P(O)O] ₃ Nd	12.8(9)	12.8(3)	0%
인산화된 Nd 염 [[RO] ₂ P(O)O] ₃ Nd	12.8(4)	12.6(3)	1.6%
인산화된 Nd 염 [[RO] ₂ P(O)O] ₃ Nd	12.7(6)	12.2(4)	4%
인산화된 Nd 염 [[RO] ₂ P(O)O] ₃ Nd	12.6(6)	12.5(4)	0.8%
Nd 아세틸아세토네이트 "대조군"	31.7(6)	32.4(4)	2.2%
Nd 옥살레이트 "대조군"	37.7(3)	38.0(3)	0.8%

[0083] 두 방법에 의해 얻어진 결과는 유사하다(상대 편차 < 4%).

[0084]

[0085] 2) 상기 염으로부터 본 발명에 따르는 촉매 시스템의 합성:

- [0086] a) 촉매 시스템의 조성:
- [0087] 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 상기 (1)항에 따라 합성된 인산화된 네오디뮴염을 함유하며, 이 염은 저분자량의 불활성 탄화수소 용매[메틸사이클로헥산(이하, "MCH"로 약칭함)으로 이루어지짐] 중의 현탁액에 존재한다. 이러한 촉매 시스템은 네오디뮴염 0.02M 농도로 포함하며, 네오디뮴염에 대하여 다음과 같은 몰 비를 가짐을 특징으로 한다:
- [0088] - 대조에 T1 및 T2 및 본 발명에 따르는 실시예 I1 및 I2에 대하여 Nd 염:부타디엔(이하, Bd):DiBAH:DEAC = 1:50:4:3(이하, "촉매 4"로 나타낸다);
- [0089] - 대조에 T3 내지 T5 및 본 발명에 따르는 실시예 I3 내지 I5에 대하여 Nd 염:Bd:DiBAH:DEAC = 1:50:6:3(이하, "촉매 6"으로 나타낸다);
- [0090] - 대조에 T6 및 본 발명에 따르는 실시예 I6에 대하여 Nd 염:Bd:DiBAH:DEAC = 1:50:10:3(이하, "촉매 10"으로 나타낸다).
- [0091] b) 이러한 촉매 시스템의 합성 방법:
- [0092] 제1 단계
- [0093] 불순물을 미리 제거해 둔 1ℓ 들이 반응기 안에 분말화된 네오디뮴염 15.6g을 붓는다. 이 후, 이 염을 반응기 바닥으로부터 15분간 질소 버블링 처리한다.
- [0094] 제2 단계
- [0095] 상기 네오디뮴염을 30℃에서 MCH 448ml와 30분간 접촉시킨다.
- [0096] 제3 단계
- [0097] 부타디엔 38g을 30℃의 온도에서 도입한다.
- [0098] 제4 단계
- [0099] MCH 중의 0.898M DiBAH 용액 63ml를 도입하고 배관(tubing)을 MCH 37ml로 세정한다. 상기 혼합물을 30℃에서 15분간 교반한다.
- [0100] 제5 단계
- [0101] MCH 중의 농도 0.9682M의 디에틸알루미늄 클로라이드 44ml를 반응기에 도입하고, 배관을 MCH 35ml로 세정한다. 생성된 혼합물을 60℃의 온도에서 "촉매 10"에 대해서는 60분간, "촉매 4" 및 "촉매 6"에 대해서는 120분간 (DEAC를 주입한 시간으로부터 계산함) 예비 성형한다.
- [0102] 제6 단계
- [0103] 이러한 방식으로 대략 700ml의 촉매 시스템 용액을 수득한다. 반응기를 비우고, 미리 세척, 건조 및 질소 버블링 처리해 둔 750ml들이 "스타이니(Steinie)" 병에 내용물을 옮긴다.
- [0104] 마지막으로, 촉매 용액을 질소 분위기하에 -15℃ 온도의 냉동 장치 속에 보관한다.
- [0105] II. 모노올레핀의 부재 또는 존재하에서의 부타디엔 중합 시험:
- [0106] 미리 세척하고 건조해 둔 250ml들이 "스타이니" 병을 중합 반응기로서 사용한다. 중합 반응은 50℃에서 시간을 달리하면서 수행한다.
- [0107] 각각의 중합에 대하여, 사이클로헥산을 상기 스타이니 병에 도입하고 10분간 질소 버블링 처리하여 불순물을 제거한 후, 부타디엔 5ml, 다양한 양의 1-부텐 또는 2-부텐 또는 이소부텐[하기 (1), (2), (3) 및 (4)항 참조]을 도입한 다음, 상기 I항에 따라 제조한 다양한 양의 촉매 시스템을 도입한다.
- [0108] 1-부텐, 2-부텐 및 이소부텐은 "알드리치"[각각 카탈로그 제29,505-1번, 제36,335-9번 및 제29,546-9번]에 의해 제공받는다.
- [0109] S/M(사이클로헥산 용매/1,3-부타디엔 단량체)의 몰 비는 시험에 따라서 8.3 내지 12.6이다. 이들 사이에서 시험의 비교가 가능하도록, 일정한 용적비[부타디엔의 용적:(사이클로헥산의 용적 + 부텐의 용적)]가 수득되는 조건들을 선택한다.

- [0110] 네오디뮴 촉매 기재의 양은, 수행한 시험에 따라서 부타디엔 100g당 173 μmol 내지 432.9 μmol 이다.
- [0111] 중합이 완결되면 1ml의 아세틸아세톤을 사용하여 반응을 멈춘 후, 산화 방지제(N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민)를 톨루엔 중 20g/l의 농도에서 0.4ml(시험 1 및 2에 대하여) 또는 1ml(이후의 시험에 대하여)의 양으로 첨가한다.
- [0112] 시간 함수로서 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율의 측정은 각각의 시험에 대한 중합 동역학을 설명한다.
- [0113] 다분산 지수(Ip)(첨부된 부록 2 참조) 및 25°C에서 측정된 톨루엔 중 0.1g/dl에서의 고유 점도(첨부된 부록 3 참조)는 수득된 각각의 폴리부타디엔의 거시구조를 특성화한다.
- [0114] 1) "촉매 4"를 사용한 1-부텐의 존재하에서의 1,3-부타디엔의 단독중합 시험 T1 및 I1
- [0115] 하기 표 1은 중합 매질이 모노올레핀을 함유하지 않는 제1 "대조" 시험 T1과, 중합 매질이 모노올레핀으로서 1-부텐을 함유하는 본 발명에 따르는 제1 시험 I1에 대하여 사용된 중합 조건들을 기재한 것이다.

표 1

시험	중합 조건					수득한 폴리부타디엔			
	촉매 시스템의 용적 (ml)	네오디뮴의 양 (Bd 100g당 Nd의 μmol)	1-부텐/1,3-부타디엔 (질량비, %)	중합 시간 (분)	전환율 (%)	Ip	미시구조		고유 점도 (dl/g)
							시스-1,4 (%)	시스-1,2 (%)	
제1 "대조" 시험 T1 S/M = 12.6 (질량비)	0.5	309.2	0	5	38.7				
				10	72.3				
				15	88.1				2.97
				40	100	1.80	97.1	0	3.13
본 발명의 제1 시험 I1 S/M = 10.7 (질량비)	0.64	395.8	153	5	34.3				
				10	65.9				
				15	82.7				3.11
				40	100	1.91	98.1	0	3.16

- [0117] 이들 결과는 도 1에서도 볼 수 있듯이, 상기 공액 디엔 단량체, 불활성 포화 탄화수소 용매 중의 현탁액 내의 유기 인산의 상기 희토류 금속의 유기 인산염, 상기 알킬화제 및 상기 할로겐 공여체를 포함하는 본 발명에 따르는 촉매 시스템을 사용하여 1-부텐/1,3-부타디엔의 질량비가 150%를 초과하는 양으로 존재하는 1-부텐의 존재하에 1,3-부타디엔을 단독중합하는 경우, 상기 동일한 촉매 시스템을 사용하여 1-부텐의 부재하에 1,3-부타디엔을 단독중합할 때 수득되는 활성과 동일한 높은 촉매 활성으로 1,3-부타디엔을 단독중합할 수 있게 됨으로써(시험 I1 및 T1에 대한 중합 동역학 곡선의 유사성 참고), 시험 T1의 "대조" 폴리부타디엔에 의해 나타나는 특성과 매우 근사한 미시구조적 특성과 거시구조적 특성을 갖는 폴리부타디엔을 수득할 수 있음을 보여준다.
- [0118] 시험 I1의 폴리부타디엔 중의 시스-1,4 결합 함량은 시험 T1의 폴리부타디엔 중의 시스-1,4 결합 함량에 가깝고 이들 함량은 둘 다 97.0%를 초과한다는 사실에 주목한다.
- [0119] 시험 I1의 고유 점도는 시험 T1의 폴리부타디엔의 고유 점도에 가깝고 이들 점도는 모두 3.0dl/g을 초과하며, 시험 I1의 폴리부타디엔의 다분산 지수(Ip)는 2.0 미만이고 시험 T1의 폴리부타디엔의 Ip 지수의 예도 마찬가지로, 이러한 특성들로 인해서 시험 I1의 폴리부타디엔은 시험 T1의 폴리부타디엔과 마찬가지로 타이어 트레드에 사용하기에 적합하다.
- [0120]
- [0121] 2) "촉매 4"를 사용한 2-부텐의 존재하에서의 1,3-부타디엔의 단독중합 시험 T2 및 I2
- [0122] 하기 표 2는 중합 매질이 모노올레핀을 함유하지 않는 제2 "대조" 시험 T2와, 중합 매질이 모노올레핀으로서 2-부텐을 함유하는 본 발명에 따르는 제2 시험 I2에 대하여 사용된 중합 조건들을 기재한 것이다.

표 2

[0123]

시험	중합 조건					수득한 폴리부타디엔			
	촉매 시스템의 용적 (ml)	네오디뮴의 양 (Bd 100g당 Nd의 μ mol)	2-부텐/1,3-부타디엔 (질량비, %)	중합 시간 (분)	전환율 (%)	Ip	미시구조		고유 점도 (dl/g)
							시스-1,4 (%)	시스-1,2 (%)	
제2 "대조" 시험 T2 S/M = 11.9 (질량비)	0.7	432.9	0	5	50.5				
				10	87.1	1.69	97.6	0	
				15	97.5	1.72	97.0	0	2.44
				40	100	1.73	95.8	0	2.55
본 발명의 제2 시험 I2 S/M = 10.7 (질량비)	0.7	432.9	74	5	50.7				
				10	86.7	1.73	97.5	0	
				40	100	1.75	95.6	0	2.57

[0124]

이들 결과는 도 2에서도 볼 수 있듯이, 본 발명에 따르는 촉매 시스템을 사용하여 1-부텐/1,3-부타디엔의 질량비가 50%를 초과하는 양으로 존재하는 2-부텐의 존재하에 1,3-부타디엔을 단독중합하는 경우, 상기 동일한 촉매 시스템을 사용하여 2-부텐의 부재하에 1,3-부타디엔을 단독중합할 때 수득되는 활성과 동일한 높은 촉매 활성으로 1,3-부타디엔을 단독중합할 수 있게 됨으로써(시험 I2 및 T2에 대한 중합 동역학 곡선의 유사성 참고), 시험 T2의 "대조" 폴리부타디엔에 의해 나타나는 특성과 매우 근사한 미시구조적 특성과 거시구조적 특성을 갖는 폴리부타디엔을 수득할 수 있음을 보여준다(특히, 시스-1,4 결합 함량, 고유 점도 및 다분산 지수(Ip) 참고).

[0125]

이러한 특성들로 인해서 시험 I2의 폴리부타디엔은 시험 T2의 폴리부타디엔의 예와 마찬가지로 타이어 트레드에 사용하기에 적합하다.

[0126]

3) "촉매 6"을 사용한 이소부텐의 존재하에서의 1,3-부타디엔의 단독중합 시험 T3 및 I3

[0127]

하기 표 3은 중합 매질이 모노올레핀을 함유하지 않는 제3 "대조" 시험 T3과, 중합 매질이 모노올레핀으로서 이소부텐을 함유하는 본 발명에 따르는 제3 시험 I3에 대하여 사용된 중합 조건들을 기재한 것이다.

표 3

[0128]

시험	중합 조건					수득한 폴리부타디엔			
	촉매 시스템의 용적 (ml)	네오디뮴의 양 (Bd 100g당 Nd의 μ mol)	이소부텐/1,3-부타디엔 (질량비, %)	중합 시간 (분)	전환율 (%)	Ip	미시구조		고유 점도 (dl/g)
							시스-1,4 (%)	시스-1,2 (%)	
제3 "대조" 시험 T3 S/M = 11.6 (질량비)	0.46	284	0	10	39.4				
				20	74.8				
				40	94.9	1.77	>97.4	<0.8	2.72
				90	100	1.86	97.9	<0.8	2.86
본 발명의 제3 시험 I3 S/M = 9.8 (질량비)	0.52	322	144	10	48.3				
				20	83.0				
				40	95.4	1.66	97.8	<0.8	2.72
				90	100	1.84	97.2	<0.8	2.80

[0129]

이들 결과는 도 3에서도 볼 수 있듯이, 상기 공액 디엔 단량체, 불활성 포화 탄화수소 용매 중의 현탁액 내의 유기 인산의 상기 희토류 금속의 유기 인산염, 알킬화제/희토류 금속의 유기 인산염의 몰 비가 6인 상기 알킬화제 및 상기 할로젠 공여체를 포함하는 본 발명에 따르는 촉매 시스템을 사용하여 이소부텐/1,3-부타디엔의 질량비가 100%를 초과하는 양으로 존재하는 이소부텐의 존재하에 1,3-부타디엔을 단독중합하는 경우, 상기 동일한 촉매 시스템을 사용하여 이소부텐의 부재하에 1,3-부타디엔을 단독중합할 때 수득되는 활성과 동일한 높은 촉매

활성으로 1,3-부타디엔을 단독중합할 수 있게 됨으로써(시험 I3 및 T3에 대한 중합 동역학 곡선의 유사성 참고), 시험 T3의 "대조" 폴리부타디엔에 의해 나타나는 특성과 매우 근사한 미시구조적 특성과 거시구조적 특성을 갖는 폴리부타디엔을 수득할 수 있음을 보여준다.

[0130] 시험 I3의 폴리부타디엔 중의 시스-1,4 결합 함량은 시험 T3의 폴리부타디엔 중의 시스-1,4 결합 함량에 가깝고 이들 함량은 둘 다 97.0%를 초과한다는 사실에 주목한다.

[0131] 시험 I3의 고유 점도는 시험 T3의 폴리부타디엔의 고유 점도에 가깝고 이들 점도는 모두 2.8dl/g을 초과하며, 시험 I3의 폴리부타디엔의 다분산 지수(Ip)는 2.0 미만이고 시험 T3의 폴리부타디엔의 Ip 지수의 예도 마찬가지로, 이러한 특성들로 인해서 시험 I3의 폴리부타디엔은 시험 T3의 폴리부타디엔과 마찬가지로 타이어 트레드에 사용하기에 적합하다.

[0132] 4) "촉매 6"을 사용한 1-부텐의 존재하에서의 1,3-부타디엔의 단독중합 시험 T4 및 I4

[0133] 하기 표 4는 중합 매질이 모노올레핀을 함유하지 않는 제4 "대조" 시험 T4와, 중합 매질이 모노올레핀으로서 1-부텐을 함유하는 본 발명에 따르는 제4 시험 I4에 대하여 사용된 중합 조건들을 기재한 것이다.

표 4

[0134]

시험	중합 조건					수득한 폴리부타디엔			
	촉매 시스템의 용적 (ml)	네오디뮴의 양 (Bd 100g당 Nd의 μmol)	1-부텐/1,3-부타디엔(질량비, %)	중합 시간 (분)	전환율 (%)	Ip	미시구조		고유 점도 (dl/g)
							시스-1,4 (%)	시스-1,2 (%)	
제4 "대조" 시험 T4 S/M = 11.8 (질량비)	0.4	247	0	10	40.0				
				20	74.8				
				40	91.9	1.96	>97.4	<0.8	3.11
				90	100	2.03	>97.4	<0.8	3.16
본 발명의 제4 시험 I4 S/M = 8.3 (질량비)	0.58	359	300	10	51.8				
				20	80.2				
				40	98.7	2.14	>97.4	<0.8	3.10
				90	100	2.14	>97.4	<0.8	3.15

[0135] 이들 결과는 도 4에서도 볼 수 있듯이, 알킬화제/희토류 금속의 유기 인산염의 몰 비가 6인 본 발명에 따르는 상기 촉매 시스템을 사용하여 1-부텐/1,3-부타디엔의 질량비가 300%를 초과하는 양으로 존재하는 1-부텐의 존재하에 1,3-부타디엔을 단독중합하는 경우, 상기 동일한 촉매 시스템을 사용하여 1-부텐의 부재하에 1,3-부타디엔을 단독중합할 때 수득되는 활성과 동일한 높은 촉매 활성으로 1,3-부타디엔을 단독중합할 수 있게 됨으로써(시험 I4 및 T4에 대한 중합 동역학 곡선의 유사성 참고), 시험 T4의 "대조" 폴리부타디엔에 의해 나타나는 특성과 매우 근사한 미시구조적 특성과 거시구조적 특성을 갖는 폴리부타디엔을 수득할 수 있음을 보여준다(특히, 시스-1,4 결합 함량, 고유 점도 및 다분산 지수(Ip) 참고).

[0136] 이러한 특성들로 인해서 시험 I4의 폴리부타디엔은 시험 T4의 폴리부타디엔의 예와 마찬가지로 타이어 트레드에 사용하기에 적합하다.

[0137] 5) "촉매 6"을 사용한 1-부텐 및 2-부텐의 존재하에서의 1,3-부타디엔의 단독중합 시험 T5 및 I5

[0138] 하기 표 5는 중합 매질이 모노올레핀을 함유하지 않는 제5 "대조" 시험 T5와, 중합 매질이 모노올레핀으로서 1-부텐 및 2-부텐을 함유하는 본 발명에 따르는 제5 시험 I5에 대하여 사용된 중합 조건들을 기재한 것이다. 2-부텐에 대한 1-부텐의 비는 1이다.

표 5

[0139]

시험	중합 조건					수득한 폴리부타디엔			
	촉매 시스템의 용적 (ml)	네오디뮴의 양 (Bd 100g당 Nd의 μmol)	(1-부텐+2-부텐)/1,3-부타디엔 (질량비, %)	중합 시간 (분)	전환율 (%)	Ip	미시구조		고유 점도 (dl/g)
							시스-1,4 (%)	시스-1,2 (%)	
제5 "대조" 시험 T5 S/M = 12.0 (질량비)	0.46	284	0	10	42.2				
				20	77.6				
				40	91.4	1.92	>97.4	<0.8	2.85
				90	100	1.98	98.2	<0.8	2.96
본 발명의 제5 시험 I5 S/M = 9.2 (질량비)	0.55	340	222	10	49.0				
				20	82.8				
				40	99.3	1.95	>97.4	<0.8	2.87
				90	100	1.96	98.0	<0.8	2.98

[0140]

이들 결과는 도 5에서도 볼 수 있듯이, 알킬화제/희토류 금속의 유기 인산염의 몰 비가 6인 본 발명에 따르는 상기 촉매 시스템을 사용하여 (1-부텐 + 2-부텐)/1,3-부타디엔의 질량비가 200%를 초과하는 양으로 존재하는 1-부텐 및 2-부텐의 존재하에 1,3-부타디엔을 단독중합하는 경우, 상기 동일한 촉매 시스템을 사용하여 1-부텐 및 2-부텐의 부재하에 1,3-부타디엔을 단독중합할 때 수득되는 활성과 동일한 높은 촉매 활성으로 1,3-부타디엔을 단독중합할 수 있게 됨으로써(시험 I5 및 T5에 대한 중합 동역학 곡선의 유사성 참고), 시험 T5의 "대조" 폴리부타디엔에 의해 나타나는 특성과 매우 근사한 미시구조적 특성과 거시구조적 특성을 갖는 폴리부타디엔을 수득할 수 있음을 보여준다(특히, 시스-1,4 결합 함량, 고유 점도 및 다분산 지수(Ip) 참고).

[0141]

이러한 특성들로 인해서 시험 I5의 폴리부타디엔은 시험 T5의 폴리부타디엔의 예와 마찬가지로 타이어 트레드에 사용하기에 적합하다.

[0142]

6) "촉매 10"을 사용한 2-부텐의 존재하에서의 1,3-부타디엔의 단독중합 시험 T6 및 I6

[0143]

하기 표 6은 중합 매질이 모노올레핀을 함유하지 않는 제6 "대조" 시험 T6과, 중합 매질이 모노올레핀으로서 2-부텐을 함유하는 본 발명에 따르는 제6 시험 I6에 대하여 사용된 중합 조건들을 기재한 것이다.

표 6

[0144]

시험	중합 조건					수득한 폴리부타디엔			
	촉매 시스템의 용적 (ml)	네오디뮴의 양 (Bd 100g당 Nd의 μmol)	2-부텐/1,3-부타디엔 (질량비, %)	중합 시간 (분)	전환율 (%)	Ip	미시구조		고유 점도 (dl/g)
							시스-1,4 (%)	시스-1,2 (%)	
제6 "대조" 시험 T6 S/M = 11.9 (질량비)	0.28	173	0	10	23.9				
				30	79.9				
				60	86.7	1.92	>97.4	<0.8	2.72
				120	100	1.95	>97.4	<0.8	2.80
본 발명의 제6 시험 I6 S/M = 10.0 (질량비)	0.30	186	152	10	27.4				
				30	78.0				
				60	95.1	1.98	>97.4	<0.8	2.66
				120	100	1.94	>97.4	<0.8	2.77

[0145]

이들 결과는 도 6에서도 볼 수 있듯이, 알킬화제/희토류 금속의 유기 인산염의 몰 비가 10인 본 발명에 따르는 상기 촉매 시스템을 사용하여 2-부텐/1,3-부타디엔의 질량비가 150%를 초과하는 양으로 존재하는 2-부텐의 존재하에 1,3-부타디엔을 단독중합하는 경우, 상기 동일한 촉매 시스템을 사용하여 2-부텐의 부재하에 1,3-부타디엔을 단독중합할 때 수득되는 활성과 동일한 높은 촉매 활성으로 1,3-부타디엔을 단독중합할 수 있게 됨으로써(시

험 I6 및 T6에 대한 중합 동역학 곡선의 유사성 참고), 시험 T6의 "대조" 폴리부타디엔에 의해 나타나는 특성과 매우 근사한 미시구조적 특성과 거시구조적 특성을 갖는 폴리부타디엔을 수득할 수 있음을 보여준다(특히, 시스-1,4 결합 함량, 고유 점도 및 다분산 지수(Ip) 참고).

[0146] 이러한 특성들로 인해서 시험 I6의 폴리부타디엔은 시험 T6의 폴리부타디엔의 예와 마찬가지로 타이어 트레드에 사용하기에 적합하다.

[0147] 부록 1

[0148] 수득된 폴리부타디엔의 미시구조의 측정

[0149] "근적외선"(NIR) 분석법을 사용한다. 이것은 미시구조를 ^{13}C NMR로 측정한 "대조" 탄성체를 사용하는 간접적 방법이다. 탄성체 중의 단량체의 분포와 탄성체의 NIR 스펙트럼의 형상 사이의 정량적인 상관 관계(비어-램버트 법칙)를 이용한다. 이러한 방법은 2단계로 수행된다:

[0150] 1) 보정:

[0151] - "대조" 탄성체의 스펙트럼을 수득한다.

[0152] - 스펙트럼 데이터의 요인 분석에 기초하는 PLS(partial least squares) 회귀법을 사용하여 주어진 스펙트럼에 미시구조를 관련시키는 수학적 모델을 작성한다. 데이터 분석의 이러한 "다변형" 방법의 이론 및 실시에 대한 상세한 설명은 다음 두 문헌에 실려 있다.

[0153] (1) P. GELADI and B. R. KOWALSKI, "Partial Least Squares regression: a tutorial", Analytica Chimica Acta, vol. 185, 1-17 (1986).

[0154] (2) M. TENENHAUS, "La regression PLS - Theorie et pratique", Paris, Editions Technip (1998).

[0155] 2) 측정:

[0156] - 샘플의 스펙트럼을 기록한다.

[0157] - 미시구조를 산출한다.

[0158] 부록 2

[0159] 크기 배제 크로마토그래피(SEC)에 의해 수득한 탄성체의 분자량 분포의 측정

[0160] a) 측정 원리:

[0161] SEC(크기 배제 크로마토그래피)는 다공성 정지상으로 충전된 칼럼 내에서 거대분자들을 팽윤된 상태에서 그들의 크기에 의해 물리적으로 분리시킬 수 있다. 거대분자들은 그들의 유체역학적 부피에 의해 분리되는데, 가장 부피가 큰 것이 최초로 용리된다.

[0162] b) 중합체의 제조:

[0163] 중합체 샘플은 분석 이전에 어떠한 특정 처리도 하지 않는다. 단순히 대략 1g/l의 농도가 되도록 테트라하이드로푸란에 용해시킨다.

[0164] 삭제

[0165] c) SEC 분석:

[0166] 사용된 기기는 "WATERS ALLIANCE" 크로마토그래피이다. 용리 용매는 테트라하이드로푸란이고, 유속은 1ml/분이며, 시스템의 온도는 35°C이고, 분석 시간은 30분이다. 연속으로 연결되어 있는 2개의 "스티라겔(Styragel) HT6E" 칼럼 한 세트를 사용한다.

[0167] 주입된 중합체 샘플 용액의 용적은 100 μl 이다. 검측기는 "WATERS 2140" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터 처리 소프트웨어는 "WATERS MILLENNIUM" 시스템이다.

[0168] 부록 3

[0169] 건조 폴리부타디엔의 용액에 기초한, 25°C에서 톨루엔 중 0.1g/dl의

[0170] 폴리부타디엔 용액의 고유 점도 측정

[0171] 원리:

[0172] 고유 점도는 모세관 내에서의 중합체 용액 유출 시간(t) 및 톨루엔 유출 시간(t₀)을 측정함으로써 결정한다.

[0173] 방법은 주요한 3단계로 나뉜다:

[0174] → 단계 1: 톨루엔 중의 0.1g/dl 측정 용액의 제조;

[0175] → 단계 2: 25℃에서 "우벨로오드"관 내에서의 중합체 용액 유출 시간(t) 및 톨루엔 유출 시간(t₀)의 측정;

[0176] → 단계 3: 고유 점도의 산출.

[0177] 단계 1 - 건조 중합체로부터 측정 용액의 제조:

[0178] 건조 중합체 0.1g(정밀 저울 사용, 스케일 e = 0.1mg) 및 99.5%를 초과하는 순도의 톨루엔 100ml를, 세척 후 적어도 10시간 동안 140℃에서 오븐 건조시킨 250ml들이 병 속에 넣는다.

[0179] 병을 90분간 진동 교반기에 위치시킨다(중합체가 용액으로 바뀌지 않는지 확인한다).

[0180] 단계 2 - 25℃에서 중합체 용액 유출 시간(t) 및 톨루엔 유출 시간(t₀)의 측정:

[0181] 1. 장치:

[0182] - 수돗물 냉각 시스템이 구비된, 25℃±0.1℃로 자동 온도 조절되는 수조를 갖는 1개의 탱크. 탱크는 수돗물 1/4 및 탈염수 3/4로 채워진다.

[0183] - 자동 온도 조절식 수조 안에 놓인 ±0.1℃의 불확정도를 갖는 1개의 "PROLABO" 알콜 열량계.

[0184] - 자동 온도 조절식 수조 안에 수직으로 놓이도록 된 1개의 "우벨로오드" 점도계 튜브.

[0185] 사용된 튜브의 특성:

[0186] - 모세관의 직경: 0.46mm;

[0187] - 용량: 18 내지 22ml.

[0188] 2. 톨루엔 유출 시간(t₀)의 측정:

[0189] - 톨루엔을 사용하여 튜브를 세정하고;

[0190] - 측정에 필요한 양의 톨루엔(순도 99.5% 초과)을 도입하고;

[0191] - 자동 온도 조절식 수조가 25℃임을 확인하고;

[0192] - 유출 시간(t₀)을 측정한다.

[0193] 3. 중합체 용액 유출 시간(t)의 측정:

[0194] - 중합체 용액을 사용하여 튜브를 세정하고;

[0195] - 측정에 필요한 양의 중합체 용액을 도입하고;

[0196] - 자동 온도 조절식 수조가 25℃임을 확인하고;

[0197] - 유출 시간(t)을 측정한다.

[0198] 단계 3 - 고유 점도 계산:

[0199] 고유 점도는 하기 수학식에 의해 구한다:

$$\eta_{sp} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{(t)}{(t)_0} \right]$$

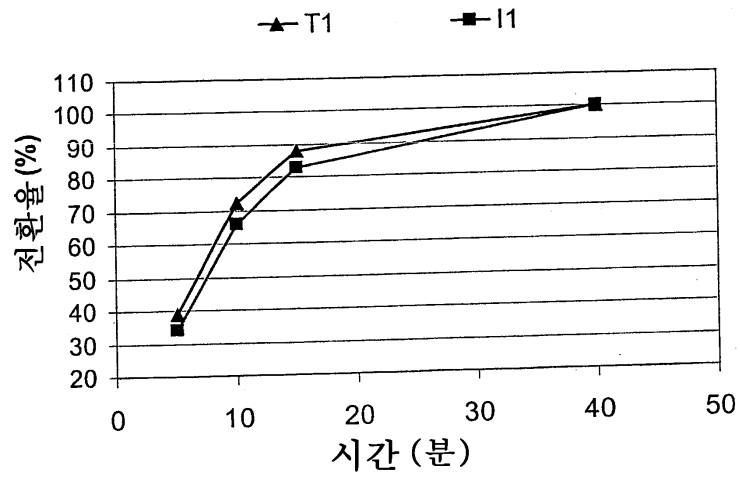
[0200]

[0201] 위의 수학식에서,

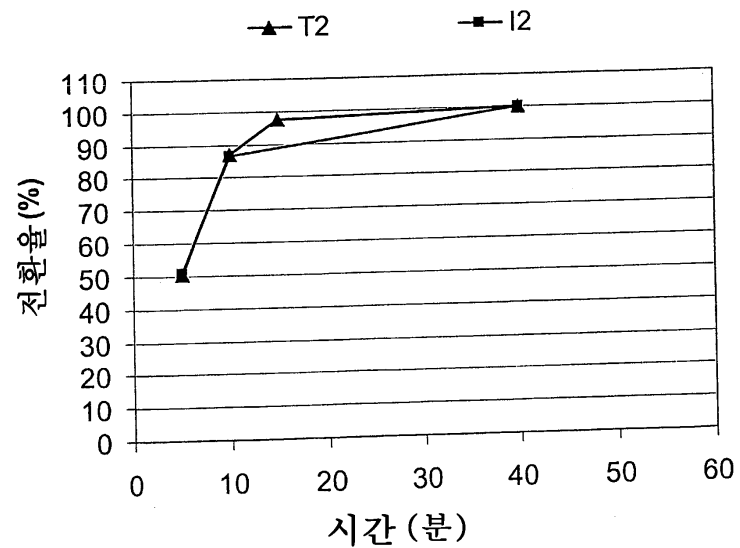
- [0202] C는 톨루엔 중의 중합체 용액의 농도(g/dl)이고,
 [0203] t는 톨루엔 중의 중합체 용액의 유출 시간(100분의 1초)이며,
 [0204] t_0 는 톨루엔의 유출 시간(100분의 1초)이고,
 [0205] $n_{\text{고유}}$ 는 고유 점도(dl/g)이다.

도면

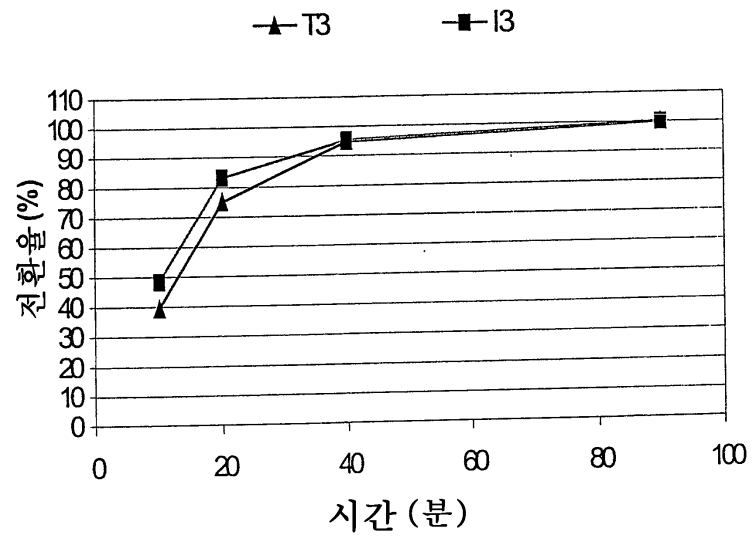
도면1



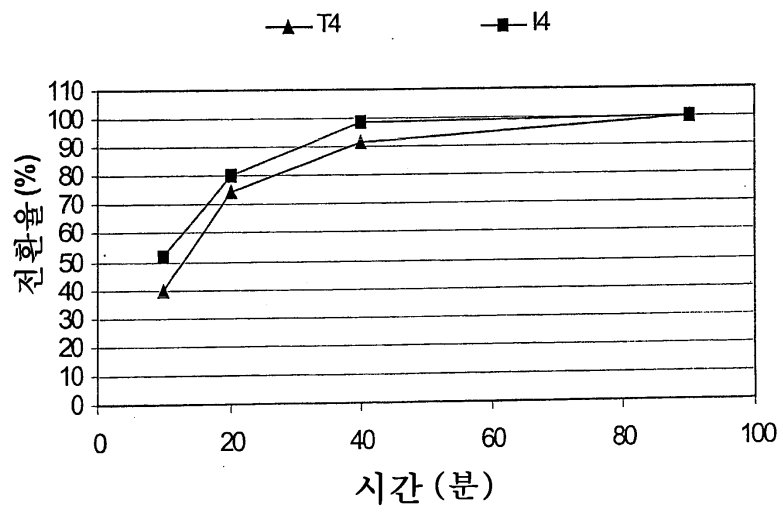
도면2



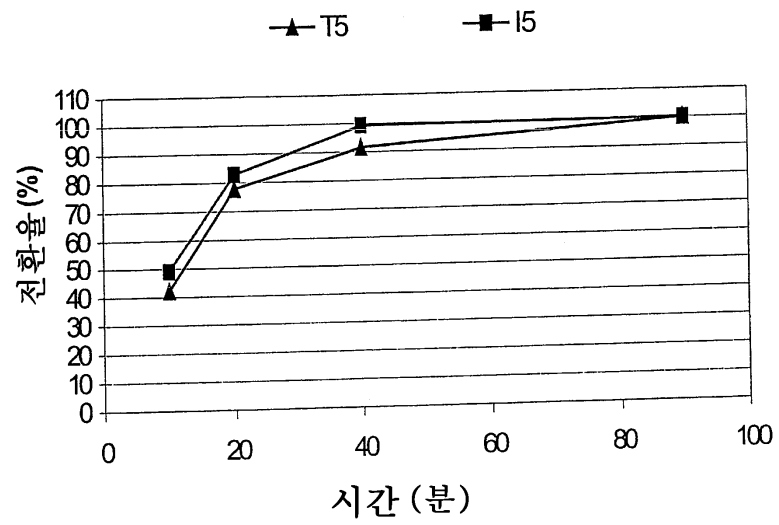
도면3



도면4



도면5



도면6

