

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C08F 136/06

C08F 4/70

(21) 출원번호

특 1983-0004721

(22) 출원일자

1983년 10월 05일

(30) 우선권주장

57-174017 1982년 10월 05일 일본(JP)

(71) 출원인

우베고오산 가부시끼가이사 시미즈 야스오

일본국 야마구찌肯 우베시 니시흔마찌 1조메 12-32

(45) 공고일자 1986년 05월 29일

(11) 공고번호 86-000673

(72) 발명자

우에노 하루오

일본국 지바Ken 지바시 이나게까이강 3-3-10-203

아이다까 히데또모

일본국 지바Ken 이시하라시 아오바다이 7조메 66

나까지마 고이찌

일본국 지바Ken 지바시 오미야조 1008

(74) 대리인

이병호

심사관 : 김학수 (책자공보 제1165호)**(54) 기계적 강도를 향상시킨 폴리부타디엔의 제조방법****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

기계적 강도를 향상시킨 폴리부타디엔의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 기계적 강도를 향상시킨 폴리-부타디엔의 제조방법, 특히 단일중합공정에서 기계적 강도를 향상시킨 폴리부타디엔을 제조하는 신규방법에 관한 것이다.

일本国 특허공보(kokoku) 제49-17666호에 코발트 화합물 및 일반식이 AIR_nX_{3-n} 인 (여기서, R은 탄소 수 1내지 6인 알킬기, 페닐기, 또는 사이클로알킬기를 나타내고, X는 할로게원자를 나타내며, n은 1.5 내지 2인수를 나타낸다.) 유기 알미늄 할라이드로 구성되는 시스-1, 4-중합촉매 존재하에 불활성유기 용매중에서, 1, 3-부타디엔을 구성하는 최소한 한부분의 물질을 시스-1, 4-중합한후, 코발트 화합물, 일반식 AIR_3 (여기서, R은 상기에서 정의한 바와 같다)인 유기알미늄화합물, 이황화탄소로 구성되는 1, 2-중합촉매 존재하에, 1, 2-중합하여 상당량의 1, 3-부타디엔 및/또는 상당량의 불활성 유기용매를 가하여 생성된 중합 혼합물을 처리함으로써 폴리부타디엔을 제조하는 방법이 기술되어 있다.

상기의 방법은 두가지 중합공정, 즉 시스-1, 4-중합 및 1, 2-중합으로 구성되기 때문에 두가지 중합 용기 및 두조의 온도조절장치가 필요하다. 따라서 여기에서 요구되는 중합장치는 고가이고, 중합방법도 역시 고가이다. 이러한 방법은 단위시간당 폴리부타디엔의 수율이 너무 작은 결점이 있다.

일本国 특허 공개(kokai) 제56-88408호에 폴리부타디엔의 제조를 위한 단일 공정이 중합방법이 기술되어 있다. 이러한 방벙에 있어서는 시스-1, 4-중합 및 1, 2-중합을 동시에 수행한다. 1, 3-부타디엔은 용매용해성 코발트 화합물, 코발트 화합물 1몰당 1내지 100몰인 일반식 AIR_2X 로 나타내는 디알킬알미늄 할라이드, 이황화탄소로 구성되는 촉매 존재하에 용매중에서 중합한다. 중합 혼합물중의 물의 양이 코발트화합물 1몰당 1몰을 초과하지 않도록 조절한다. 공개공보의 영세서에 따르면, 생성된 폴리부타디엔중에서 비등하는 n-헥산-가용성 분획은 0.4의 낮은 고유점도로서, 이것은 저분자량, 시스-1, 4-구조의 저함유율과 관련됨을 의미한다. 생성된 폴리부타디엔의 비등하는 n-헥산-불용성 분획은 202°C이하의 불만스러운 융점을 나타내고, 중합은 20°C의 저온에서 수행한다.

본 발명의 목적은 1, 3-부타이엔의 시스-1, 4-중합 및 1, 2-중합을 동시에 수행하는 단일중합공정에 의해서 기계적 강도가 향상된 폴리-부타디엔을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 분자량의 크고 시스-1, 4-구조의 함유율이 큰 비등하는 n-헥산-가용성 분획(시스-1, 4-폴리부타디엔)과 융점이 높고 분자량이 큰 비등하는 n-헥산-불용성 분획(1, 2-폴리부타디엔)으로 구성되는 기계적 강도가 우수한 폴리부타디엔의 제조방법을 제공하는 것이다.

상술한 목적들은 다음 단계를 특징으로 한 본 발명에 따른 방법으로 달성할 수 있다 : (A) 중합용매 중에서 적어도 하나의 가용성 코발트 화합물로 구성되는 코발트 촉매 성분, (B) 적어도 하나의 유기 알미늄 할라이드로 구성되는 유기 알미늄 할라이드 촉매 성분, (C) 물과 트리알킬알미늄의 적어도 하나의 반응 생성물로 구성되는 촉매 성분, (D) 이황화탄소 및 페닐이소시아네이트로 구성되는 기로부터 선택한 적어도 하나의 성분으로 구성되는 촉매 성분, 들을 필수적으로 함유하는 촉매 존재하에 중합용매중에 1, 3-부타디엔을 중합하여 비등하는 n-헥산-불용성분획이 중량비 5%내지 30% 및 비등하는 n-헥산-가용성분획이 70%내지 95%인 폴리부타디엔을 제조하고, 중합혼합물로부터 생성된 폴리부타디엔을 분리한다.

본 발명에 따른 방법은 특수한 촉매 존재하에 중합용매중에서 1, 3-부타디엔을 중합하는 단계와 중합혼합물로부터 생성된 폴리-부타디엔을 추출하는 단계로 구성된다. 생성된 폴리부타디엔은 1, 2-폴리부타디엔과 상응한 비등하는 n-헥산-불용설 분획의 중량비 5%내지 30%와 시스-1, 4-폴리부타디엔과 상응한 비등하는 n-헥산-가용성분획의 중량비 70%내지 95%로 구성된다.

본 발명의 방법에 따른 중합과정은 생성된 폴리부타디엔에서 비등하는 n-헥산-가용성분획(시스-1, 4-폴리부타디엔분획)을 용해할 수 있는 중합용매중에서 수행한다. 중합용매에는 비등하는 n-헥산-가용성분획을 용해할 수 있는 적어도 하나의 액상 화합물이 필수적으로 존재한다. 바람직하게는 방향족 탄화수소(예를들면, 벤젠, 톨루엔, 크실렌), 지방족 탄화수소(예를들면, n-헵탄 및 h-헥산), 환상지방족 탄화수소(예를들면, 사이클로헥산), 및 상기한 탄화수소의 할로겐화 화합물(예를들면, 모노클로로벤젠, 0-디클로로벤젠, 디클로로메탄, 1, 2-디클로로에탄 및 1, 1, 2-디리클로론에탄). 탄화수소가 벤젠인 것이 바람직하다.

촉매가 디알킬알미늄 할라이드를 함유할 때, 종합용매에 소량의 물을 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 중합혼합물중의 물의 농도는 50mg/l 이하가 바람직하며 더욱 바람직하게는 10내지 50mg/l 이다.

본 발명의 방법에 있어서, 촉매에는 (A) 중합용매중에 적어도 하나의 가용성 코발트 화합물이 존재하는 코발트 촉매 성분.

(B) 적어도 하나의 유기 알미늄 할라이드가 존재하는 유기 알미늄 할라이드 촉매 성분.

(C) 물과 트리알킬 알미늄의 적어도 하나의 반응생성물이 존재하는 다른 촉매 성분.

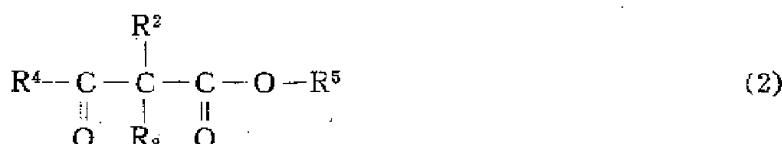
(D) 이황화탄소 및 페닐 이소시아네이트로 구성되는 기로부터 선택된 적어도 하나의 성분이 존재하는 또 다른 촉매 성분이 필수적으로 존재한다.

코발트 촉매 성분(A)에는 중합용매중에서 용해할 수 있는 한 특별한 형태의 화합물로 제한받지 않는 적어도 하나의 코발트 성분 화합물이 존재한다.

예를들어, 코발트 화합물은 다음 일반식(1)의 β -디케톤을 수반한 코발트 착화합물로 구성되는 기로부터 선택할 수 있다.



상기식에서 R^2 및 R^3 는 수소로 기성되는 기로부터 선택된 적어도 하나의 성분 및 탄소수 1내지 3인 지방족 탄화수소기를 나타내고, R^4 및 R^5 는 탄소수 1 내지 3인 지방족 탄화수소기를 나타내며 바람직하게는 다음 일반식(2)의 β -케토산 에스테르를 수반하는 코발트 착화합물이다.



상기식에서, R^2 , R^3 , R^4 및 R^5 는 전술한 일반식(1)에서 정의한 바와 같은 탄소수 60이상인 유기 카복실산의 코발트염이고 다음 일반식(3)은 코발트 할라이드 착화합물이다.



상기식에서, X는 상기 정의한 할로겐, 바람직하게는 염소를 나타내고, n' 는 2 또는 3인 정수를 나타내며, Y는 코발트 할라이드($CoXn$)와 배위결합된 착화합물을 형성할 수 있는 유기배위자를 나타내고, m은 1내지 4의 정수를 나타내며 코발트 착화합물은 올레핀 또는 디엔과 같다.

코발트- β -디케톤 착화합물의 바람직한 예는 코발트(II)아세틸 아세톤산염 및 코발트(III)아세틸 아세톤 산염이다. 코발트- β -케토산 에스테르의 바람직한 예로는 코발트에틸 아세토아세테이트 착화합물이 있다. 유기카복실산의 코발트염은 코발트옥토산염, 코발트 나프тен산염 및 코발트벤조산염으로 구성되는 기로부터 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용 가능한 일반식(3) $CoXn^+ \cdot Ym$ 의 코발트 할라이드 착화합물에 있어서, X는 염소를 나타내고 유기배위자 Y는 아민 화합물(예를들어, 피리딘, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디메틸아닐린), 알콜화합물(예를들어, 메틸알콜 및 에틸알콜), N, N-디알킬아마이드 화합물(예를들어, N, N-디메틸포름아마이드, N, N-디메틸아세트아마이드 및 N, N-디메틸포름아마이드)로 구성되는 기로부터 선택

하는 것이 바람직하다. 특히, 코발트 할라이드 착화합물은 코발트 클로라이드-피리딘 착화합물 또는 코발트클로라이드-에틸알콜 착화합물인 것이 바람직하다.

코발트 착화합물의 예는 이엔과 같다 [예를들면, 1, 3-부타디엔이 (1, 3-부타디엔) [1-(2-메틸-3-부테닐)-π-알릴]코발트인 것과 같다].

또한, 코발트-1, 3-부타디엔 착화합물은 일본국 공개 공보(kokai) 제57-125206호에 기술된 방법에 따라 제조하는데 여기에서 코발트 착화합물은 중합용매와 같은 형태인 불활성유기 용매중에서 1, 3-부타디엔 존재하에 트리알킬알미늄과 반응한다. 생성된 코발트-1, 3-부타디엔 착화합물을 포함하는 생성된 반응 혼합물을 현장법(InSitu method)에 따라 촉매의 제조에 사용할 수 있다.

본 발명에 사용가능한 알루미늄 촉매 성분(B)은 적어도 하나의 일반식(I)의 유기알미늄 할라이드가 존재한다.

$\text{AIR}_n\text{X}_{3-n}$

(I)

상기식에서, R은 탄소수 1내지 6인 알킬기, 페닐기 및 탄소수 5내지 7인 사이클로알킬기로 구성된 기로부터 선택된 성분을 나타내고, x는 할로겐원자를 나타내며, n은 1.5내지 2.0의 수를 나타낸다.

일반식(I)의 유기 알루미늄 할라이드 화합물은 디알킬알미늄 할라이드로 구성되는 기로부터 선택하는 것이 바람직하다. [예를들어, 디에틸 알미늄 모노클로라이드, 디에틸알미늄 모노브로마이드 및 디이소부틸 알미늄 모노클로라이드, 알킬알미늄 삼, 이할라이드 (예를들어, 에틸 알미늄 삼, 이 염화물)].

촉매성분(C)는 트리알킬 알미늄과 물의 반응 생성물을 최소한 하나 포함한다. 트리알킬 알미늄은 일반식(II)로 나타낸다.

AIR_1^3

(II)

상기식에서, R¹은 탄소수 5내지 7인 사이클로알킬기 및 탄소수 1내지 6인 알킬기로 구성되는 기로부터 선택된 성분을 나타낸다.

본 발명에 사용가능한 트리알킬 알미늄은 트리메틸알미늄, 트리에틸알미늄, 트리-n-프로필 알미늄, 트리-n-부틸알미늄, 트리-이소부틸알미늄, 트리-n-헥실알미늄 및 트리사이클로헥실알미늄 등을 포함하고 있다.

트리알킬알미늄과 물의 반응은 불활성 유기용매(중합용매와 같거나 다른 유기용매)중에 용해한 트리알킬알미늄 용액의 1, 3-부타디엔의 부재 또는 존재하에 물을 적가하여 수행한 후 용액을 교반한다. 다른 방법으로는, 불활성 유기 용매중에 용해한 수용액에 트리알킬알미늄 용액을 가하고, 그 혼합물을 약 0.1내지 30분동안 교반한다.

반응 생성물의 제조에 있어서, 트리알킬알미늄과 물의 분자비는 0.5 : 1 내지 1 : 1의 범위가 바람직하다. 또한, 불활성 유기용매중에 트리알킬알미늄은 불활성 유기용매 ℥ 당 0.1내지 2몰인 것이 바람직하다.

트리알킬알미늄과 물의 반응 생성물을 불활성 유기용매중에서 용액형태로 사용되고 수득된다.

촉매성분(D)에는 이황화탄소(CS_2) 및 페닐이소티오시아네이트($\text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$)에서 선택된 적어도 하나의 황화합물이 존재한다.

촉매의 제조에 있어서, 1, 3-부타디엔 몰당코발트 촉매성분(A)가 0.01밀리몰 이상, 바람직하게는 0.03내지 0.2밀리몰, 알미늄 촉매성분(B)가 0.5밀리몰 이상, 바람직하게는 1밀리몰, 더욱 바람직하게는 2내지 10밀리몰인 것이 바람직하다.

알미늄 촉매성분(B)과 코발트 촉매성분(A)의 분자비 (Al/Co)는 바람직하게는 5 : 10이상, 더욱 바람직하게는 15 : 10이상, 더 더욱 바람직하게는 25 : 1내지 500 : 10이다. 또한, 촉매에서, 1, 3-부타디엔 몰당트리알킬알미늄과 물의 반응생성을 촉매성분(C)가 0.5밀리몰이상, 바람직하게는

1밀리몰이상, 더욱 바람직하게는 1내지 10밀리몰, 트리알킬 알미늄에 있어서, 황산촉매성분(D)가 0.00001내지 0.01몰, 바람직하게는 0.05내지 10몰의 범위인 것이 바람직하다.

촉매에 있어서, 코발트 촉매성분(A)의 몰당 알미늄 촉매성분(B)가 5내지 500몰, 바람직하게는 25내지 500몰의 범위이고 ; 트리알킬알미늄과 물의 반응 생성물 촉매성분(C)가 5내지 300몰, 바람직하게는 10내지 100몰의 범위이며 ; 황산촉매 성분(D)가 0.1내지 100몰, 바람직하게는 1내지 500몰의 범위인 것이 바람직하다.

촉매의 제조에 있어서, 촉매성분(A), (B), (C) 및 (D)를 어떠한 순서로 서로 혼합할 수 있다. 예를 들어, 중합용매에 용해된 1, 3-부타디엔용액에 알미늄 촉매 성분(B)를 가한후, 트리알킬알미늄과 물의 반응생성을 촉매성분(C)를 가하고, 코발트촉매성분(A)를 가하며, 마지막으로 황산 촉매 성분(D)를 가하는 것이 바람직하다.

상기한 방법으로 제조한 촉매는 비등하는 n-헥산-불용성 분획 및 시스-1, 4-구조의 비등하는 n-헥산-가용성 분획의 함유율이 큰 부타디엔의 제조에 효과적이다. 이러한 형태의 폴리부타디엔은 향상된 기계적 강도를 나타낸다.

본 발명의 방법에 있어서, 중합방법은 -20°C 내지 80°C, 바람직하게는 20°C내지 70°C에서 대기압 또는 승압하에서 10분내지 5시간동안 수행하는 것이 바람직하다.

종합방법에 있어서, 종합혼합물중에서 1, 3-부타디엔의 초기농도는 종합혼합물 총증량을 기준하여

5% 내지 40%의 범위가 바람직하다.

본 발명의 방법에 따르면, 생성된 폴리-부타디엔은 비등하는 n-헥산-불용성분획(1, 2-구조)의 중량비 5%내지 30% 및 비등하는 n-헥산-가용성분획(시스-1, 4-구조)의 중량비 70%내지 95%로 구성되어 있으므로, 시스-1,4-폴리부타디엔 입자의 특성에 더하여 기계적 향상시킨 강화된 입자로 전환시킬 수 있다.

본 발명의 방법에 있어서, 생성된 폴리-부타디엔중에 비등하는 n-헥산-불용성 분획의 함유율은 알미늄 촉매성분(B), 트리알킬알미늄과 물의 반응 생성물 촉매성분(C) 및 황상촉매성분(D)의 양, 및 트리알킬알미늄과 물의 분자비를 조절함으로써 조절할 수 있다.

생성된 폴리부타디엔에 있어서, 비등하는 n-헥산-불용성분획은 135°C의 테트라하이드로 나프탈레중에서 고유점도[η]가 0.5내지 5.0, 바람직하게는 1.0내지 5.0이고, 1, 2-구조의 함유율이 85%이상, 및 융점이 200내지 220°C인 것이 바람직하다. 또한 생성된 폴리부타디엔의 비등하는 n-헥산-가용성 분획은 30°C의 툴루엔중에서 고유점도[η]가 1.0내지 3.0, 바람직하게는 1.8내지 2.5이고, 시스-1, 4-구조의 유함율이 90% 이상인 것이 바람직하다.

비등하는 n-헥산-가용성 분획의 고유점도를 원하는 값으로 조절하기 위해서, 공지된 분자량조절제 [예를들어, 사이클로옥타디엔(COD)] 또는 알파-올레핀 화합물을 중합 혼합물에 적당량 가할 수 있다.

본 발명의 방법은 경우에 따라서, 중합혼합물중의 1, 3-부타디엔의 일부를 중합용매에 가용성인 코발트화합물 및 시스-1, 4-폴리부타디엔을 제조하기 위한 유기 알미늄할라이드로 구성되는 시스-1, 4-중합촉매의 존재하에 중합용매중에서 제1중합시킨 후, 1, 3-부타디엔의 잔량을 본 발명의 방법에 따라 시스-1, 4-폴리부타디엔의 존재하에 제2중합시켜서 행할 수 있다. 상기한 두 단계의 중합공정에서는, 단일중합공정에서 수득한 것보다 제2중합공정에서 제조한 비등하는 n-헥산-가용성분획의 함유율을 증가시키지 않으면 안된다.

두단계 중합방법을 사용했을 때, 각 중합 용기내에 생성된 폴리부타디엔의 수율은 뚜렷하게 증가한다. 따라서, 제1 시스-1, 4-중합생성을 및 제2 중합생성을의 합은 증가한다. 중합이 끝났을 때, 중합혼합물에 안정제와 중합정지제를 가하여 중합반응을 정지시킨다. 중합정지제는 알미늄 촉매성분과 반응하여 불활성화시킬 수 있는 한 특별한 형태의 화합물로 제한되지 않는다. 통상, 정지제는 지방족 알콜(예를들어, 메틸알콜 및 에틸알콜), 물, 무기산(예를들어, 염산 및 황산), 유기산(예를들어, 아세트산 및 벤조산), 모노에탄올아민, 암모니아, 포스포러스 에스테르 [예를들어, 트리스(노닐페닐) 포스파이트] 및 염화수소가스 등으로 구성시킨다.

안정제는 통상 2, 6-디-3급-부틸-4-메틸페놀 또는 2, 2'-메틸렌-비스(4-메틸-6-3급-부틸페닐)로 구성되며 0.5%내지 2%의 농도로 사용한다. 반응정지된 중합혼합물은 생성된 폴리-부타디엔을 추출하기 위한 공정을 행한다. 추출은 중합 혼합물에 침전제(예를들어, 메틸알콜)를 가하거나, 중합혼합물에 증기를 취입 또는 취입하지 않고 중합혼합물로부터 휘발성물질을 증발시켜서 할 수 있다. 침전된 폴리부타디엔을 중합혼합물로부터 분리하여 메틸알콜 또는 열수로 세척한 후 건조한다.

본 발명의 방법에 따라 수득한 폴리-부타디엔은 통상의 천연고무 및 고시스-1, 4-폴리부타디엔에 사용가능한 공지된 첨가제를 혼합할 수 있다. 또한, 본 발명의 발명의방법에 따라 제조한 폴리부타디엔에 천연고무 및/또는 다른 합성고무물질을 혼합할 수 있다.

본 발명의 방법에 따라 수득한 폴리-부타디엔에서, 비등하는 n-헥산-가용성분획(시스-1, 4-폴리부타이엔분획)은 고분자량이고 시스-1, 4-구조의 함유율이 높으며(예를들어, 90%이상), 비등하는 n-헥산-불용성분획(1, 2-폴리부타디엔 분획)은 고융점(예를들어, 200°C이상)이고, 고분자량이며, 1, 2-구조의 함유율이 높다(예를들어 85% 이상). 따라서, 본 발명의 방법에 의해 제조한 폴리부타디엔은 우수한 기계적 강도를 나타낸다.

본 발명은 다음 실시예에서 더 자세히 설명할 것이다. 실시예에 있어서, 생성된 폴리부타디엔의 비등하는 n-헥산-불용성분획을 실온에서 n-헥산 200mI중에 폴리부타디엔 2g을 훈입시키고, 여과하여 n-헥산-가용성 분획을 제거하며, 쓱쓰레 추출기를 사용하여 n-헥산의 비등점에서 4시간동안 n-헥산-불용성분획을 추출하고, n-헥산에서 추출되지 않은 부획을 분리시키며, 진공하에서 건조시켜서 최종적으로 건조한 분획의 중량을 측정하여 결정한다.

폴리부타디엔의 비등하는 n-헥산-가용성분획을 상기한 추출방법 또는 n-헥산을 용액으로 부터 증발시키는 증발방법으로 생성 추출된 용액을 처리하고, 잔사를 진공하에서 건조시키며, 건조한 분획의 중량을 측정하여 결정한다. 폴리부타디엔중에 비등하는 n-헥산-가용성분획의 시스-1, 4-구조 함유율은 적외선 흡수 스펙트럼 분석기(IR)에 의하여 측정한다. 폴리부타디엔중에 비등하는 n-헥산-불용성 분획의 1, 2-구조의 함유율은 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)에 의하여 측정한다. 폴리부타디엔중에 비등하는 n-헥산-불용성 분획의 융점은 미분주사열량계(DSC)로 측정한 비등하는 n-헥산-불용성분획의 흡열곡선에 나타난 최고점의 온도로 측정한다. 폴리부타디엔중에 비등하는 n-헥산-가용성분획의 고유점도[η]는 30°C의 툴루엔 중에서 측정한다. 폴리부타디엔 중에 비등하는 n-헥산-불용성분획의 고유점도는 135°C의 테트라하이드로 나프탈렌중에서 측정한다.

[실시예 1]

무수 벤젠 860mI에 용해된 무수 1, 3-부타디엔 85g의 용액(물 1.5밀리몰이 함유된 용액)을 교반기, 온도계, 및 질소를 도입하기 위한 입구가 장치된 용량 2ℓ이 가분플라스크 안에 방치한다.

1, 3-부타디엔-벤젠용액에 디메틸암미늄 모노클로라이드 4.0밀리몰을 혼합하고, 분자비(H₂O/AIEt₃) 0.87 : 1인 물과 트리에틸 알미늄의 반응생성을 4밀리몰(알루미늄)의 용액 7.4mI를 혼합하며, 코발트 옥토에이트 0.043밀리몰을 혼합하여 최종적으로 이황화탄소 0.13밀리몰을 혼합한다. 상기한 과정 동안에용액의 온도는 40°C를 유지한다. 생성된 혼합물을 40°C에서 30분동안 중합시킨다.

중합이 끝났을 때, 소량의 2, 6-디-3급-부틸-4-메틸페놀 및 염산을 함유하는 메틸알콜 1ℓ를 생성된 중합혼합물에 가하여 중합반응을 정지시키고 생성된 중합혼합물을 안전시킨다. 침전시킨 중합물을 여과 장치에 의해 중합혼합물로 부터 분리한다. 분리시킨 중합물을 감압하에서 약 20°C로 건조시킨다. 생성된 폴리부타디엔을 37.1g수득한다. 생성된 폴리부타디엔은 1,2-구조의 함유율이 93.5%이고 융점이 205°C이며 고유점도 [η]가 2.9인 비등하는 n-헥산-불용성분획을 중량비 12.7%함유하고 시스-1, 4-구조의 함유율이 96.8%이고 30°C의 톨루엔중에서 고유점도가 2.60인 비등하는 n-헥산-가용성 분획을 87.3%함유한다.

[실시예 2, 3, 4]

각 실시예 2, 3, 4에 있어서는, 실시예 1에 기술한 바와 동일한 방법으로 수행한다. 단, 물과 트리알킬알미늄의 반응생성물의 분자비($H_2O/AlEt_3$) 및 양은 표 1에 표시한 바와 같이 다양하게 변화시켰다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

[실시예 5]

실시예 1에 기술한 바와 동일한 방법으로 수행한다. 단, 물과 트리에틸알미늄의 반응생성물의 분자비($H_2O/AlEt_3$) 및 양은 표 1과 같이 변화시켰으며, 코발트 옥토에이트는 현장법(In Situ method)에 따라 제조한 코발트-부타디엔 착화합물로 대치시켰다. 코발트-부타디엔 착화합물은 삼방콕(three-way cock)이 장치된 200ml용량의 삼각플라스크속에 벤젠에 용해한 1, 3-부타디엔의 중량비 10%용액을 50ml주입하고, 그 용액에 실온에서 벤젠에 용해한 트리알킬알미늄 1.6밀리몰 및 벤젠에 용해한 코발트 옥토에이트 1.5밀리몰을 가한 후 교반시켜서 제조한다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

[실시예 6]

실시예 1에 기술된 바와 동일한 방법으로 수행한다. 단, 1, 3-부타디엔-벤젠용액에 디에틸 알루미늄 모노클로라이드를 가하기 전에 이황화탄소를 가한다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

[실시예 7]

실시예 1에 기술된 바와 동일한 방법으로 수행한다. 단, 이황화탄소를 페닐이소티오시아네이트 1.5밀리몰로 대치시킨다. 결과는 표 1에 나타나 있다.

[표 1]

실시예 번호	분자비 ($H_2O/AlEt_3$)	$H_2O, AlEt_3$ 의 반응생성 물의 양(알미 늄에 대한) (mmole)	폴리부타디엔									
			수 울 (g)	비등하는 n-헥산 —불용성 분획			비등하는 n-헥산-가용성 분획					
				함 유 율 (%)	고 유 점 도 (°C)	융 점 (°C)	고 유 점 도 (°C)	미세구조의 함 유 율 (%)	시 스 구 조 비 율 구 조 트 랜 스 구 조			
2	0.91	7	20.1	19.6	3.30	205	1.59	95.4	2.8	1.8		
3	0.91	5.5	43.5	8.0	3.20	204	2.36	96.3	2.1	1.6		
4	0.95	4	41.0	5.7	2.95	204	2.71	96.8	1.9	1.3		
5	0.90	4	18.6	18.9	3.46	204	1.90	96.7	2.2	1.6		
6	0.87	4	39.5	9.8	2.82	204	2.67	96.9	1.9	1.2		
7(*)	0.87	4	36.5	5.2	2.20	204	2.72	97.1	1.7	1.2		

참고 (*)-페닐 이소티오시아네이트를 사용하였음.

[실시예 8]

실시예 8에 있어서, 실시예 6에서 제조한 폴리부타디엔 고무를 표 2에 표시한 바와 같은 조성물로 전환한다.

[표 2]

조성물	양 (중량부)
폴리부타디엔 고무	100
HAF 탄소(*)	50
나프렌형 프로세스 오일	10
산화 납	5
스베아르산	2
아민형 산화방지제	1
사이클로헥실-벤조티아진선 펜아마이드	1
황	1.5

참고 : (*)-기름흡수 : 탄소 100g 당 80g, 표면적 : 탄소입자 g당 85m²

조성물을 60ml 용량의 브라벤더 플라스토그래프(Brabender plastograph)를 사용하여 률흔합기로 균일하게 혼합하고, 140°C에서 30분간 경화시킨다. 경화방법은 140°C에서 75분간 경화된 조성물의 내굴곡균열성 정도에 따라 조성물의 일부에 적용한다. 경화된 조성물의 특성은 일본국 공업규격(Japanese Industrial Standard) K-6301에 따라 측정한다. 대조목적으로, 상기한 바와 동일한 방법으로 수행했다. 단, 폴리부타디엔 고무를 시판되는 고시스-1, 4-폴리부타디엔으로 대치시켰다.

본 실시예의 경화된 조성물 및 대조실시한 경화된 조성물의 특성이 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

항	목	실 서 예 8	대조 실시 조성물
경도		69	58
300% 모듈러스(kg/cm ²)		140	80
단단 신도(%)		420	540
인장 강도(kg/cm ²)		185	194
인열 강도(kg/cm ²) (*) ₁		57	48
내굴곡 균열성(*) ₂		>300,000	3,000

참고 : (*)₁…지스(JIS) K-6301에 기술된 B-형시험법에 따라 측정한 인열강도

(*)₂…시험용시료에 생성된 균열의 길이가 2mm내지 15mm에 도달 때까지 시행한 굽곡시험의 수로 나타낸 내굴곡 균열성.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 중합용매중에 가용성인 최소 하나의 코발트 화합물을 구성되는 코발트 촉매성분, (B) 최소하나의 유기알미늄 할로겐화합물로 구성되는 유기알미늄 할라이드 촉매성분, (C) 물과 트리알킬알미늄의 최소하나의 반응생성물로 구성되는 촉매성분, (D) 이황화탄소 및 페닐이소티오시아네이트로 구성되는 기로부터 선택한 최소하나의 성분으로 구성되는 촉매성분, 들을 필수적으로 함유하는 촉매존재하에서 중합용매중에 1, 3-부타디엔을 중합하여 비등하는 n-헥산-불용성분획이 중량비 5%내지 30% 및 비등하는 n-헥산-가용성분획이 70%내지 95%인 되도록 폴리부타디엔을 제조하고, 이 중합혼합물로부터 생성된 폴리부타디엔을 분리하는 것을 특징으로한 기계적 강도를 향상시킨 폴리부타디엔의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기한 코발트 화합물을 코발트-β-디케톤 칙화합물, 코발트-β-케토산에스테르 칙화합물, 탄소수 60이상인 유기 카복실산의 코발트염, 코발트할라이드 칙화합물, 올레핀 및 디올레핀에서 선택한 성분과 배위결합한 코반트원자로 구성되는 코발트 칙화합물로 구성되는 기에서 선택하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 유기 알미늄 할라이드가 일반식(I)인 방법 :

AIR_nX_{3-n}

(I)

상기식에서, R은 탄소수 1내지 6인 알킬기, 페닐기 또는 탄소수 5내지 7인 사이클로알킬기로 구성되는 기로부터 선택한 성분을 나타내고, X는 할로겐원자를 나타내며, n은 1.5내지 2.0인 수를 나타낸다.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 트리알킬알미늄이 일반식(Ⅱ)인 방법.

AIR_3^1

(Ⅱ)

상기식에서, R^1 은 탄소수 1내지 6인 알킬기 및 탄소수 5내지 7인 사이클로알킬기로 구성되는 기로부터 선택된 성분을 나타낸다.

청구항 5

제1항에 있어서, 트리알킬알미늄과 물의 반응생성물이 트리알킬알미늄과 물의 분자비 0.5 : 1 내지 1 : 1로 제조하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 트리알킬알미늄과 물의 반응생성물을 불활성 유기성매매에서 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 트리알킬알미늄이 상기 불활성 유기용매의 ℓ 당 0.1내지 2밀리몰 사용하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 불활성 유기용매가 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 환상 지방족 탄화수소 및 상기한 탄화수소의 할로겐화화합물로 구성되는 기에서 선택한 최소한 하나의 성분을 필수적으로 함유하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 종합용매는 생성된 폴리부타디엔의 상기한 비등하는 n-헥산-가용성 분획을 용해할 수 있으며, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 환상 지방족 탄화수소, 및 상기 탄화수소의 할로겐화화합물로 구성되는 기에는 선택한 최소한 하나의 성분을 필수적으로 함유하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 종합용매가 50ml/ ℓ 이하의 물을 함유하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 코발트 촉매화합물 (A)가 1, 3-부타디엔몰당 최소 0.01밀리몰 사용되는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 유기알미늄 할라이드 성분(B)가 1, 3-부타디엔몰당 최소 0.5밀리몰 사용되는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기코발트 촉매성분 (A)와 상기 유기 알미늄 할라이드 촉매성분 (B)의 몰비가 50이상인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 촉매성분(C)가 1, 3-부타디엔 몰당트리알킬알미늄으로 0.5몰리몰이상 사용하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 촉매성분(D)가 1, 3-부타디엔 몰당 0.00001내지 0.01몰 사용하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 촉매가 촉매 성분(A)의 몰당 촉매성분(B)가 10내지 500몰, 촉매성분(C)가 트리알킬 알미늄으로 5내지 300몰, 촉매성분(D)가 0.1내지 500몰로 구성되는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 종합공정을 -20°C 내지 80°C 에서 수행하는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 1, 3-부타디엔이 종합혼합물 총중량을 기준하여 5%내지 40%의 농도를 사용하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 생성된 폴리부타디엔의 비등하는 n-헥산-불용성분획이 135°C의 테트라하이드로나프탈렌중에서 측정한 고유점도가 0.5내지 50이고, 1, 2-구조의 함유율이 85%이상이며, 융점이 200°C내지 220°C인 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 생성된 폴리부타디엔의 비등하는 n-헥산-가용성분획이 30°C의 툴루엔 중에서 측정한 고유점도가 1내지 30이고, 시스-1, 4-구조의 함유율이 90%이상인 방법.