



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월09일

(11) 등록번호 10-1576315

(24) 등록일자 2015년12월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 36/06* (2006.01) *B01J 31/14* (2006.01)  
*C08F 4/44* (2006.01) *C08F 4/54* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7024637
- (22) 출원일자(국제) 2009년03월19일  
 심사청구일자 2014년01월03일
- (85) 번역문제출일자 2010년11월02일
- (65) 공개번호 10-2011-0008074
- (43) 공개일자 2011년01월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2009/002218
- (87) 국제공개번호 WO 2009/121516  
 국제공개일자 2009년10월08일
- (30) 우선권주장  
 MI2008A 000570 2008년04월02일 이탈리아(IT)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2005220349 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 베르살리스 에스.피.에이.  
 이탈리아, 20097 산 도나토 밀라네즈 (밀라노),  
 삐아짜 볼드리니 1
- (72) 발명자  
 비올라, 지안 토마소  
 이탈리아, 아이-48015 세르비아 (라벤나), 6, 비  
 아 제르바시  
 진나, 마리안나  
 이탈리아, 아이-48100 라벤나, 비아 볼카노 31
- (74) 대리인  
 강명구, 이경민

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 **높은 함량의 1,4-시스 단위체를 가지는 분지형 폴리부타디엔을 제조하는 공정**

**(57) 요약**

제자리에서 제조되는 촉매 시스템의 존재하에 지방족 및/또는 고리형-지방족 용매에서 부타디엔의 중합에 의하여 수행되는 폴리부타디엔의 제조를 위한 공정, 상기 촉매 시스템은 다음을 포함함: (i) 가변적 양의 물을 포함하는 공정 용매에 가용성인 네오디움의 카르복실레이트, H<sub>2</sub>O/Nd 몰비는 0.001/1 내지 0.50/1 범위임; (ii) 알루미늄의 알킬 화합물; (iii) 적어도 하나의 Al의 결합이 Al-CI 결합으로 이루어진 알루미늄의 알킬 화합물; 총 Al/Nd 몰비는 4/1 내지 12/1 범위이고, Cl/Nd 몰비는 2/1 내지 6/1 범위이다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

다음의 특징을 가지는 폴리부타디엔 제조 방법:

- \* 92% 초과와 1,4-시스 단위체의 함량;
- \* 30 내지 70의 무니 점도(Mooney viscosity);
- \* 1.9 내지 4의  $M_w/M_n$ ;
- \* 0.4 내지 0.9의 분지 지수(branching index) 값 ( $g_M$ );
- \* 100 내지 450 cP 범위의 스타이렌에서의 절대 점도 (25°C의 온도에서 5%인 용액);

상기 제조는 다음을 특징으로 함:

\*\* 다음을 포함하는 제자리에서(in situ) 제조된 촉매 시스템의 존재하에 지방족 및/또는 고리형-지방족 용매에서 부타디엔의 중합에 의하여 제조가 수행됨:

(i) 가변적인 양의 물을 포함하는 공정 용매에 가용성인 네오디움의 카르복실레이트,  $H_2O/Nd$  몰비는 0.001/1 내지 0.3/1 범위임;

(ii) 알루미늄의 알킬 화합물;

(iii) Al의 적어도 하나의 결합이 Al-Cl 결합으로 이루어진 알루미늄의 알킬 화합물;

총 Al/Nd 몰비는 4/1 내지 12/1 범위이고, Cl/Nd 몰비는 2/1 내지 6/1 범위임.

\*\* 제조는 70°C 내지 130°C 범위의 온도에서 연속으로 수행됨.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 폴리-부타디엔은 95% 초과와 1,4-시스 단위체의 함량을 가짐을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 폴리-부타디엔은 40 내지 60 범위의 무니 점도, 2 내지 3 범위의  $M_w/M_n$  비율; 0.5 내지 0.80의 분지 지수 값( $g_M$ )을 가짐을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 공정 용매에 가용성인 상기 네오디움 카르복실레이트는 네오디움 버사테이트임을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 알루미늄의 알킬 화합물 (ii)는 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 하이드라이드 및 디-이소부틸 알루미늄 하이드라이드에서 선택됨을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 화합물 (iii)은 디에틸 알루미늄 클로라이드, 에틸 알루미늄 세스키클로라이드, 에틸 알루미늄

디클로라이드에서 선택됨을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 지방족 및/또는 고리형-지방족 용매는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산, 사이클로펜탄 및 일족의 혼합물에서 선택됨을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 네오디뮴 카르복실레이트는 중합될 1,000 그램의 부타디엔당 0.1 내지 5 밀리몰 범위의 양으로 사용됨을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 촉매 시스템은 다음 생성물을 개별적으로 반응 환경에 공급하여 제자리에서(in situ) 제조됨을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법: (a) 알킬화제 (ii)의 일부, (b) 염화제(chlorinating agent) (iii)와 나머지 알킬화제 (ii)로 이루어진 혼합물, 그리고 마지막으로 (c) Nd-카르복실레이트 (i)의 용액.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 Al/Cl 몰비는 0.5/1 내지 5/1 범위임을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 온도는 80℃ 내지 95℃ 범위임을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 네오디뮴 카르복실레이트는 유리 카르복실산을 포함하고, RCOOH/Nd 몰비는 0.5/1 미만임을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 방법은, 연속 조건의 대안으로, 온도를 앞에서 명시된 값의 한계 내로 유지하면서, 용매-단량체 혼합물의 기화에 의하여 회분 반응기에서 수행되며, 이 용매-단량체 혼합물은 응축되고, 상기 반응기에 재공급됨을 특징으로 하는 폴리부타디엔 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 높은 함량의 1,4-시스 단위체를 가지는 폴리부타디엔을 제조하는 공정에 관한 것이고, 상기 공정은 Nd의 양이 1 내지 3 밀리몰(mmol)/Kg 부타디엔 범위이고, Al/Nd 몰비(molar ratio)가 4/1 내지 12/1 범위이며, Cl/Nd 몰비가 2/1:6/1의 범위 이내가 되는 양으로 반응 환경에 직접 공급되는 (i) 네오디뮴의 카르복실레이트, 바람직하게는 네오디뮴 버사테이트(versatate), (ii) 알루미늄의 알킬 유도체, (iii) 알루미늄 알킬의 염화(chlorinated) 화합물 간의 반응에 의하여 수득된 촉매 시스템의 존재에서 수행된다.

[0002] 더욱 구체적으로, 본 발명은 분자량 분포 및 분지도(branching degree)가 모두 변화되도록 허용하는, 높은 함량의 1,4-시스 단위체를 가지는 폴리부타디엔의 제조 공정에 관한 것이다. 다시 말해서, 본 발명의 공정은, Mw/Mn 비율에 의하여 나타나는 다분산 지수(polydispersion index)가 1.9 내지 2.5로부터 (이 경우에 좁은 분자량 분포일 것임) 2.5 내지 4까지 (이 경우에 분자량 분포가 넓은 것으로 표시될 것임) 변할 수 있는 분자량 분포 및 높은 시스 함량을 가지는 분지형 폴리부타디엔을 연속 반응기에서 제조할 수 있도록 한다.

[0003] 단순성을 위하여, 별도로 언급하지 않을 경우, 다음의 상세한 설명에서 용어 폴리부타디엔은 90%보다 높은 1,4-시스 단위체 함량을 가지는 폴리부타디엔을 지칭한다.

**배경기술**

[0004] 폴리부타디엔의 유변학적 특징은 (다른 고분자와 마찬가지로) 분자량, 분자량 분포 및 분지도의 직접적인 결과이기 때문에, 동일한 생산 플랜트에서 폴리부타디엔의 구조를 변화시키는 수단을 이용할 수 있음은, 적용분야가

플라스틱 재료의 개질(HIPS)로부터 타이어 산업까지 다양한 넓은 범위의 제품이 수득되도록 한다.

[0005] 트레드(tread) 구성에서의 폴리부타디엔의 용도에 대해서 말하자면, 이들은 일반적으로 선형 폴리부타디엔이거나, 분지형이지만 충전재(filler)의 포획(englobement)을 어렵게 만드는 특성인 과도한 탄성의 원료 고무를 피하기 위하여 분지도가 제한되는 분지형 폴리부타디엔이다. EP-A-1,557,433 및 EP-A-1,650,227은 이들의 제조를 위한 두 가지 상이한 공정을 설명한다. 두 공정 모두 좁은 분자량 분포를 가지는 ( $M_w/M_n < 2.5$  지향적으로) 폴리부타디엔의 제조를 위한 첫번째 단계를 구상한다. 이후의 단계에서, 이렇게 수득한 폴리부타디엔은 EP-A-1,557,433의 경우에는 퍼옥사이드 물질에 의하여, EP-A-1,650,227의 경우에는 가능하게는 말레인화된 극성 기로 작용기화된 에폭시화 식물성 오일 또는 수지의 군에 속하는 커플링제 (coupling agent)에 의하여, 후-개질 (post-modification) 반응을 거친다. 분지형 구조가 두 가지의 상이한 메커니즘에 따라 제조되었다. 실제로, 퍼옥사이드의 사용은 바람직하게는 고분자량(장쇄 분지)을 지향하는 분지를 생성하는 고분자량 분획상의 거대-라디칼 형성을 야기하는 반면, 두 번째 경우에는 전환의 마지막에도 여전히 활성인 말단이 커플링 반응에 관련되었고; 이러한 방식으로, 더 풍부한 저분자량 사슬에 속하는 활성 말단으로 인하여, 더 높은 정도의 분지가 달성된다.

[0006] 상기 공정은 모두 단점을 가진다. 실제로 이들은 어느 수준을 넘어서서 수행될 수 없고, 그렇지 않을 경우에는 불용성 분획이 형성된다. 게다가, 두 반응 단계가 항상 필요한데, 선형 폴리부타디엔으로의 중합 단계 및 두 번째의 앞에서 수득한 선형 폴리부타디엔의 분지 단계가 그것이다. 이미 언급한 바와 같이, 불용성 분획이 나타나지 않고 분지도가 특정 한계를 넘을 수 없다는 사실로 인하여, 두 공정 모두 100°C에서 40 내지 50 범위로 측정되는 무니 점도(Mooney viscosity) 값 및 25°C에서 180-400 cP 범위 내로 측정되는 스타이렌에서 5중량%인 용액의 점도를 가지는 타이어용 폴리부타디엔의 생산에만 적절하다. 이러한 점도 값으로는, 상기 폴리부타디엔이 플라스틱 재료의 개질에서 사용하기에 적절하지 않은데, 이 분야를 위해서는 스타이렌에서의 점도가 180 cP 미만이어야 하고 하한이 40 cP인 범위 내에 있으며, 무니 점도도 35 이상이어야 하기 때문이다.

[0007] 반면에, 플라스틱 재료의 개질제 (modifier)로서 사용되는 물질에 대해서 말하자면, 이들은 스타이렌에서 5중량%인 용액이 25°C에서 낮은 점도, 일반적으로 40-180 cP의 범위 이내의 점도를 가지도록 하는 분자량과 구조를 가지는 폴리부타디엔으로 이루어진다. 이러한 방식으로, 우수한 Izod 값을 가지도록 하는 형태의 HIPS(고강도 폴리스타이렌) 제조를 위하여 적절한 조건이 창출된다. 스타이렌에서 매우 낮은 점도를 가지는 유형이 요구될 경우에 가능하다면 분지형인 플라스틱 재료의 개질을 위한 이러한 폴리부타디엔은, 일반적으로 연속식 또는 회분식의 반응기에서 음이온성으로 합성된다.

[0008] 비닐 단위체가 전혀 없는 고무가 요구될 경우, 지글러-나타(Ziegler-Natta) 유형의 촉매를 사용하여 합성된 폴리부타디엔이 사용된다. 지글러-나타 촉매를 사용하는 네 가지의 상이한 기술이 높은 함량의 1,4-시스 단위체를 가지는 폴리부타디엔의 생산에 이용될 수 있다: 티타늄, 코발트, 니켈 및 네오디뮴. 이들은 촉매의 이러한 그룹 제조에 가장 널리 사용되는 금속이다. 이러한 여러 상이한 유형의 금속을 사용하여 생산된 폴리부타디엔의 특징은 분자량 분산 및 또한 분지도 두 가지 모두에 대하여 상이하며; 비록 시스 단위체의 함량이 변할 수 있기는 하지만, 반응 조건 또는 촉매 성분의 화학량론비에 영향을 미치거나 촉매의 제조에 사용된 혼합물 성분의 특징을 변화시켜, 시스 단위체의 함량이 일반적으로 높게 유지되고 임의의 경우에 96% 초과이다 (> 96%). 일반적으로 MALLS 분석시, Nd를 사용하여 합성된 고분자는 3을 중심으로 하는 분산 지수를 가지는 본질적으로 선형인 구조를 나타내고; 티타늄-기초 촉매를 사용하여 합성된 고분자는 좁은 분자량 분포 ( $M_w/M_n = 2.5-3$ ) 및 본질적으로 선형인 구조를 가지며; 니켈을 사용하여 합성된 고분자는 비교적 높은 MW 분산( $M_w/M_n = 4-4.5$ )과 함께 제한된 분지 및 1,000개의 C 원자마다 약 0.9개의 분지를 가지는 한편, 코발트 기초의 고분자는 3 내지 3.5 범위의 다분산 지수와 함께 일관된 분지(1.7-2개의 분지/1,000개의 탄소 원자)를 가진다. 그러므로 코발트에 기초한 촉매의 사용은 비교적 제한된 다분산 지수를 가지는 분지형 폴리부타디엔이 제조되도록 하고; 따라서 이들의 용액에서의 점도가 Ni 또는 Ti 또는 Nd에 기초하는 고분자의 점도보다 낮다. 그러나 Ti, Ni 및 Co에 기초한 촉매의 사용은, 금속(Co 및 Ni)의 독성 특성으로 인하여 문제가 있고, 따라서 Co 및 Ni의 경우에는, 고분자 용액으로부터 효과적으로 금속을 추출하는 섹션을 이용할 필요성이 있다.

[0009] 게다가, Ti, Co 및 Ni에 기초한 촉매의 사용은 방향족 용매의 사용을 필요로 하는데, 왜냐 하면 중합에 유용한 촉매 착물이 지방족 또는 고리형-지방족 용매에서 불용성이기 때문이다.

[0010] 그러므로 당업자는, 지방족 용매에 가용성인 비독성 금속의 염의 사용이 타이어 용도(선형 내지 적당히 분지형인 폴리부타디엔)로부터 플라스틱 재료의 개질 용도까지 포괄하는 광범위한 생성물을 허용하는 중합 시스템을 이용할 필요성을 느꼈다. 네오디뮴 염을 알루미늄 알킬과 반응시켜 수득된 네오디뮴의 유기 염 기초의 중합 촉

매 및 염화(chlorinating) 물질이 지방족 또는 고리형-지방족 용매에 가용성임이 공지이다. 그러나 이렇게 수득한 고분자는 본질적으로, 분자량 분포가 상당히 넓은 선형 구조를 가진다.

[0011] EP-A-1,431,318은 (a) 네오디뮴의 화합물; (b) 적어도 하나의 할로젠 원자를 포함하는 알루미늄 유기 유도체; (c) 일반식  $AlR_1R_2R_3$ 를 가지는 알루미늄의 유기금속 화합물, 여기서  $R_1$  및  $R_2$ 는 수소 및 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카르빌기에서 선택되고,  $R_3$ 는 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 하이드로카르빌기임; (d) 알루미늄 및 분취량(aliquot)의 부타디엔 및 (e) 아세틸-아세톤과 같은 두자리(bidentate) 킬레이트 착화제(chelating complexing agent)를 포함하는 "사전형성"되고 "양성된(sown)" 촉매 시스템을 사용하는 폴리부타디엔의 제조 공정을 설명한다. 그러므로 이는 "사전형성되고 사전중합된" 촉매 시스템이다. 적절한 공정 조건하에 (70°C 내지 140°C, 바람직하게는 80°C 내지 120°C에서 등온, 또는 50 내지 90°C 범위의 초기 온도 및 100°C 내지 150°C 범위의 최종 온도로 단열) 연장된 분지를 가지는 폴리부타디엔이 수득되고, 이는 (상기 특허의 표 5 참조) 40 내지 45의 무니 점도와 함께 5% 스타이렌 용액에서 75 내지 147 cP의 범위 이내의 점도를 가지는 것이다. 이러한 촉매 시스템으로써, 결과적으로 분지된 구조를 가지는 고분자가 합성에서 직접 수득되었다. 그러나 상기 촉매의 제조는 복잡했고, 주로 다량의 알루미늄 사용으로 인하여 실용적이지 않았으며; 더욱이, 사전형성된 촉매에 부타디엔을 첨가하여 사전중합된 촉매를 제조할 필요성이, 형성된 올리고머의 극성 말단의 회합으로 인한 극도로 점성인 용액의 형성을 야기하고, 따라서 산업적 실시에서 제조 용기로부터 중합 반응기로 상기 사전형성된 촉매를 공급하기가 큰 어려움이 있다.

**발명의 내용**

[0012] 지방족 또는 고리형-지방족 용매에 용해된 네오디뮴의 유기 염으로부터 출발하여 단일 반응 단계로 제자리에서 (in situ) 제조된 중합 촉매를 이용하여 폴리부타디엔이 제조되도록 함에 따라 상기한 단점을 극복하는 공정이 현재 밝혀졌고, 이는 분자 파라미터, 주로 분자량, 분산도 및 분지도에 관하여 타이어 분야 및 또한 플라스틱 재료의 개질제 분야 모두에서 채택될 수 있다. 실제로 본 발명의 공정은 분지도와 분자량 분포가 모두 넓은 범위 내에서 변할 수 있도록 한다.

[0013] 이에 따라, 본 발명이 다음의 특징을 가지는 폴리부타디엔의 제조를 위한 공정에 관계된다:

[0014] \* 92% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 1,4-시스 단위체 함량;

[0015] \* 30 내지 70, 바람직하게는 40 내지 60의 무니 점도;

[0016] \* 1.9 내지 4, 바람직하게는 2 내지 3의  $M_w/M_n$ ;

[0017] \* 0.4 내지 0.9, 바람직하게는 0.5 내지 0.80의 분지 지수 값(branching index value,  $g_m$ );

[0018] \* 100 내지 450 cP 범위의 스타이렌(25°C의 온도에서 5% 용액)에서의 절대 점도;

[0019] 상기 제조는 다음을 특징으로 한다:

[0020] \*\* 제조는 제자리에서 제조된 촉매 시스템의 존재하에 지방족 및/또는 고리형-지방족 용매에서 부타디엔을 중합하여 수행되며, 상기 촉매는 다음을 포함한다:

[0021] (i) 가변적인 양의 물을 포함하는, 공정 용매에 가용성인 네오디뮴의 카르복실레이트, 바람직하게는 네오디뮴 벡사테이트,  $H_2O/Nd$  몰비는 0.001/1 내지 0.50/1, 바람직하게는 0.001/1 내지 0.30/1 범위임;

[0022] (ii) 알루미늄의 알킬 화합물;

[0023] (iii) Al의 적어도 하나의 결합이 Al-C1 결합으로 이루어진 알루미늄의 알킬 화합물;

[0024] 총 Al/Nd 몰비는 4/1 내지 12/1 범위이고, Cl/Nd 몰비는 2/1 내지 6/1 범위임.

[0025] \*\* 제조는 70°C 내지 130°C, 바람직하게는 80°C 내지 95°C 범위의 온도에서 연속으로 수행된다.

[0026]  $g_m$  파라미터(이의 정의에 대해서는, 실험 부분을 참조하라)는 폴리부타디엔 사슬의 선형성 또는 비선형성의 지수이다. 1의  $g_m$  값은 선형 구조의 특징인 한편, 1 미만의 값은 분지형 사슬을 대표한다.  $g_m$  값이 낮을수록, 고분자 사슬의 분지도가 커질 것이다.

[0027] 용어 "무니 점도"는 방법 ASTM D 1646에 따라, 1 분 동안의 예열 및 4 분 동안의 측정 수행에 의하여, 넓은 로

터(L)를 사용하여 100℃에서 측정된 고분자의 점도를 지칭한다.

- [0028] 본 발명의 공정에서 사용되는 용매는 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 사이클로헥산, 사이클로펜탄 및 일족의 혼합물과 같은 지방족 및 고리형-지방족 탄화수소에서 선택된다. 당업자에게 공지인 것과 같이, 용매는 가능한 한 무수성이어야 하고 양성자성 물질이 없어야 한다. 증류에 이어서 알루미늄의 층 및 분자체 3A 또는 4A상에서 처리하는 것으로 적절한 용매를 수득하기에 충분하다.
- [0029] 네오디뮴의 카르복실레이트 (i)에 관해서는, 상기 명시된 물 함량을 가지는 네오디뮴 베타테이트가 바람직하다. 상기 베타테이트는 US-A-6,090,926에 기재된 것에 따라 제조될 수 있다. 그러나 상기 네오디뮴 베타테이트는 0.5/1, 바람직하게는 0.3/1의 RCOOH/Nd 몰비를 초과하지 않는 유리 베타트산의 함량을 가져야 한다.
- [0030] 알루미늄의 알킬 화합물 (ii)에 대해서 말하자면, 이는 일반식 (Ia)  $Al(R)_3$  또는 (Ib)  $AlH(R)_2$ 를 가지는 것에서 선택된 하나 이상의 알루미늄 알킬에서 선택되고, 여기서 R은 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 (이소) 알킬 라디칼을 나타낸다. 화합물 (ii)의 전형적인 예는 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리-n-프로필 알루미늄, 트리-이소프로필 알루미늄, 트리-n-부틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄, 트리펜틸 알루미늄, 트리헥실 알루미늄, 트리사이클로헥실 알루미늄, 트리옥틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필 알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸 알루미늄 하이드라이드, 디-이소부틸 알루미늄 하이드라이드, 디헥실 알루미늄 하이드라이드, 디-이소헥실 알루미늄 하이드라이드이다. 상기 알루미늄 알킬 중에서, 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 하이드라이드 및 디-이소부틸 알루미늄 하이드라이드가 바람직하다.
- [0031] 화합물 (iii)에 관해서는, 이는 일반식  $AlCl_xR_{(3-x)}$ 을 가지는 하나 이상의 화합물에서 선택되며,  $x = 1$  또는 2이고 R은 1 내지 10개의 탄소 원자를 가지는 (이소)알킬 라디칼이다. 전형적인 예는 디에틸 알루미늄 클로라이드, 에틸 알루미늄 세스키클로라이드, 에틸 알루미늄 디클로라이드이다.
- [0032] 반응 조건에 대해서 말하자면, 네오디뮴 카르복실레이트는 중합될 1,000 그램의 부타디엔당 0.1 내지 5 밀리몰 범위의 양으로 사용된다. 양이 0.1 밀리몰 미만일 경우, 반응 속도가 허용 불가능한 값까지 감소되는 반면, 양이 5 밀리몰 초과일 경우, 촉매의 농도가 과도하게 높고, 수득한 고분자의 평균 분자량이 사용하기에 지나치게 낮다. 네오디뮴 카르복실레이트는 바람직하게는 1,000 그램의 부타디엔당 1 내지 3 밀리몰 범위의 양으로 사용된다. 본 발명에서 사용되는  $H_2O/Nd$  비율에 대해서 말하자면, 완전하게 무수성인 네오디뮴 카르복실레이트를 제조하기가 거의 불가능하거나 임의의 경우에 보통의 산업적 실시의 제약으로부터 거리가 먼 상황이 언급된다. 반면에 EP-A-1,840,112에 기재된 것에 따라 변화하는 함량의 물을 가지는 네오디뮴 카르복실레이트, 특히 네오디뮴 베타테이트를 제조할 수 있다. 상기 특허에 명시된 것에 따라, 원하는 분자량 분포 및 분지도와 관련하여, 상기 명시된 범위 이내의  $H_2O/Nd$  비율을 가지는 네오디뮴 카르복실레이트를 제조하고 특징지을 수 있다. 가장 낮은  $H_2O/Nd$  분자 비율에서 작업하여 분자량의 좁은 분포가 존재할 것이고, 체류 시간에 대하여 온도가 70℃보다 높을 경우, 또한 확장된 분지가 이미 언급한 공정 파라미터에 관하여 관찰될 것이다. 반면에 상기 나타난 범위 이내에서, 그러나 더 높은  $H_2O/Nd$  비율로 작업하여, 상기 비율 증가에 따라 완전히 소멸할 때까지 각 분지가 점진적으로 감소되며 더 넓은 분자량 분포가 수득될 것이다.
- [0033] 본 발명의 공정에서, 네오디뮴 카르복실레이트 성분 (i)과 성분 (ii) 사이의 몰비는 보통 1/1 내지 1/30, 바람직하게는 1 내지 1/10 범위이다. 네오디뮴 카르복실레이트 (i)와 성분 (iii) 사이의 몰비는 일반적으로 1/1.5 내지 1/5, 바람직하게는 1/2 내지 1/4 범위이다.
- [0034] 염소 (iii)을 포함하는 알루미늄의 유기 유도체는 염소와 비-염화 알루미늄 알킬 (ii) 사이의 비율이 0.5 내지 5, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 범위이도록 공급된다.
- [0035] 바람직한 구체예에서, 본 발명의 공정에서 사용된 촉매 시스템은 무니 점도를 바람직한 값으로 유지하기에 적절한 양의 알킬화제 (ii), 염화제 (iii)와 알킬화제 (ii)의 일부로 이루어진 혼합물, 그리고 마지막으로 Nd-카르복실레이트의 용액을 반응 환경에 개별적으로 공급하여 형성된다.
- [0036] 본 발명의 공정은 70℃ 내지 130℃ 범위의 온도에서 단일 단계로 수행될 수 있음을 특징으로 하고, 온도 증가는 분지 증가 및 분자량 분포의 광역화, 동시에 분지도의 완전한 소멸까지 점진적인 분지도 감소를 유발하는  $H_2O/Nd$  비율 증가를 야기한다. 분지도의 조절은 또한 반응기 내부의 체류 시간에 관련되지만; 이 파라미터는 공정 온도의 역함수이고, 따라서 체류 시간보다는 온도를 증가시키는 것이 극도로 편리하며, 이에 따라 플랜트의 시간당 생산성(hourly productivity) 감소를 방지한다.

- [0037] 중합의 끝에서, 폴리부타디엔이 소위 플래쉬(Flash) 작업에 의하여 회수되고, 여기서 급속한 압력 감소가 잔류 단량체 및 일부 용매를 증발에 의하여 손실시키고, 그 결과로 용액 중 고분자의 농도 증가를 야기한다.
- [0038] 이후 촉매 시스템은 양성자성 물질, 예를 들어 물에 의하여 퀀칭(quenching)된다.
- [0039] 본 발명의 공정이 하나 이상의 반응기, 바람직하게는 두 직렬 반응기에서 수행될 수 있는 연속 공정임을 기억해야 한다. 대안으로, 상기 공정은 또한 회분 반응기에서 수행될 수 있고, 응축되고 반응기에 재공급되는 용매-단량체 혼합물의 기화로 인하여, 상기 명시된 값 한계 이내로 유지되어야 하는 온도 조절에 주의가 기울여지는데; 이 유형의 반응기는 당업자에 의하여 "끓음 반응기"로서 나타난다.
- [0040] 바람직한 구체예에서, 0.5/1 내지 5/1, 바람직하게는 0.5/1 내지 1.5/1 범위의 Al/Cl 비율을 유지하도록, 염화 화학종이 분취량의 알킬화 화학종과 혼합하여 공급된다. 본 발명의 촉매 시스템은 바람직하게는, (a) 무니 점도를 바람직한 값에서 유지하기에 적절한 양의 알킬화제, (b) 염화제 및 알킬화제의 일부로 이루어진 혼합물, 그리고 마지막으로 (c) Nd-카르복실레이트의 용액을 반응 환경에 개별적으로 공급하여 제조된다.
- [0041] 본 발명의 공정은 단순하고 유연하다는 상당한 장점을 가진다.
- [0042] 유연성에 관해서는, 두 특징적인 파라미터( $H_2O/Nd$  비율 및 온도)가 서로 독립적으로 조절될 수 있고, 따라서 최종 적용분야와 관련하여 원하는 분지도 및 분자량 분포( $M_w/M_n$ )를 달성한다.
- [0043] 분지도 및 분자량 분포 변화의 가능성은 탄성 및 점성 특징이 넓은 범위로 변할 수 있는 수득될 재료가, 플라스틱 재료(폴리스타이렌)의 개질 및 타이어 트레드용 블렌드 제조와 같은 매우 상이한 여러 분야에서 사용될 수 있도록 한다.
- [0044] 예를 들어 비록 동일한 무니(40)를 가지기는 하지만, 22°C에서 5중량% 용액에서 450 내지 100 cP의 범위 이내로 측정된 점도 변화를 가지는 고분자를 제조하는 것이 가능하고: 이러한 점도의 상이함은 다분산 지수가 각각 4로부터 2.5를 지나는 상이한 분자량 분포, 그리고 동시에, 다분산 지수 분자량 분산 감소에 따라 점차 중요해지는 및 더 큰 점도를 가지는 고분자에서 실질적으로 부재하는 더 큰 분지로부터 유래한다. 비제한적 예로서, 높은 점도를 가지는 고분자와는 달리, 지수 값  $g_M$ 은 선형 고분자를 대표하는 1에 가까운 값이고, 낮은 점도를 가지는 고분자에 있어서,  $g_M$ 이 분산된 분지를 특징으로 하는 고분자를 대표하는 0.65까지의 값이 된다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 장점은, 선형 폴리부타디엔의 제조가 먼저 수행되고 이어서 분지화되는 선행기술과는 달리, 단일 단계로 수행된다는 점이다.
- [0046] 마지막으로 상기 공정이 비독성 급속의 존재에서 지방족 용매를 사용하여 수행된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0047] 다음의 실시예는 본 발명을 더욱 잘 이해하도록 제공된다.
- [0048] **실시예**
- [0049] **고분자의 특성 결정**
- [0050] · 무니 점도, 방법 ASTM D 1646에 따름;
- [0051] · 미세구조(microstructure)의 분석 (시스 함량), I.R. 분광학을 통한 내부 방법에 따름;
- [0052] · 절대 점도, T = 25°C에서 5% w/w 스타이렌 용액에서 측정됨;
- [0053] · 분자량 분포(MWD)의 결정, T = 25°C에서 테트라하이드로퓨란에서의 GPC를 통한 내부 방법에 따름;
- [0054] **GPC/MALLS 기술에 의한 평균 분자량의 결정 및 분지 측정.** 다중-각도 광산란 검출기(MALLS)를 전통적인 SEC/RI 용리 시스템과 결합시켜, 크로마토그래프 시스템에 의하여 분리된 거대분자(macromolecule)의 분자량 및 회전 반경의 절대 측정을 동시에 수행할 수 있고; 실제로, 용액 중의 거대분자 화학종으로부터 산란된 빛의 양이 분자량을 얻기 위하여 직접 사용될 수 있는 한편, 산란의 각 변동이 평균 차원에 직접적으로 상관된다. 이용된 기본 관계는 다음과 같다:

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} + 2 A_2 c \quad (1)$$

여기서:

- $K^*$  = 사용된 빛의 파장, 고분자의  $dn/dc$ , 사용된 용매에 의존하는 광학 상수
- $M_w$  = 무게 평균 분자량
- $c$  = 고분자 용액의 농도
- $R_\theta$  = 각도  $\theta$ 에서 측정된 산란된 빛의 강도
- $P_\theta$  = 측정 각도에 따른 산란된 빛 변동을 기술하는 함수, 0인 각도  $\theta$ 에 대하여 1임.

매우 낮은 농도(GPC 시스템을 대표함)에 대하여, (1)은 다음으로 간략화되고

$$\frac{K^*c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P_\theta} \quad (2)$$

다양한 각도에서의 측정 수행,  $\sin^2 \theta/2$ 에 관한 함수  $K^*c/R_\theta$ 의 영 각도에서의 외삽법이 절편 값으로부터 분자량을, 그리고 기울기로부터 회전 반경을 직접 제공한다.

더욱이, 크로마토그램의 모든 단편(slice)마다 이러한 측정이 수행되므로, 분자량 및 또한 회전 반경의 분포 두 가지 모두를 얻을 수 있다.

용액에서의 거대분자 차원은 이들의 분지도에 직접 상관된다: 동일한 분자량에서, 대응하는 선형 거대분자에 대한 거대분자의 차원이 더 작을수록, 분지도가 더 높을 것이고; 고분자의 거대 구조에 관련된 정보가 두 가지 방식으로 추론된다:

1. 정성적으로, 회전 반경과 분자량을 상관시키는 곡선의 기울기를 나타내는 파라미터  $\alpha$ 의 값으로부터: 동일한 분석 조건하에, 이 값이 선형의 거대구조에 따라 감소할 경우, 분지형 거대구조를 가지는 고분자가 존재하며; THF에서의 고-시스 선형 폴리부타디엔에 대한 전형적인 값은 0.58-0.60이다.

2. 정량적으로, 동일한 분자량을 가지는 분지형 거대분자의 평균 이차(quadratic) 회전 반경과 선형 거대분자의 평균 이차 회전 반경 사이의 비율로서 각 거대분자에 대하여 정의되는 분지 지수  $g_M$ 를 평가하여:

$$g_{Mi} = \left[ \frac{\langle r^2 \rangle_b}{\langle r^2 \rangle_l} \right]_{M_i} \quad (3)$$

평균 분지 지수  $g_M$ 은 분자량 분포에 따른 상기 비율의 평균을 나타내며, 0 내지 1 범위이다.

**고분자의 제조에서 사용되는 네오디뮴 벡사테이트**

상기 고분자의 합성은 특히 다음의 요약하는 표에 나타나는 것과 같은 상이한 분취량의 물 및 유리 벡사트산의 존재를 특징으로 하는 여러 유 유형의 Nd-벡사테이트 (Nd1 - Nd5)를 사용하여 수행된다.

	RCOOH/Nd (몰/몰)	H <sub>2</sub> O/Nd (몰/몰)
Nd1	0.5	0.5
Nd2	0.3	0.30
Nd3	0.3	0.1
Nd4	0.3	0.03
Nd5	0.3	0.001

**비교 실시예 1-6**

- [0075] **폴리부타디엔 A-F의 합성**
- [0076] 회분 중합에서, 양성자성 물질(유리 RCOOH 및 H<sub>2</sub>O)의 점진적인 감소는 고분자 특성의 점진적인 개선 (더 낮은 Mw/Mn) 더 유사한 무니 점도를 가지는 고분자 제조를 위한 Nd의 더 적은 소모를 야기함이 증명된다. 기재한 모든 경우에서, 중합이 더 높은 온도에서 수행될 경우에도 고분자는 선형이다 (작업 온도가 60℃인 다른 실시예에 대하여 작업 온도가 80℃인 실시예 6을 비교하라). 상기 폴리부타디엔의 특징이 표 1에 나타난다.
- [0077] **비교 실시예 1- 회분 반응기에서 수행되는 고분자 A의 합성**
- [0078] 헥산의 혼합물로 이루어지고 60℃의 온도로 된 10 kg의 무수 탄화수소 용매가 교반 및 냉각 시스템이 구비된 20-리터 오토클레이브에 공급된다. 다음의 제품이 이 용매에 순서대로 첨가된다: 1,200 g의 무수 부타디엔, 1,000 g의 부타디엔당 2.8 밀리몰의 Nd에 상응하는 Nd1 유형의 Nd 버사테이트, 최종 DIBAH: Nd 몰비가 6이 되는 양의 DIBAH(디이소-부틸 알루미늄 하이드라이드), 마지막으로 Cl: Nd 몰비가 3이 되는 양의 DIBAH-DEAC(디에틸 알루미늄 클로라이드)(1:1)의 혼합물. 90' 후, 반응이 완결되고 중단된 것으로 간주되고; 94%의 전환이 측정된다. 고분자 용액이 반응 용기로부터 추출되고, 폐놀성 황산화제가 첨가된다 (Irganox<sup>R</sup> 1520, 고분자에 대하여 0.06%의 양); 이후 고분자 용액이 증기의 주입에 의하여 끓는 물을 수용하는 용기에 공급되고 교반된다; 이렇게 용매가 제거되고, 응고물 (coagulate)이 수집되는데, 이는 사전에 냉간 캘린더(calender)에서 압축되고, 이후 80℃에서 롤(roll) 캘린더에서 완전히 건조된다.
- [0079] GPC에 의하여 측정된 M<sub>w</sub>는 390,000의 값을 가지는 한편, GPC를 통하여 측정된 분산 지수 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>이 3.8이다. MALLS 분석시, 고분자는 선형(g<sub>M</sub>=1)인 것으로 증명되고, 시스 함량은 96.1%이며, 무니 점도 42이다.
- [0080] **비교 실시예 2- 회분 반응기에서 수행되는 고분자 B의 합성**
- [0081] 실시예 1에 명시된 것과 동일한 조건하에, 그러나 2.5 밀리몰의 Nd/Kg 부타디엔 양의 Nd2 유형의 Nd 버사테이트, 최종 DIBAH: Nd 몰비가 5가 되는 양의 DIBAH, 마지막으로 Cl: Nd 몰비가 3이 되는 양의 DIBAH-DEAC(1:1)의 혼합물을 사용하여, 표 1에 나타난 특징을 가지는 고분자가 제조된다. 90' 후, 전환이 96.5%이다. 고분자에 대하여 0.06% w의 Irganox<sup>R</sup> 1520을 첨가한 후, 용매가 상기한 동일한 절차를 이용하여 제거된다; 고분자의 분석은 이전의 점과 비교하여 상이함을 나타낸다: 특히, M<sub>w</sub> GPC가 380,000이고, 분산 지수가 3.2이다. g<sub>M</sub> 값은 선형 고분자임을 나타내는 1이다. 시스 함량은 95.8%이고, 무니 점도는 44이다.
- [0082] **비교 실시예 3- 회분 반응기에서 수행되는 고분자 C의 합성**
- [0083] 실시예 1에 명시된 것과 동일한 조건하에, Nd3 유형의 Nd 버사테이트의 양이 1,000 g의 부타디엔당 2.2 밀리몰로 감소되고, DIBAH는 최종 DIBAH: Nd 몰비가 4.2이 되는 양, 마지막으로 DIBAH-DEAC(1:1)의 혼합물은 Cl: Nd 몰비가 2.5이 되는 양이다. 이 경우에, 전환은 60' 후 실질적으로 완료된다 (98%). 0.06% w의 Irganox<sup>R</sup> 1520 첨가 후, 고분자 C가 회수된다.
- [0084] 특히, M<sub>w</sub> GPC는 350,000이고, 분산 지수는 2.9이다. g<sub>M</sub> 값은 선형 고분자임을 나타내는 1이고, 시스 함량은 96.1%이며, 무니 점도는 45이다.
- [0085] **비교 실시예 4- 회분 반응기에서 수행되는 고분자 D의 합성**
- [0086] 실시예 1에 명시된 것과 동일한 조건하에, Nd4 유형의 Nd 버사테이트의 양이 1,000 g의 부타디엔당 2.0 밀리몰로 감소되고, DIBAH는 최종 DIBAH: Nd 몰비가 3.6이 되는 양이고, 마지막으로 DIBAH-DEAC(1:1)의 혼합물은 Cl: Nd 몰비가 2.5가 되는 양이다.
- [0087] 이러한 경우에, 전환은 60' 후 실질적으로 완료된다 (99%). 0.06% w의 Irganox<sup>R</sup> 1520을 첨가한 후, 고분자 D가 회수된다.
- [0088] 특히, M<sub>w</sub> GPC는 330,000이고, 분산 지수는 2.6이다. g<sub>M</sub> 값은 선형 고분자임을 나타내는 1이고, 시스 함량은 97%이며, 무니 점도는 43이다.
- [0089] **비교 실시예 5- 회분 반응기에서 수행되는 고분자 E의 합성**
- [0090] 실시예 1에 명시된 것과 동일한 조건하에, Nd6 유형의 Nd 버사테이트의 양은 1,000 g의 부타디엔당 1.6 밀리몰

이고, DIBAH는 최종 DIBAH: Nd 몰비가 3.6이 되는 양이고, 마지막으로 DIBAH-DEAC(1:1)의 혼합물은 Cl: Nd 몰비가 2.5이 되는 양이다. 이 경우에, 전환은 60' 후 실질적으로 완료된다 (99%). 0.06% w의 Irganox<sup>R</sup> 1520를 첨가한 후, 고분자 E가 회수된다.

[0091] 특히, M<sub>w</sub> GPC는 326,000이고, 분산 지수는 2.4이다. g<sub>M</sub> 값은 선형 고분자임을 나타내는 1이고, 시스 함량은 97.5%이고, 무니 점도는 42이다.

[0092] **비교 실시예 6- 고분자 Ebis - 상이한 출발 반응 온도를 가지는 실시예**

[0093] 동일한 절차가 실시예 5에 기재된 것과 같이 수행되는데, Nd5 유형의 Nd 버사테이트의 양이 1,000 g의 부타디엔당 1.6 밀리몰이고, DIBAH는 최종 DIBAH: Nd 몰비가 3.6이 되는 양이고, 마지막으로 DIBAH-DEAC(1:1)의 혼합물은 Cl: Nd 몰비가 2.5가 되는 양이며, 유일한 차이점은 출발 온도가 80℃인 것이다. 이 경우에, 전환이 30' 후에 실질적으로 완료된다 (99%). 0.06% w의 Irganox<sup>R</sup> 1520 첨가 후, 고분자 E<sub>bis</sub>가 회수된다.

[0094] 특히, M<sub>w</sub> GPC는 332,000이고, 분산 지수는 2.5이다. g<sub>M</sub> 값은 선형 고분자임을 나타내는 1이고, 시스 함량은 96.5%이며, 무니 점도는 42이다.

표 1

고분자	Nd 카르복실레이트의 유형	Nd/1000 g BED	DiBAH: DEAC:Nd	Mw	Mw/Mn	gM
A	Nd1	2.8	6:3:1	390	3.8	1.0
B	Nd2	2.5	5:3:1	380	3.2	1.0
C	Nd3	2.2	4.2:2.5:1	350	2.9	1.0
D	Nd4	2.0	3.6:2.5:1	330	2.6	1.0
E	Nd5	1.6	3.6:2.5:1	326	2.3	1.0
Ebis	Nd6	1.6	3.6:2.5:1	332	2.4	1.0

[0096] **실시예 7-11 (연속 반응기에서 합성된 고분자 F, G, H, I, L)**

[0097] 다양한 유형의 네오디뮴 버사테이트를 사용하는 것이 양성자성 물질의 함량에 반비례하는 방식으로 중합 속도의 점진적인 개선을 야기함이 증명된다. 구체적으로, 회분 반응기에서 관찰된 것과 유사하게, 몰 함량 감소가 Mw/Mn 지수의 점진적 감소를 야기한다.

[0098] 그러나 상이한 바와 같이 회분식으로 수행된 테스트와는 달리, 특히 깨끗한 촉매에 있어서, g<sub>M</sub> 지수의 점진적인 값에 의하여 나타나는 분지로 인한 동일한 무니 값과 함께 스타이렌에서의 점진적인 점도 감소가 관찰된다 (고분자 F, G, H, I, L을 비교하라).

[0099] 분지는 합성 온도 증가에 따라 증가한다.

[0100] **실시예 7-11 - 고분자 F, G, H, I, L의 두 번째 합성**

[0101] 무수 부타디엔 및 분자체 3A 층에 통과시켜 무수화된 용매가 각각 100 리터인 두 반응기로 이루어지고 벽-긁개 교반기(wall-scraper stirrer) 및 특수 온도 제어 장치를 구비한 플랜트에, 단량체의 농도가 12.5%w로 증명되고 시간당 부타디엔의 양이 8 kg/시간이 되는 양으로 공급된다. 단량체-용매 혼합물의 온도는 35℃ 이상의 값에서 확립되고, 임의의 경우에 일정하고, 3℃를 초과하지 않는 변동으로 80℃의 값을 중심으로 하는 두 반응기에서의 합성 온도를 (반응기의 자켓(jacket)을 순환하는 증기의 양과 함께) 조절할 수 있도록 확립된다. DIBAH 및 DIBAH-DEAC의 혼합물이 동일한 공급 라인에 순서대로 공급되는 반면 (물로 1:1), Nd-버사테이트는 개별적으로 반응기에 직접 공급되며; 네오디뮴 버사테이트의 양이 DIBAH: Nd 및 DEAC: Nd 비율과 함께 적어도 95%의 총 전환 및 45의 값을 중심으로 하는 최종 생성물의 무니 점도를 달성하기에 충분한 반응 속도를 보장하도록 확립되었다. 실험은 주로 Nd-버사테이트의 유형에 따라 상이하고; 촉매의 다양한 성분의 절대적 양의 변화는, 또한 이들의 상대적 비율과 마찬가지로, 총 전환이 95% 이상이고 무니 점도가 약 4 단위 이하의 변동으로 45를 중심으로 하는 값인 수준으로 반응 조건을 유지시킬 필요성의 직접적인 결과였다. 표 2는 폴리부타디엔 F, G, H, I 및 L의 제조에 채택된 합성 조건, 및 관련 특징을 나타낸다.

[0102] **실시예 12-14 - 고분자 M, N, O의 제조**

[0103] 무수 부타디엔 및 분자체 3A 층에 통과시켜 무수화된 용매가, 각각 100 리터인 두 반응기로 이루어지고 벽-급개 교반기 및 특수 온도 제어 장치를 구비한 이전의 실시예와 동일한 플랜트에, 단량체의 농도가 12.5%w로 증명되고, 시간당 부타디엔의 양이 8 kg/시간이 되는 비율로 공급된다; 단량체-용매 혼합물의 온도는 45°C 이상의 값에서 확립되고, 임의의 경우에 일정하고, 3°C를 초과하지 않는 변동으로 95°C의 값을 중심으로 하는 두 반응기에서의 합성 온도를 (반응기의 자켓을 순환하는 증기의 양과 함께) 조절할 수 있도록 확립된다. DIBAH 및 DIBAH-DEAC의 혼합물이 동일한 공급 라인에 순서대로 공급되는 반면 (물로 1:1), Nd-버사테이트는 개별적으로 반응기에 직접 공급되며; 네오디뮴 버사테이트의 양이 DIBAH:Nd 및 DEAC: Nd 비율과 함께 적어도 97%의 총 전환 및 45의 값을 중심으로 하는 최종 생성물의 무니 점도를 달성하기에 충분한 반응 속도를 보장하도록 확립되었다.

[0104] 실험은 주로 Nd-버사테이트의 유형에 따라 상이했고; 촉매의 다양한 성분의 절대적 양의 변화는, 또한 이들의 상대적 비율과 마찬가지로, 총 전환이 95% 이상이고 무니 점도가 약 4 단위 이하의 변동으로 45를 중심으로 하는 값인 수준으로 반응 조건을 유지시킬 필요성의 직접적인 결과였다. 표 2는 폴리부타디엔 M, N, O의 제조에 채택된 합성 조건을 나타낸다.

[0105] 실시예 15-16 - 고분자 P 및 Q의 제조.

[0106] 무수 부타디엔 및 분자체 3A 층에 통과시켜 무수화된 용매가, 각각 100 리터인 두 반응기로 이루어지고 벽-급개 교반기 및 특수 온도 제어 장치를 구비한 이전의 실시예와 동일한 플랜트에, 단량체의 농도가 12.5%w로 증명되고, 시간당 부타디엔의 양이 8 kg/시간이 되는 비율로 공급된다; 단량체-용매 혼합물의 온도는 55°C 이상의 값에서 확립되고, 임의의 경우에 일정하고, 3°C를 초과하지 않는 변동으로 105°C의 값을 중심으로 하는 두 반응기에서의 합성 온도를 (반응기의 자켓을 순환하는 증기의 양과 함께) 조절할 수 있도록 확립된다. DIBAH 및 DIBAH-DEAC의 혼합물 동일한 공급 라인에 순서대로 공급되는 반면 (물로 1:1), Nd-버사테이트가 개별적으로 반응기에 직접 공급된다; 네오디뮴 버사테이트의 양이 DIBAH: Nd 및 DEAC: Nd 비율과 함께 적어도 99%의 총 전환 및 45의 값을 중심으로 하는 최종 생성물의 무니 점도를 달성하기에 충분한 반응 속도를 보장하도록 확립되었다. 실험은 주로 Nd-버사테이트의 유형에 따라 상이했고; 촉매의 다양한 성분의 절대적 양의 변화가, 또한 이들의 상대적 비율과 마찬가지로, 총 전환이 99% 이상이고 무니 점도가 약 4 단위 이하의 변동으로 45의 값을 중심으로 하는 수준으로 반응 조건을 유지시킬 필요성의 직접적인 결과였다. 표 2는 폴리부타디엔 P 및 Q의 제조에 채택된 합성 조건을 나타낸다.

표 2

[0107]

고분자	Nd 카르복실레이트의 유형	Nd mmoli /1000 g BED	DiBAH: DEAC:Nd	T °C	전환 첫 번째 반응	무니	Mw	Mw/Mn	g <sub>M</sub>	점도 cP
F	Nd1	3.2	8.1:2.9:1	80	83	49	400	3.8	1.0	350
G	Nd2	2.9	6.5:3.1:1	80	87	48	385	3.2	1.0	310
H	Nd3	2.2	4.7:3.1:1	80	92	47	365	2.8	1.0	280
I	Nd4	2.2	3.9:2.5:1	80	94	46	340	2.6	0.98	220
L	Nd5	2.2	3.85:2.6:1	80	95	44	330	2.3	0.97	200
M	Nd3	2.3	4.6:2.8:1	95	95	47	365	2.9	0.96	240
N	Nd4	2.2	3.8:2.45:1	95	97	46	335	2.6	0.94	200
O	Nd5	2.2	3.9:2.5:1	95	99	42	320	2.4	0.92	150
P	Nd4	2.2	3.85:2.4:1	105	99	44	330	2.5	0.86	130
Q	Nd5	2.2	3.9:2.4:1	105	99	47	315	2.4	0.85	110

[0108] 비교 실시예 17-19. 고분자 R, S, T의 합성

[0109] Nd 염에서의 물 함량의 효과를 보여주기 위하여, 염 Nd1이 95°C 및 105°C의 온도에서 상기한 동일한 반응기 구성에서 사용되었다. 표 3은 고분자 R, S 및 T의 제조에 채택된 합성 조건과 함께 이들의 특징을 나타낸다.

표 3

고분자	Nd 카르복실레이트의 유형	Nd mmoli /1000 g BED	DiBAH: DEAC:Nd	T °C	전환 첫 번째 반응	무니	Mw	Mw/Mn	$\eta_{sp}$	점도 cP
R	Nd1	3.2	8.4:3:1	95	86	48	410	3.5	1	420
S	Nd1	3.2	8.8:3.1:1	105	87	46	420	3.7	1	430
T	Nd2	2.9	7.5:3.1:1	105	89	44	390	3.4	1	365

표 2 및 3에 대한 논평

채택된 중합 조건은 Mw/Mn 지수 값의 조절을 위한 Nd 염에서의 Nd: H<sub>2</sub>O 비율의 중요성을 증명하고; 이미 언급한 것과 같이, 물 양의 감소에 따라, 상기 지수 값의 감소와 함께 더 빠른 반응 속도가 관찰된다. 반면에 온도 증가는  $\eta_{sp}$  값의 감소에 의하여 확인되는 바와 같이 분지도의 점진적인 증가를 야기한다. 테스트의 비교 검사는 0.03 미만의(<0.03) Nd:H<sub>2</sub>O 비율을 특징으로 하는 Nd 염만이 150 cP보다 낮은 점도 값을 가지며 광범한 분지형 고분자를 생성함을 나타낸다. 합성이 80°C보다 높은 온도에서 수행될 경우, 0.3보다 높은 물 함량을 가지는 Nd 염에 있어서, 분지가 관찰되지 않는다.