



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0077485
(43) 공개일자 2017년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 4/54 (2006.01) C08F 36/06 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01) C08F 4/643 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 4/545 (2013.01)
C08F 36/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0187408
(22) 출원일자 2015년12월28일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
전희정
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
안정현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 공액 디엔의 중합용 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 공액 디엔계 중합체

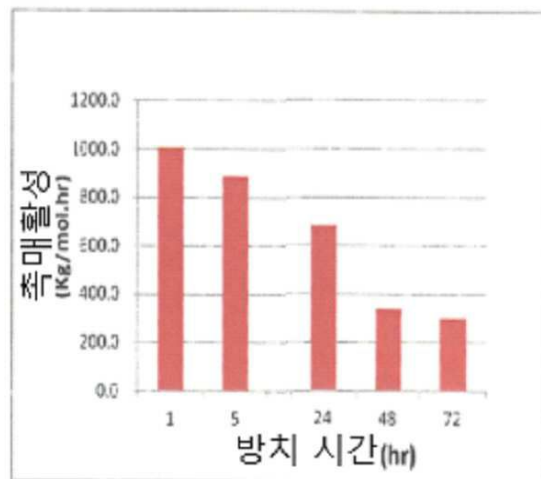
(57) 요약

본 발명은 네오디움 화합물, 트리알킬알루미늄 화합물 및 용매를 예비혼합(premix)하고, 상기 예비혼합물을 1 내지 24시간 동안 방치(stock)하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법, 이의 의해 제조된 촉매 및 이를 이용한 공액 디엔계 중합체의 제조방법을 제공할 수 있다.

본 발명의 촉매의 제조방법에 따르면, 적은 양의 촉매를 사용하면서, 촉매 활성을 향상시킬 수 있으며, 특히 촉매 활성종을 생성하는데 높은 활성을 유지하는 시간을 증대시킬 수 있다.

또한, 상기 촉매를 이용함으로써, 디엔 중합 공정의 생산 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 4/642 (2013.01)

C08F 4/643 (2013.01)

(72) 발명자

유석준

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김수화

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

네오디뮴 화합물, 트리알킬알루미늄 화합물 및 용매를 예비혼합(premix)하고, 상기 예비혼합물을 1 내지 24시간 동안 방치(stock)하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 방치는 10℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 예비혼합은 10℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 방치 단계 이후 할로겐 화합물을 투입하여 반응시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 반응은 0℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 반응 후, 에이징(aging)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 예비혼합 및 방치 단계 사이에 할로겐 화합물을 투입하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 방치 단계후, 에이징(aging)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 9

청구항 6 또는 청구항 8에 있어서,

상기 에이징은 0℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 1분 내지 240분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 트리알킬알루미늄 화합물은 트리이소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리옥틸알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 11

청구항 4에 있어서,

상기 할로젠 화합물은 원소 할로젠, 혼합 할로젠, 할로젠화수소, 유기 할라이드, 무기 할라이드, 금속 할라이드 및 유기금속 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 할로젠 화합물은 t-아밀클로라이드, t-부틸클로라이드, 실리콘 테트라클로라이드 및 티탄 테트라클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조 방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

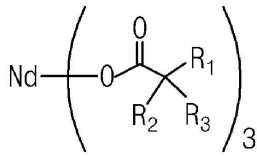
상기 네오디뮴 화합물 : 트리알킬알루미늄의 혼합비는 몰비로서 1.0 : 5.0 내지 200의 양인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 네오디뮴 화합물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서,

R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 네오디뮴 화합물은 Nd(2-에틸헥사노에이트)₃, Nd(네오데카노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디옥틸 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-이소프로필 데카노에이트)₃, Nd(2-부틸-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-헥실-2-옥틸 데카노에이트)₃, Nd(2-t-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 옥타노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 옥타노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-헥실 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 노나노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 노나노에이트)₃ 및 Nd(2-에틸-2-헥실 노나노에이트)₃로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 촉매는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH)를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

상기 용매는 지방족탄화수소계 용매, 시클로지방족탄화수소계 용매 및 방향족 탄화수소계 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 18

청구항 1의 제조방법에 의해 제조된 촉매.

청구항 19

분자량 조절제 및 공액 디엔계 단량체의 혼합물을 준비하는 단계, 및

상기 혼합물을 청구항 18의 촉매와 혼합한 후, 중합 반응하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 공액 디엔계

중합체의 제조방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 공액 디엔계 단량체 100g에 대해 촉매는 0.5g 내지 5g의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 공액 디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 21

청구항 19에 있어서,

상기 분자량 조절제는 상기 네오디뮴 화합물 대비 1 내지 50 당량의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 공액 디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 22

청구항 19에 있어서,

상기 중합 반응은 30℃ 내지 80℃의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 공액 디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 23

청구항 19에 있어서,

상기 공액 디엔계 단량체 100 g 에 대해 네오디뮴 화합물 0.01 내지 0.25 mmol, 트리알킬알루미늄 0.05 내지 50.0 mmol 및 용매는 10 내지 200 mmol의 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 공액 디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 24

청구항 19의 제조방법에 의해 제조된 공액 디엔계 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공액 디엔의 중합용 촉매의 제조방법, 이에 의해 제조된 촉매 및 이를 이용한 공액 디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 타이어, 내충격 폴리스티렌, 구두 밑창, 및 골프공 등 여러 가지 제조 분야에서 고무 혼합물의 수요가 점차 증가함에 따라, 생산량이 부족한 천연고무의 대체 물질로서 석유화학 제품의 중간체인 부타디엔 고무의 가치가 높아지고 있다.

[0003] 하지만, 최근 고유가 상황으로 인한 부타디엔 고무의 주원료 가격이 상승하면서, 합성고무의 원가 상승에 대한 부담이 가중되고 있다.

[0004] 이에, 부타디엔 고무의 생산원가를 절감하기 위해, 부타디엔 고무 생산 공장의 증설과 함께 부타디엔 고무의 공정 기술 개발이 요구되고 있다.

[0005] 상기 부타디엔 고무는 회토류 금속 함유 촉매를 이용한 중합 시스템에 의해 제조되는 것으로 알려져 있다.

특히, 상기 희토류계 금속 함유 촉매 중에서도 네오디뮴 화합물($Nd(OOCR)_3$, 이때 R=알킬기)이 특히 효과적인 것으로 입증되고 있다(특허문헌 1 참조).

[0006] 또한, 네오디뮴 화합물과 알루미늄산화물에 유기 알루미늄 화합물 및/또는 루이스산을 더욱 더한 촉매계는 중합 활성이 높고, 분자량 분포가 좁은 공액 디엔계 중합체를 얻을 수 있다는 보고도 있다.

[0007] 그러나, 이들의 촉매를 이용했을 경우, 일반적으로, 얻을 수 있는 중합체는 분기 구조가 적은 직쇄형이기 때문에, 고무 등의 다른 고분자 재료, 혹은 각종 충전제와 섞이기 어렵고, 부타디엔 예비중합(preforming)으로 인한 고분자 생성으로 인해 중합 반응기의 촉매 투입라인의 막힘 현상 또는 분자량 조절의 어려움 등의 문제가 있다.

[0008] 이에, 네오디뮴 화합물을 이용함으로써, 종래의 문제를 해결하여 가공성을 향상시키면서, 균일한 촉매 활성종 균일화, 높은 활성 및 활성 유지시간을 갖는 촉매의 제조방법 및 이를 이용한 공액 디엔계 중합체의 개발을 필요로 하고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 유럽특허공보 제1 055 659호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 적은 양의 촉매를 사용하면서, 촉매 활성을 향상시킬 수 있는 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 촉매를 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 상기 촉매를 이용하여 생산 효율을 향상시킬 수 있는 공액 디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 나아가, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 공액 디엔계 중합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 네오디뮴 화합물, 트리알킬알루미늄 화합물 및 용매를 예비혼합(premix)하고, 상기 예비혼합물을 1 내지 24시간 동안 방치(stock)하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 촉매를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 분자량 조절제 및 공액 디엔계 단량체의 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 혼합물을 상기 촉매와 혼합한 후, 중합 반응하는 단계를 포함하는 공액 디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0017] 나아가, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 공액 디엔계 중합체를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 촉매의 제조방법에 따르면, 적은 양의 촉매를 사용하면서 촉매 활성을 향상시킬 수 있고, 특히 촉매 활성종을 생성하는데 높은 활성을 유지하는 시간을 증대시킬 수 있다.

[0019] 또한, 상기 촉매를 이용함으로써, 디엔 중합 공정의 생산 효율을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실시예 1 내지 5의 방치 시간 변화에 따른 촉매활성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

- [0022] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 제조방법은 네오디뮴 화합물, 트리알킬알루미늄 화합물 및 용매를 예비혼합(premix)하고, 상기 예비혼합물을 1 내지 24시간 동안 방치(stock)하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 종래 공액 디엔계 중합체의 제조를 위한 촉매 시스템은 네오디뮴 화합물, 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드[이하, DIBAH(diisobutyl aluminum hydride)라 칭함] 등의 알루미늄 화합물, 할로젠 화합물 및 부타디엔을 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 예비중합(preforming)을 수행하는 단계를 포함하며, 상기 촉매 조성물 유래의 촉매를 이용하여 공액 디엔계 단량체를 중합 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0026] 그러나, 종래의 공액 디엔계 중합체의 제조방법에 따르면, 첫째, 촉매 조성물에 알킬화 및 분자량 조절 기능을 동시에 수행할 수 있는 DIBAH 등의 알루미늄 화합물을 포함함으로써 공정상 문제점이 발생할 수 있으며, 둘째, DIBAH 등을 이용한 알킬화(Alkylation) 단계에서 다양한 촉매 활성종 생성 가능성을 줄이기 위해 부타디엔을 소량 첨가하여 예비중합을 실시하는데, 부타디엔 예비중합으로 인한 고분자 생성으로 인해 중합 반응기의 촉매 투입 라인이 막히는 문제가 발생할 수 있다. 뿐만 아니라, 셋째, 분자량 조절이 용이하지 않고, 분자량 조절 변화를 확인하는 시점까지 걸리는 시간이 긴 단점이 있을 수 있다. 또한, 넷째, 촉매 활성종을 만들고 높은 활성을 유지하는 시간이 매우 짧기 때문에 연속적인 촉매 공정이 불가피하다.
- [0027] 이에, 본 발명에서는 일 실시예에 따라, 균일한 촉매 활성종 생성, 높은 촉매 활성 및 높은 촉매 활성 유지시간을 향상시키기 위해, (1) DIBAH 대신 트리알킬알루미늄 사용, (2) 예비혼합, 및 (3) 예비혼합 후 방치 단계를 수행함으로써 종래의 생산성 및 공정상 문제를 해결하면서, 본 발명의 목적을 달성하였다. 또한, 더욱 바람직하게는 상기 (1) 내지 (3) 이외에, (4) 할로젠 화합물 투입 후 에이징 단계 수행함으로써 촉매 활성 및 중합체의 전환율 등의 물성 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.
- [0030] 상기 촉매의 제조방법은 (i) 네오디뮴 화합물, 트리알킬알루미늄 화합물 및 용매를 예비혼합(premix)하고(단계 (i)), 상기 예비혼합물을 1 내지 24시간 동안 방치(stock)하는 단계(단계 (ii))를 포함할 수 있다.
- [0031] 구체적으로, 상기 단계 (i)은 촉매 활성종을 생성하는 단계로서, 네오디뮴 화합물, 트리알킬알루미늄 화합물 및 용매를 예비혼합하는 단계이다.
- [0032] 본 발명은 DIBAH 대신 트리알킬알루미늄 화합물을 사용함으로써, 예비중합이 아닌 예비혼합(premix)을 수행할 수 있으므로, 공정상 매우 유리할 뿐만 아니라, 촉매 활성시간을 증대시킬 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서 사용되는 용어 “예비중합(preforming)”이란, 네오디뮴 화합물, DIBAH 등의 알루미늄 화합물 및 할로젠 화합물을 포함하는 촉매 시스템에 있어서, DIBAH 등을 포함하는 경우 이와 함께 다양한 촉매 활성종 생성 가능성을 줄이기 위해 부타디엔 등의 단량체를 소량 첨가하게 되며, 부타디엔 첨가와 함께 촉매 시스템 내에서 전(pre) 중합이 이루어짐을 의미할 수 있다.
- [0034] 또한 용어 "예비혼합(premix)"이란 촉매 시스템에서 중합이 이루어지지 않고 각 화합물들이 균일하게 혼합된 상태를 의미할 수 있다.
- [0035] 상기 예비혼합은 10℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 20℃ 내지 50℃의 온도 범위에서 약 1 시간 내지 24 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도 및 시간 범위에서 예비혼합을 수행하는 경우 최적의 촉매의 활성을 유지할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 단계 (ii)는 촉매활성을 증대시키고, 생산 공정을 단순화 할 수 있는 단계로서, 상기 예비혼합물을 1 시간 내지 24 시간 동안 방치(stock)하는 단계이다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방치는 10℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 1 시간 내지 24 시간 동안, 구체적으로 20℃ 내지 45℃의 온도 범위에서, 더욱 구체적으로 실온에서 수행할 수 있으며, 방치 시간은 구체적으로

1 시간 내지 10 시간, 더욱 구체적으로는 1 내지 5 시간 동안 수행하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 방치 온도 및 시간에서 중합체의 전환율 및 활성을 최적화할 수 있으며, 방치 시간이 길어짐에 따라 활성이 감소할 수 있으나, 24시간 동안은 방치를 하지 않은 경우에 비해 높은 활성을 유지할 수 있다.

[0039] 만일, 상기 트리알킬알루미늄 대신 DIBALH를 사용하는 경우, 짧은 활성 시간 및 공정상 문제로 방치 단계의 수행이 불가능하며, 수행을 한다고 하더라도 낮은 활성을 나타내기 때문에 방치 단계를 수행하는 것이 바람직하지 않다. 이에 반해, 트리알킬알루미늄을 사용하는 경우 높은 활성을 장시간 동안 확보할 수 있으므로 촉매 활성을 더욱 향상시키며 촉매 공정을 단순화 할 수 있다

[0041] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 제조방법에 따르면, 할로젠 화합물을 투입하여 염화반응(chlorination reaction)을 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 할로젠 화합물의 투입 단계는 예를 들면, 예비혼합 이전, 예비혼합 및 방치 단계 사이, 즉 상기 방치 단계 이전에 예비혼합을 수행 하자마자(예비혼합 직후), 또는 상기 방치 단계 이후에 이루어질 수 있다. 바람직하게는 상기 예비혼합 및 방치 단계 사이에 할로젠 화합물을 투입하여 반응시키거나, 또는 방치 단계 이후에 투입하여 반응시키는 것이 유리할 수 있다.

[0042] 상기 혼합물과 할로젠 화합물과의 반응은 0℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 1분 내지 5시간, 구체적으로는 10℃ 내지 50℃의 온도 범위에서 5분 내지 1시간, 더욱 구체적으로 10℃ 내지 45℃의 온도범위에서 20분 내지 1시간 동안 수행될 수 있다.

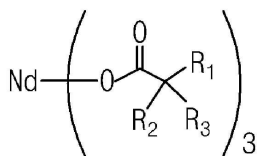
[0044] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 할로젠 화합물을 투입하여 반응시킨 후, 에이징(aging)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0045] 예를 들어 할로젠 화합물을 예비혼합 및 방치 단계 사이에 투입하는 경우, 상기 에이징 단계는 방치 단계 이전 또는 방치 단계 이후에 수행될 수 있고, 상기 할로젠 화합물을 방치 단계 이후에 투입하는 경우, 상기 에이징 단계는 방치 단계 이후에 수행될 수 있다.

[0046] 상기 에이징 단계는 0℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 1분 내지 240분 동안, 구체적으로 30분 내지 240분, 더욱 구체적으로 30분 내지 60분 동안 수행될 수 있다. 본 발명의 촉매는 상기 에이징 단계를 포함함으로써, 중합체의 전환율을 더욱 향상시킬 수 있으며, 상기 에이징을 30분 이상 수행하는 경우 90% 이상의 중합체 전환율을 확보할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따라 사용 가능한 상기 네오디뮴 화합물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다:

[0048] [화학식 1]



[0049]

[0050] 상기 식에서,

[0051] R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0052] 구체적으로, 상기 식에서, R₁은 탄소수 6 내지 10의 선형 또는 분지형 알킬기이며, R₂ 및 R₃는 서로 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 8의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0054] 상기 네오디뮴 화합물은 구체적으로, Nd(2-에틸헥사노에이트)₃, Nd(네오데카노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디옥틸 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-프로

필-2-이소프로필 데카노에이트)₃, Nd(2-부틸-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-헥실-2-옥틸 데카노에이트)₃, Nd(2-t-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 옥타노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 옥타노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-헥실 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 노나노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 노나노에이트)₃ 및 Nd(2-에틸-2-헥실 노나노에이트)₃로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 네오디뮴 화합물은 Nd(2-에틸헥사노에이트)₃, Nd(네오데카노에이트)₃ 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0056] 상기 화학식 1로 표시되는 네오디뮴 화합물의 중량 평균 분자량은 800 내지 1400 일 수 있다.

[0057] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 네오디뮴 화합물의 용해도는 탁한 현상 없이 맑게 용해되는 정도를 의미하는 것으로, 상온에서 비극성 용매 6g 당 약 4g의 네오디뮴 화합물이 용해되는 것이 바람직할 수 있다.

[0058] 상기와 같은 본 발명의 네오디뮴 화합물은 다양한 길이의 알킬기를 치환기로 함유한 카르복실레이트 리간드를 포함함으로써, 네오디뮴 중심 금속 주위에 입체적인 변화를 유도하여 화합물 간의 영김 현상을 방해할 수 있다. 따라서, 종래 네오디뮴 화합물의 문제점이었던 올리고머화를 억제시킬 수 있다. 이에 따라, 중합 용매에 대한 높은 용해도를 확보할 수 있으므로, 높은 활성을 필요로 하는 디엔 중합용 촉매로 사용할 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 트리알킬알루미늄 화합물은 예를 들어 트리이소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 및 트리옥틸알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 트리알킬알루미늄을 사용함으로써 예비혼합이 가능하며, 촉매의 활성을 향상시킬 수 있고, 높은 활성을 오랫동안 유지할 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용매는 지방족탄화수소계 용매, 시클로지방족탄화수소계 용매 및 방향족 탄화수소계 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 용매의 예로는 구체적으로 벤젠, 톨루엔, 헥산, n-헥산, 이소헥산, 헵탄 및 시클로헥산 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 할로젠 화합물은 원소 할로젠, 혼합 할로젠, 할로젠화수소, 유기 할라이드, 무기 할라이드, 금속 할라이드 및 유기금속 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구체적으로는 유기 할라이드, 금속 할라이드 및 유기금속 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0065] 적합한 원소 할로젠으로는 불소, 염소, 브롬 및 요오드가 포함될 수 있다. 적합한 혼합 할로젠으로는 요오드 모노클로라이드, 요오드 모노브로마이드, 요오드 트리클로라이드, 요오드 펜타플루오라이드, 요오드 모노플루오라이드 및 요오드 트리플루오라이드가 포함될 수 있다.

[0066] 적합한 할로젠화수소로는 불화수소, 염화수소, 브롬화수소 및 요오드화수소가 포함될 수 있다.

[0067] 적합한 유기 할라이드로는 t-아밀클로라이드, t-부틸 클로라이드, t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-디-페닐메탄, 브로모-디-페닐메탄, 트리페닐메틸 클로라이드, 트리페닐메틸 브로마이드, 벤질리텐 클로라이드, 벤질리텐 브로마이드, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 메틸 브로모포르메이트, 요오도메탄, 디요오도메탄, 트리오오도메탄 (요오도포름으로도 불리움), 테트라요오도메탄, 1-요오도프로판, 2-요오도프로판, 1,3-디요오도프로판, t-부틸 요오다이드, 2,2-디메틸-1-요오도프로판 (네오펜틸 요오다이드로도 불리움), 알릴 요오다이드, 요오도벤젠, 벤질 요오다이드, 디페닐메틸 요오다이드, 트리페닐메틸 요오다이드, 벤질리텐 요오다이드 (벤잘 요오다이드로도 불리움), 트리메틸실릴 요오다이드, 트리에틸실릴 요오다이드, 트리페닐실릴 요오다이드, 디메틸디요오도실란, 디에틸디요오도실란, 디페닐디요오도실란, 메틸트리요오도실란, 에

틸트리요오도실란, 페닐트리요오도실란, 벤조일 요오다이드, 프로피오닐 요오다이드 및 메틸 요오도포르메이트가 포함될 수 있다.

[0068] 적합한 무기 할라이드로는 삼염화인, 삼브롬화인, 오염화인, 옥시염화인, 옥시브롬화인, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소, 사불화규소, 사염화규소, 사브롬화규소, 삼염화비소, 삼브롬화비소, 사염화셀레늄, 사브롬화셀레늄, 사염화텔루르, 사브롬화텔루르, 사요오드화규소, 삼요오드화비소, 사요오드화텔루르, 삼요오드화붕소, 삼요오드화인, 옥시요오드화인 및 사요오드화셀레늄이 포함될 수 있다.

[0069] 적합한 금속 할라이드로는 사염화주석, 사브롬화주석, 삼염화알루미늄, 삼브롬화알루미늄, 삼염화안티몬, 오염화안티몬, 삼브롬화안티몬, 삼불화알루미늄, 삼염화갈륨, 삼브롬화갈륨, 삼불화갈륨, 삼염화인듐, 삼브롬화인듐, 삼불화인듐, 사염화티타늄, 사브롬화티타늄, 이염화아연, 이브롬화아연, 이불화아연, 삼요오드화알루미늄, 삼요오드화갈륨, 삼요오드화인듐, 사요오드화티타늄, 이요오드화아연, 사요오드화게르마늄, 사요오드화주석, 이요오드화주석, 삼요오드화안티몬 및 이요오드화마그네슘이 포함될 수 있다.

[0070] 적합한 유기금속 할라이드로는 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디메틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디메틸알루미늄 플루오라이드, 디에틸알루미늄 플루오라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디브로마이드, 에틸알루미늄 디브로마이드, 메틸알루미늄 디플루오라이드, 에틸알루미늄 디플루오라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, n-부틸마그네슘 클로라이드, n-부틸마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 트리메틸주석 클로라이드, 트리메틸주석 브로마이드, 트리에틸주석 클로라이드, 트리에틸주석 브로마이드, 디-t-부틸주석 디클로라이드, 디-t-부틸주석 디브로마이드, 디-n-부틸주석 디클로라이드, 디-n-부틸주석 디브로마이드, 트리-n-부틸주석 클로라이드, 트리-n-부틸주석 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 디메틸알루미늄 요오다이드, 디에틸알루미늄 요오다이드, 디-n-부틸알루미늄 요오다이드, 디이소부틸알루미늄 요오다이드, 디-n-옥틸알루미늄 요오다이드, 메틸알루미늄 디요오다이드, 에틸알루미늄 디요오다이드, n-부틸알루미늄 디요오다이드, 이소부틸알루미늄 디요오다이드, 메틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 에틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 에틸마그네슘 요오다이드, n-부틸마그네슘 요오다이드, 이소부틸마그네슘 요오다이드, 페닐마그네슘 요오다이드, 벤질마그네슘 요오다이드, 트리메틸주석 요오다이드, 트리에틸주석 요오다이드, 트리-n-부틸주석 요오다이드, 디-n-부틸주석 디요오다이드 및 디-t-부틸주석 디요오다이드가 포함될 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 할로젠 화합물은 구체적으로 t-아밀클로라이드, t-부틸클로라이드, 실리콘 테트라클로라이드 및 틴 테트라클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 할로젠 화합물은 DEAC(Diethylaluminum chloride)나 EASC(Ethylaluminum Sesquichloride)와 달리 알루미늄-클로라이드 결합이 존재하지 않기 때문에 부가적인 반응 없이 촉매의 활성을 더욱 오래 유지시킬 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 제조방법은 상기 네오디뮴 화합물; 트리알킬알루미늄; 및 용매를 투입하여 10℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 예비혼합을 수행하고, 상기 얻은 예비혼합물에 할로젠 화합물을 투입하여 0℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 반응시킨 후, 상기 반응에서 얻은 생성물을 방치시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0074] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 촉매의 제조방법은 상기 네오디뮴 화합물; 트리알킬알루미늄; 및 용매를 투입하여 10℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 예비혼합을 수행하고, 1 내지 24시간 동안 방치시킨 후, 상기 혼합물에 할로젠 화합물을 투입하여 반응시킨 후, 이를 에이징하는 단계를 포함할 수 있다.

[0075] 또한, 상기 네오디뮴 화합물: 트리알킬알루미늄 화합물의 혼합비는 몰비로서 1.0 : 5.0 내지 200, 구체적으로는 1.0 : 5.0 내지 100 몰비일 수 있다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 네오디뮴 화합물 : 트리알킬알루미늄 : 용매를 0.01 내지 0.25 : 0.05 내지 50.0 : 10 내지 200 몰비의 양으로 사용할 수 있다.

[0078] 한편, 본 발명은 상기 촉매의 제조방법에 의해 제조된 촉매를 제공할 수 있다.

- [0079] 나아가, 본 발명은 상기 촉매를 이용한 공액 디엔계 중합체의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0080] 상기 공액 디엔계 중합체의 제조방법은 분자량 조절제 및 공액 디엔계 단량체의 혼합물을 준비하는 단계(단계 (1)); 및 상기 혼합물을 네오디뮴 화합물, 트리알킬알루미늄 화합물 및 용매를 예비혼합(premix)하고, 상기 예비혼합물을 1 내지 24시간 동안 방치(stock)하는 단계를 포함하여 수행하여 얻은 본 발명의 촉매와 혼합한 후, 중합 반응하는 단계(단계 (2))를 포함할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 네오디뮴 화합물은 공액 디엔계 단량체 100 g을 기준으로 0.01 내지 0.25 mmol, 구체적으로는 0.02 내지 0.12 mmol, 더욱 구체적으로는 0.02 내지 0.08 mmol을 사용할 수 있다.
- [0082] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 예를 들어, 공액 디엔계 단량체 100 g에 대해 네오디뮴 화합물 0.01 내지 0.25 mmol, 트리알킬알루미늄 은 0.05 내지 50.0 mmol 및 용매는 10 내지 200 mmol의 양으로 포함할 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 공액 디엔계 단량체 250g에 대해 촉매는 0.5g 내지 5.0g의 양으로 사용될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 공액 디엔계 중합체의 제조방법에 따르면, 신속하고 용이한 분자량 조절이 가능하고, 촉매 활성이 매우 높아서 저온에서도 중합이 잘 진행되며, 적은 양의 주촉매 사용량으로 중합 반응시간을 감소시킬 수 있다.
- [0086] 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔계 중합체의 제조방법은 분자량 조절제 및 공액 디엔계 단량체의 혼합물을 준비하는 단계를 포함할 수 있다(단계 (1)).
- [0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔계 중합체의 제조방법에 따르면, 상기 분자량 조절제는 촉매 제조시 투입되는 것이 아니라, 공액 디엔계 단량체와 함께 별도로 투입됨으로써, 생산 공정에서 신속한 분자량 조절이 가능하며 공정성을 개선시킬 수 있다.
- [0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어서, 상기 분자량 조절제는 유기 알루미늄 화합물로서, 디메틸 알루미늄 하이드라이드, 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디n-프로필 알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필 알루미늄 하이드라이드, 디n-부틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 디t-부틸 알루미늄 하이드라이드, 디펜틸알루미늄하이드라이드, 디헥실알루미늄하이드라이드, 디사이클로헥실 알루미늄 하이드라이드 및 디옥틸 알루미늄 하이드라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등을 들 수 있다. 이들의 유기 알루미늄 화합물 중에서는, 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하다.
- [0089] 또한, 분자량 조절제로서, 수소 및 트리메틸실란, 트리에틸실란, 트리부틸 실란, 트리헥실 실란, 디메틸실란, 디에틸 실란, 디부틸 실란 및 디헥실시란등의 실란 화합물 등을 들 수도 있다. 이들의 유기 알루미늄 화합물 혹은 실란 화합물은, 1종 만을 사용하거나, 2종 이상을 병용 할 수도 있다. 또한, 유기 알루미늄 화합물과 실란 화합물을 동시에 사용할 수도 있다.
- [0090] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어서, 상기 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 포함될 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 분자량 조절제는 분자량 조절뿐만 아니라, 스캐빈저 역할도 가능하므로, 분자량 조절제의 사용량은 불순물의 양, 및 수분 양에 따라 달라질 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 (1)에서 사용한 분자량 조절제는 주촉매인 네오디뮴 화합물 대비 1 내지 50 당량의 양으로 사용하는 것이 좋다.
- [0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔계 중합체의 제조방법은 네오디뮴 화합물, 트리알킬알루미늄 화합물 및 용매를 예비혼합하고, 상기 예비혼합물을 1 내지 24시간 동안 방치하는 단계를 포함하여 제조된 본 발명의 촉매와 혼합한 후, 중합 반응하는 단계 (단계 (2))를 포함할 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어서, 상기 중합 반응은 30℃ 내지 80℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

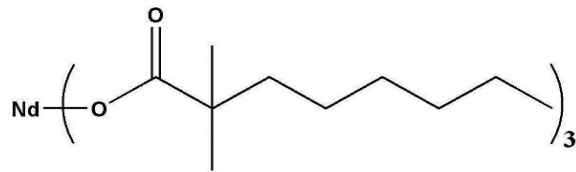
- [0097] 본 발명은 상기 중합체의 제조방법에 의해 제조된 공액디엔계 중합체를 제공할 수 있다.
- [0098] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는 100℃에서의 무니점도(mooney viscosity)가 35 내지 75 일 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무니점도는 예를 들어, Monsanto사 MV2000E로 100℃에서 Rotor Speed 2±0.02rpm, Large Rotor를 사용하여 측정할 수 있다. 이 때 사용된 시료는 실온(23±3℃)에서 30분 이상 방치한 후 27±3g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 측정할 수 있다.
- [0100] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는 시스-1,4-결합 함량이 90% 이상, 구체적으로는 95% 이상인 디엔계 중합체일 수 있다.
- [0101] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)과의 비(Mw/Mn)인 다분산도(PDI; Polydispersity)가 3.7 이하일 수 있으며, 구체적으로는 1.5 내지 3.66일 수 있다. 만일 상기 PDI가 상기 범위를 초과하는 경우 중합체의 내마모성 등이 저하될 수 있다.
- [0102] 본 발명의 일 실시예에 따라 얻어지는 공액 디엔계 중합체는, 이 중합체를 단독으로 또는 다른 합성고무 혹은 천연 고무에 배합하고, 필요에 따라, 기타 첨가제를 첨가하여 승용차, 트럭(트랙), 버스용의 타이어 및 스티드리스 타이어 등의 동계용 타이어의 트레드, 사이드 월등으로 해서 사용할 수 있다. 또한, 그 외의 각종 부재, 호스, 벨트, 방진 고무 등, 각종 산업용품 등, 내마모성등의 기계적 특성이 요구되는 광범위한 용도에 있어서 사용할 수 있다. 또한, 천연 고무 이외의, 유화 중합 SBR(Styrene Butadiene Rubber), 용액 중합 SBR, 폴리 이소프렌, EPM(Ethylene propylene rubber), EPDM(Ethylene propylene diene rubber), 부틸 고무, 수소 첨가 BR, 수소 첨가 SBR등에 배합하여 다수의 용도에 유리하게 적용될 수 있다.
- [0103] 예를 들어, 상기 시스-1,4-폴리부타디엔은 각종 타이어 성분 (타이어 트레드, 사이드월, 서브트레드 및 비드 충전재가 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않음)의 제조에 특히 유용할 수 있다. 상기 시스-1,4-폴리부타디엔은 타이어 스톡의 모든 또는 일부분의 탄성 부품, 또는 타이어 또는 그의 부품의 제조에 유용한 고무 조성물로서 사용될 수 있다.
- [0104] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 시스-1,4-폴리부타디엔이 다른 고무와 병용되어 타이어 스톡의 탄성 부품을 형성할 경우, 이러한 다른 고무는 천연 고무, 합성 고무 및 그의 혼합물일 수 있다.
- [0105] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 합성 고무의 예로는 폴리이소프렌, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 낮은 시스-1,4-결합 함량을 갖는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-코-부타디엔-코-이소프렌) 및 그의 혼합물이 포함될 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 시스-1,4-폴리부타디엔은 호스, 벨트, 신발창, 창 밀봉재(window seal) 및 그 밖의 산업용 제품의 제조에 사용될 수 있다.
- [0107] 상기 고무 조성물은 충전재, 예컨대 무기 및 유기 충전재를 포함할 수 있다. 유기 충전재로는 카본 블랙 및 전분이 포함될 수 있다.
- [0108] 상기 무기 충전재로는 실리카, 알루미늄 히드록시드, 마그네슘 히드록시드, 점토 (수화 알루미늄 실리케이트) 및 그의 혼합물이 포함될 수 있다.
- [0110] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0112] **실시예**
- [0113] 제조예 1: Nd(neodecanoate)₃의 합성
- [0114] 네오데칸산 4.32 g(25 mmol)이 들어있는 100 ml 둥근 플라스크에 100 ml 에탄올을 첨가하고, 상온에서 10분 동안 교반하였다. 이 용액에 25 ml의 1.0M 수산화나트륨 수용액 (25 mmol)을 첨가하고, 상온에서 1 시간 교반하여

제1 혼합 용액을 제조하였다.

[0115] 500 ml 둥근 플라스크에 염화 네오디뮴 수화물 3.0 g(8.3 mmol)을 넣고, 150 ml 헥산과 100 ml 에탄올을 첨가하여 용해시켜 제2 혼합 용액을 제조하였다.

[0116] 상기 제1 혼합 용액을 적하 깔때기에 넣고, 상온에서 상기 2 혼합 용액으로 적하하여 제3 혼합 용액을 제조하였다. 첨가 완결 후, 상온에서 15 시간 교반하였다.

[0117] 상기 제3 혼합 용액을 감압 증류하여 용매를 모두 제거하고, 상기 제3 혼합 용액에 100 ml 헥산과 100 ml의 증류수를 첨가하고, 분별 깔때기에 넣은 후, 3회 반복하여 유기층을 추출하였다. 모아진 유기층에 황산 나트륨을 첨가하고, 상온에서 10분 동안 교반한 다음, 여과하여 얻어진 용액을 감압 증류하여 제거하였다. 그 결과, 헥산에 용해되는 현재 상용되고 있는 보라색 고체의 하기 화학식으로 표시되는 표제 화합물 5.3 g(수율: 96%)를 얻었다.



[0118]

[0119] FT-IR: ν 2956, 2926, 2872, 1512, 1462, 1411, 1375, 1181, 641 cm^{-1}

[0121] **공액 디엔계 중합체의 제조**

[0122] 실시예 1

[0123] 단계 (1): 분자량 조절제 및 공액 디엔계 단량체의 혼합물을 준비하는 단계

[0124] 완전히 건조시킨 유기 반응기에 진공과 질소를 교대로 가한 뒤, 진공 상태의 유리 반응기에 12 wt%의 1,3-부탄 디엔(0.3328 mol)/헥산 혼합 용액을 첨가하고, 약 50°C의 온도 범위에서 약 10분 반응시켜 반응 혼합물을 제조하였다.

[0126] 단계 (2): 중합 반응하는 단계

[0127] 하기 표 1에 기재된 사용량으로 상기 제조예 1의 네오디뮴 화합물과 트리이소부틸알루미늄(TIBA), 및 헥산 7.6 mmol을 약 40°C의 온도 범위에서 약 24 시간 동안 예비혼합하고, 이 예비혼합물을 상온에서 약 1시간 동안 방치하였다. 그 후, t-아밀클로라이드를 첨가하여 약 40°C의 온도 범위에서 약 30분 동안 반응하였고, 동일 온도에서 30 분간 에이징하였다.

[0128] 상기 단계 (2)에서 제조된 반응 혼합물에 상기 촉매를 주입하고, 70에서 약 10분 동안 중합 반응을 실시하여 공액 디엔계 중합체를 얻었다.

[0129] 반응 완료 후 반응 용액의 일부를 취해 전환율을 측정하고, 이를 기반으로 촉매 활성을 계산하여, 그 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0131] 실시예 2

[0132] 상기 단계 (2)에서, 예비혼합 후, 약 5시간 동안 방치한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.

[0134] 실시예 3

[0135] 상기 단계 (2)에서, 예비혼합 후, 약 24시간 동안 방치한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.

- [0137] 실시예 4
- [0138] 상기 단계 (2)에서, 예비혼합 후, 약 48시간 동안 방치한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0140] 실시예 5
- [0141] 상기 단계 (2)에서, 예비혼합 후, 약 72시간 동안 방치한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0143] 실시예 6
- [0144] 상기 단계 (2)에서, 에이징을 1분 동안 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0146] 실시예 7
- [0147] 상기 단계 (2)에서, 에이징을 5분 동안 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0149] 실시예 8
- [0150] 상기 단계 (2)에서, 에이징을 60분 동안 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0152] 실시예 9
- [0153] 상기 단계 (2)에서, 예비혼합 후 약 8시간 동안 방치한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0155] 실시예 10
- [0156] 상기 단계 (2)에서, 예비혼합 후 약 8시간 동안 방치하고, t-아밀클로라이드 대신 t-부틸클로라이드를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0158] 실시예 11
- [0159] 상기 단계 (2)에서, 예비혼합 후 약 8시간 동안 방치하고, t-아밀클로라이드 대신 염화디에틸알루미늄(DEAC)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0161] 실시예 12
- [0162] 상기 단계 (2)에서, t-아밀클로라이드 대신 DEAC을 사용하고, 에이징을 수행하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.
- [0164] 실시예 13

[0165] 상기 단계 (2)에서, t-아밀클로라이드 대신 DEAC을 사용하고, t-아밀 클로라이드를 예비혼합 직후에 첨가하고, 에이징을 수행하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.

[0167] 비교예 1

[0168] 완전히 건조시킨 유기 반응기에 진공과 질소를 교대로 가한 뒤, 진공 상태의 유리 반응기에 12 wt%의 1,3-부탄 디엔(0.3328 mol)/헥산 혼합 용액을 150 g 첨가하였다. 이 유리 반응기에 하기 표 1에 기재된 양으로 상기 제조 예 1의 네오디뮴 화합물, 1,3-부탄디엔, DIBAH 및 DEAC가 혼합된 용액을 첨가하고 70에서 30분 동안 중합 반응을 실시하여, 공액 디엔계 중합체를 얻었다.

[0170] 비교예 2

[0171] 하기 표 1에 기재된 사용량으로 상기 제조예 1의 네오디뮴 화합물, 1,3-부탄디엔, DIBAH 및 헥산 7.6 mmol을 약 70℃의 온도 범위에서 약 24 시간 동안 예비중합하고, 이 예비중합된 생성물을 약 1시간 동안 방치하였다. 그 후, DEAC를 첨가하여 약 40℃의 온도 범위에서 약 30분 동안 반응시켜 얻은 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.

[0173] 비교예 3

[0174] 하기 표 1에 기재된 사용량으로 상기 제조예 1의 네오디뮴 화합물, 1,3-부탄디엔, DIBAH 및 헥산을 약 70℃의 온도 범위에서 약 24 시간 동안 예비중합하고, 예비중합 직후 DEAC를 첨가하여 약 1시간 동안 방치한 촉매를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 공액 디엔계 중합체를 얻었다.

[0176] 실험예 1: 분자량 측정 및 PDI 측정

[0177] 중량평균분자량 및 수 평균 분자량- 중합체(Polymer)의 분자량 및 분자량 분포를 알기 위해 40℃ 조건하에서 THF에 30분간 녹인 후 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography)에 적재하여 흘려주었다.

[0178] 칼럼은 폴리머 라보레토리즈사(Polymer Laboratories)의 상품명 PLgel Olexis) 칼럼 두 자루와 PLgel mixed-C 칼럼 한 자루를 조합하였다. 새로 교체한 칼럼은 모두 혼합상(mixed bed) 타입의 칼럼을 사용하였다. 분자량 계산 시 겔투과크로마토그래피 표준 물질(GPC Standard material)로서 폴리스티렌(Polystyrene)을 사용하였으며, 분석 결과 수 평균 분자량 (Mn), 중량 평균 분자량 (Mw) 및 다분산도(PDI; Polydispersity)를 확인하였다.

표 1

예	Nd ^a (mmol/100gBD) ^a	알루미늄 화합물 ^a (mmol/100gBD) ^a		할로겐 화합물 ^a (mmol/100gBD) ^a		예비혼합/ 예비중합 ^a	방치 시간 ^a /에이징 시간 ^a	TCS ^a	전환율 ^a (%) ^a	활성 ^a (kg[중합 체]/mol[Nd]·h) ^a	Mn ^a	MWD ^a
		DIBAH ^a	TIBA ^a	DEAC ^a	t-AmCl ^a							
실시예 1 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	1h/30min ^a	10.8 ^a	89.8 ^a	1005.0 ^a	159 ^a	2.82 ^a
실시예 2 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	5 h/30min ^a	9.54 ^a	79.5 ^a	890 ^a	173 ^a	3.08 ^a
실시예 3 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	24 h/30min ^a	7.31 ^a	60.9 ^a	682.0 ^a	160 ^a	2.84 ^a
실시예 4 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	48 h/30min ^a	3.62 ^a	30.2 ^a	338.0 ^a	143 ^a	3.66 ^a
실시예 5 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	72 h/30min ^a	3.23 ^a	26.9 ^a	301.0 ^a	223 ^a	2.49 ^a
비교예 1 ^a	0.2 ^a	2.02 ^a	°	0.48 ^a	°	예비중합 ^a	10min/5min ^a	5.91 ^a	55.0 ^a	550 ^a	89 ^a	3.01 ^a

[0179]

표 2

No	Nd ^a (mmol/100gBD)) ^a	알루미늄화합물 ^a (mmol/100gBD) ^a		할로젠 화합물 ^a (mmol/100gBD) ^a		예비혼합/ 예비중합 ^a	방치 시간/에이징 시간 ^a	TCS ^a	전환율 ^a (%) ^a	활성 ^a (kg[중합 체]/mol[Nd]·h) ^a	Mw ^a	MVD ^a
		DIBAH ^a	TIBA ^a	DEAC ^a	t-AmCl ^a							
실시예 6 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	1 h/1min ^a	3.96 ^a	33.0 ^a	369 ^a	195 ^a	3.17 ^a
실시예 7 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	1 h/5min ^a	9.16 ^a	76.3 ^a	855 ^a	168 ^a	2.63 ^a
실시예 1 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	1 h/30min ^a	10.8 ^a	89.8 ^a	1005 ^a	159 ^a	2.82 ^a
실시예 8 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	1 h/60min ^a	10.9 ^a	90.8 ^a	1017 ^a	170 ^a	3.14 ^a
비교예 1 ^a	0.2 ^a	2.02 ^a	°	0.48 ^a	°	예비중합 ^a	10min/5min ^a	5.91 ^a	55.0 ^a	550 ^a	89 ^a	3.01 ^a

[0180]

표 3

No	Nd ^a (mmol/100 gBD) ^a	알루미늄화합물 ^a (mmol/100gBD) ^a		할로젠 화합물 ^a (mmol/100gBD) ^a			예비혼합/ 예비중합 ^a	방치 시간/에이징 시간 ^a	TCS ^a	전환율 ^a (%) ^a	활성 ^a (kg[중 합체]/m ol[Nd]·h) ^a	Mw ^a	MVD ^a
		DIBAH ^a	TIBA ^a	DEAC ^a	t-AmCl ^a	t-BuCl ^a							
실시예 9 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	0.48 ^a	°	예비혼합 ^a	8 h/30min ^a	7.45 ^a	62.1 ^a	695.0 ^a	154 ^a	2.76 ^a
실시예 10 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	°	°	0.48 ^a	예비혼합 ^a	8 h/30min ^a	5.62 ^a	46.8 ^a	524.0 ^a	141 ^a	2.99 ^a
실시예 11 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	0.48 ^a	°	°	예비혼합 ^a	8 h/30min ^a	5.47 ^a	45.6 ^a	510.0 ^a	137 ^a	2.82 ^a
비교예 1 ^a	0.2 ^a	2.02 ^a	°	0.48 ^a	°	°	예비중합 ^a	10min/5m in ^a	5.91 ^a	55.0 ^a	550 ^a	89 ^a	2.01 ^a

[0181]

표 4

No	Nd ^a (mmol/100 gBD) ^a	알루미늄화합물 ^a (mmol/100gBD) ^a		할로젠 화합물 ^a (mmol/100gBD) ^a		할로젠화합물 첨가 시점 ^a	방치 시간/에이징 시간 ^a	TCS ^a	전환율 ^a (%) ^a	활성 ^a (kg[중 합체]/m ol[Nd]·h) ^a	Mw ^a	MVD ^a
		DIBAH ^a	TIBA ^a	DEAC ^a	t-AmCl ^a							
실시예 12 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	0.48 ^a	°	예비혼합 20h ^a	1h/0 ^a	11.47 ^a	95.6 ^a	1070 ^a	101 ^a	2.90 ^a
실시예 13 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	0.48 ^a	°	예비혼합직후 ^a	1h/0 ^a	9.47 ^a	78.9 ^a	832 ^a	96 ^a	3.08 ^a
비교예 2 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	0.48 ^a	°	예비중합 20h ^a	1h/0 ^a	9.15 ^a	76.3 ^a	854 ^a	126 ^a	3.36 ^a
비교예 3 ^a	0.2 ^a	°	10 ^a	0.48 ^a	°	예비중합 직후 ^a	1h/0 ^a	7.92 ^a	66.0 ^a	739 ^a	142 ^a	3.46 ^a

[0182]

[0183] 상기 표 1 및 도 1은 실시예 1 내지 5 및, 비교예 1의 방치 시간 변화에 따른 중합체의 전환율, 활성, 분자량 및 분자량 분포를 비교한 것이다.

[0184] 상기 방치 시간은 1시간, 5시간, 24시간, 48시간, 72시간 및 0시간(비교예 1)로 하여 실험하였다.

[0185] 우선, 표 1 및 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 방치 시간이 길어짐에 따라 중합체의 전환율 및 활성이 점차 감소함을 알 수 있다. 구체적으로 살펴보면, 실시예 1 내지 실시예 3과 같이 알킬화 반응 후 방치를 1시간 내지 24시간 동안 수행한 경우 활성이 682kg/mol.hr 이상이었고, 실시예 1과 같이 1시간을 한 경우 1005.0 kg/mol.hr로 비교예 1에 비해 약 2배 정도 향상됨을 확인하였다.

[0187] 상기 표 2는 할로젠 화합물을 첨가하여 반응 후, 에이징 시간 변화에 따른 중합체의 전환율, 활성, 분자량 및 분자량 분포를 비교한 것이다.

[0188] 상기 에이징 시간은 1분, 5분, 30분, 60분 및 0시간(비교예 1)로 하여 실험하였다.

[0189] 우선, 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 에이징 시간이 길어짐에 따라 중합체의 전환율 및 활성이 점차 증가함을 알 수 있다. 구체적으로 살펴보면, 실시예 1, 7 및 8과 같이 할로젠 화합물을 첨가하여 반응시킨 후, 에이징을 5분, 30분 및 60분을 수행한 경우, 에이징을 수행하지 않은 비교예 1에 비해 활성이 1.5배 내지 2배 이상 증가하였다. 또한, 에이징 시간이 30분 이상인 경우 90% 이상의 중합체 전환율을 보임을 확인하였다.

- [0191] 상기 표 3은 할로겐 화합물의 종류에 따른 중합체의 전환율, 활성, 분자량 및 분자량 분포를 비교한 것이다.
- [0192] 상기 할로겐 화합물은 각각 t-아밀클로라이드(t-AmCl), t-부틸클로라이드(t-BuCl) 및 염화디에틸알루미늄(DEAC)을 각각 사용하였다.
- [0193] 우선, 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 할로겐 화합물로서 t-아밀클로라이드를 사용하는 경우, 중합체의 전환율 및 활성이 점차 증가함을 알 수 있다. 구체적으로 살펴보면, 실시예 9와 같이 할로겐 화합물로서 t-아밀클로라이드를 사용하는 경우 t-부틸클로라이드를 사용한 실시예 10 및 염화디에틸알루미늄을 사용한 실시예 11에 비해 중합체의 전환율이 약 50%정도 향상되었고, 촉매의 활성도 약 20% 이상 향상되었다.
- [0195] 상기 표 4는 촉매 제조시 예비중합과 예비혼합 및 할로겐 화합물의 첨가 시점에 따른 중합체의 전환율, 활성, 분자량 및 분자량 분포를 비교한 것이다.
- [0196] 우선, 표 4에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 12 및 실시예 13과 같이 촉매의 제조시 부타디엔을 첨가하지 않고 예비혼합을 하는 경우, 비교예 2 및 3과 같이 부타디엔과 함께 예비중합을 한 경우에 비해 중합체의 전환율 및 활성이 약 40% 이상 향상되었음을 알 수 있다.
- [0197] 또한, 예비혼합을 20시간 동안 수행한 후 할로겐 화합물을 첨가한 실시예 12의 경우 중합체의 전환율이 약 95% 이상으로서, 할로겐 화합물을 예비혼합 직후 첨가한 실시예 13에 비해 약 20% 이상 증가하였으며, 활성이 1070 kg/mol.hr으로 현저히 향상됨을 확인하였다.
- [0198] 이에 반해, 예비중합을 실시한 후 할로겐 화합물을 첨가한 비교예 2와 3의 경우 중합체의 전환율이 약 60% 내지 80% 이내임을 알 수 있다.

도면

도면1

