



등록특허 10-2209232



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월29일
(11) 등록번호 10-2209232
(24) 등록일자 2021년01월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 295/00 (2006.01) *C08F 210/08* (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01) *C08F 4/602* (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 295/00 (2013.01)
C08F 36/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7015093
- (22) 출원일자(국제) 2014년11월03일
심사청구일자 2019년06월10일
- (85) 번역문제출일자 2016년06월07일
- (65) 공개번호 10-2016-0084855
- (43) 공개일자 2016년07월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/IB2014/065768
- (87) 국제공개번호 WO 2015/068095
국제공개일자 2015년05월14일
- (30) 우선권주장
MI2013A001830 2013년11월05일 이탈리아(IT)
- (56) 선행기술조사문현
KR100216718 B1*
KR1020090018823 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 이숙주

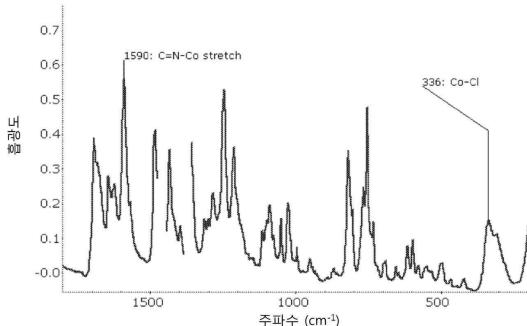
(54) 발명의 명칭 입체 선택적 중합으로부터 1,4-cis/신디오텍티 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔

(57) 요 약

1,4-cis 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오텍티 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 이루어진 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔.

상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 신발 산업 (예를 들면, 신발 밀창의 제조) 및 자동차 및/또는 트럭의 타이어의 제조 모두에 유리하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 4/6028 (2013.01)

C08F 4/7006 (2013.01)

C08F 4/7008 (2013.01)

C08F 4/7042 (2013.01)

C08F 4/7044 (2013.01)

(72) 발명자

리치, 지오바니

이탈리아, 아이-43126 파르마, 비아 이. 사르토리

11/1

리온, 쥬세페

이탈리아, 아이-20133 밀라노, 비아 세사 살디니

38

코폴라, 살바토레

이탈리아, 아이-48121 라벤나, 비아 깔라브리아 26

명세서**청구범위****청구항 1**

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

다음의 화학식 (I)을 가지며, 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록의 및 1,2 신디오텍틱 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 구성된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔:



여기서:

- PB_1 은 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록에 해당하고;
- PB_2 는 1,2 신디오텍틱 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록에 해당하고;

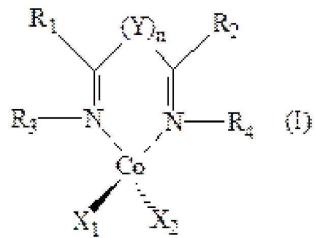
상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 3 몰% 미만의 1,4-*trans* 단위체를 가짐,

을 제조하기 위한, 다음의 단계를 포함하는 방법:

- 1,4-*cis* 리빙 구조를 가지는 폴리뷰타디엔을 획득하기 위하여, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 적어도 하나의 코발트의 착물을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서, 1,3-뷰타디엔을 전체 또는 부분적 입체 선택적 중합을 실시하는 단계;
- 적어도 하나의 모노덴데이트 방향족 포스핀 및 선택적으로 1,3-뷰타디엔을 첨가하는 단계, 및 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 1,2 신디오텍틱 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 구성된 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔을 획득하기 위하여, 상기 입체 선택적 중합을 지속하는 단계.

청구항 10

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물로부터 선택되는 방법:

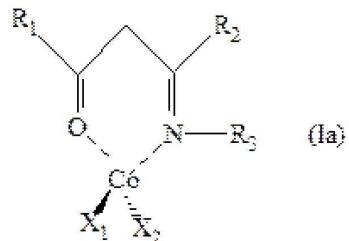


여기서:

- n은 0 또는 1이고;
- Y는 $-\text{CR}'\text{R}''$ 기를 나타내며, 여기서 R' 및 R''는 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기; 또는 선택적으로 치환된 2가 방향족 기를 나타내고;
- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되고; 또는 R_1 및 R_2 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 4 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족, 선택적으로 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기로 치환된 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 헤테로원자를 포함하고;
- R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기; 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- 또는 R_2 및 R_4 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤테로원자를 포함하고;
- 또는 R_1 및 R_3 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤�테로원자를 포함하고;
- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기, $-\text{OCOR}_5$ 기 또는 $-\text{OR}_5$ 기로부터 선택되고 여기서 R_5 는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기로부터 선택됨.

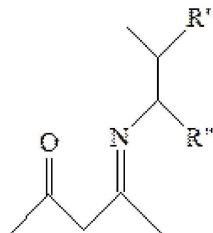
청구항 11

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ia)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물로부터 선택되는 방법:



여기서:

- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- R_3 는 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기; 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되거나; 또는 R_3 는 다음의 화학식을 가지는 케토이민 기를 나타냄:

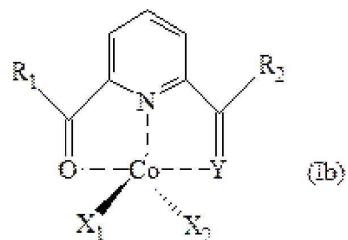


여기서 R' 및 R'' 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, $-OCOR_4$ 기 또는 $-OR_4$ 기로부터 선택되고 여기서 R_4 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로부터 선택됨.

청구항 12

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ib)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물로부터 선택되는 방법:

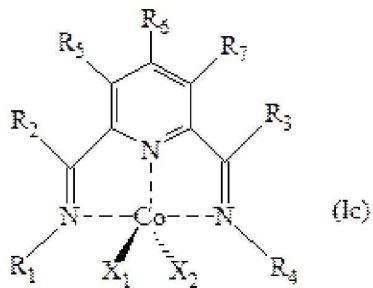


여기서

- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- Y 는 산소 원자를 나타내거나; 또는 $-N-R_3$ 기 여기서 R_3 는 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- 또는, Y 가 a $-N-R_3$ 기를 나타내는 경우, R_2 및 R_3 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 헤테로원자를 포함하고;
- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, $-OCOR_4$ 기 또는 $-OR_4$ 기로부터 선택되고 여기서 R_4 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택됨.

청구항 13

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ic)을 가지는 코발트의 비스-이민-피리딘 착물로부터 선택되는 방법:



여기서:

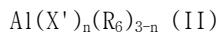
- R₂ 및 R₃는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- R₁ 및 R₄는 서로 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택되고;
- 또는 R₁ 및 R₂는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼테로원자를 포함하고;
- 또는 R₃ 및 R₄는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼테로원자를 포함하고;
- R₅, R₆ 및 R₇는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택되고;
- 또는 R₅ 및 R₆는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼테로원자를 포함하고;
- 또는 R₆ 및 R₇는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼테로원자를 포함하고;
- X₁ 및 X₂는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, -OCOR₈ 기 또는 -OR₈ 기로부터 선택되고 여기서 R₈은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로부터 선택됨.

청구항 14

제9항에 있어서, 상기 촉매 시스템은 탄소가 아닌 원소 M'의 유기 화합물로부터 선택된 적어도 하나의 공촉매를 포함하고, 상기 원소 M'은 원소 주기율표의 2, 12, 13 또는 14족에 속하는 원소로부터 선택되는 방법.

청구항 15

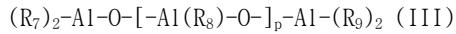
제14항에 있어서, 상기 공촉매는 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬로부터 선택되는 방법:



여기서 X'는 할로겐 원자를 나타내며; R₆은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기로부터 선택되고, 상기 기는 선택적으로 하나 이상의 실리콘 또는 저마늄 원자로 치환되고; n은 0 내지 2 범위의 정수임.

청구항 16

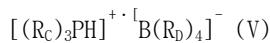
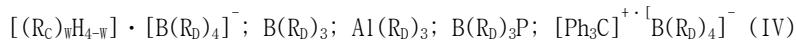
제14항에 있어서, 상기 공촉매는 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인으로부터 선택되는 방법:



여기서 R_7 , R_8 및 R_9 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 이들은 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기로부터 선택되고, 상기 기는 선택적으로 하나 이상의 실리콘 또는 저마늄 원자로 치환되고; p 는 0 내지 1,000 범위의 정수임.

청구항 17

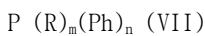
제14항에 있어서, 상기 공촉매는 탄소가 아닌 원소 M' 의 유기금속 화합물 또는 유기금속 화합물의 혼합물로부터 선택되는 방법, 여기서 상기 화합물은 제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른, 일반 화학식 (I), (Ia), (Ib) 또는 (Ic)을 가지는 코발트의 착물로부터 선택된, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물과 반응할 수 있고, 그로부터 결합된 치환기 X_1 또는 X_2 를 추출하여, 적어도 하나의 중성 화합물, 및 리간드에 의해 배운 금속 (Co)을 포함하는 양이온, 및 금속 M' 을 포함하는 비-배위 유기 음이온으로 구성된 이온성 화합물을 형성할 수 있으며, 여기서 음전하는 다중성 구조상에 비편재화 되고, 상기 공촉매는 다음의 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)에 의해 표현되는 알루미늄 및 보론의 유기 화합물로부터 선택됨:



여기서 w 는 0 내지 3 범위의 정수이고, 각각의 R_C 기는 독립적으로 1 내지 10 개의 탄소 원자를 가지는 알킬 기 또는 아릴 기를 나타내며 각각의 R_D 기는 독립적으로 부분 또는 전체적으로 플루오린화된, 6 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 아릴 기를 나타내고, P는 선택적으로 치환된 피롤 라디칼을 나타냄.

청구항 18

제9항에 있어서, 상기 모노텐레이트 방향족 포스핀은 일반 화학식 (VII)을 가지는 방향족 포스핀으로부터 선택되는 방법:



여기서:

- R은 선형 또는 분지형 C_1-C_{16} 알킬 기, C_3-C_{16} 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 알릴 기, 선택적으로 치환된 폐닐로부터 선택되고;
- Ph는 선택적으로 치환된 폐닐이고;
- 서로 상이한 m 및 n 은 1 또는 2이고, $m+n = 3$ 임.

청구항 19

제9에 있어서, 상기 방법은 다음으로부터 선택되는 불활성 유기 용매의 존재하에서 수행되는 방법: 포화 지방족 탄화수소; 포화 사이클로지방족 탄화수소; 모노-올레핀; 할로겐화된 탄화수소.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 불활성 용매 중의 중합될 1,3-뷰타디엔의 농도는 1,3-뷰타디엔 및 불활성 유기 용매의 혼합물의 전체 중량에 관하여 5 중량% 내지 50의 범위인 방법.

청구항 21

제9항에 있어서, 상기 방법은 -70°C 내지 $+120^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 22

제9항에 있어서, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔이 다음의 특성을 가지는 방법:

- 적외선 분석 (FT-IR) 시, 각각 737 cm^{-1} 및 911 cm^{-1} 를 중심으로 하는 $1,4-cis$ 및 $1,2$ 단위체를 대표하는 밴드;
- $^{13}\text{C-NMR}$ 분석 시, 30.7 ppm , 25.5 ppm 및 41.6 ppm 에서 $1,4-cis$ 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록과 $1,2$ 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 사이 접합의 특징적인 신호.

청구항 23

제9항에 있어서, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서:

- $1,4-cis$ 구조를 가지는 블록은 -100°C 이하 범위의 유리 전이 온도 (T_g), -2°C 이하의 융점 (T_m), 및 -25°C 이하의 결정화 온도 (T_c)를 가지고;
- $1,2$ 신디오텍 투구조를 가지는 블록은 -10°C 이하의 유리 전이 온도 (T_g), 70°C 이하의 융점 (T_m), 및 55°C 이상의 결정화 온도 (T_c)를 가지는 방법.

청구항 24

제 9에 있어서, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 1.9 내지 2.2 범위의 M_w/M_n 비 (M_w = 중량 평균 분자량; M_n = 수 평균 분자량)에 상응하는 다분산 지수 (PDI)를 가지는 방법.

청구항 25

제 9에 있어서, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, $1,4-cis$ 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록은 정지 상태하에 (즉, 응력을 받지 않음) 실온에서 비정질이고, 상기 $1,4-cis$ 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 내 존재하는 뷰타디엔 단위체의 전체 몰량에 관하여 96 몰% 이상의 $1,4-cis$ 함량을 가지는 방법.

청구항 26

제 9에 있어서, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, $1,2$ 신디오텍 투구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록은 15% 이상의 신디오텍 트리아드의 함량 [(rr) %]을 가지는 방법.

청구항 27

제 9에 있어서, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, $1,4-cis/1,2$ 몰비는 $15:85$ 내지 $80:20$ 범위인 방법.

청구항 28

제 9에 있어서, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 $100,000\text{ g/mol}$ 내지 $800,000\text{ g/mol}$ 범위의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가지는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 $1,4-cis$ /신디오텍 $1,2$ 구조($1,4-cis$ /syndiotactic $1,2$ structure)를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(stereoregular diblock polybutadiene)에 관한 것이다.

[0002] 더욱 구체적으로, 본 발명은 $1,4-cis$ 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오텍 $1,2$ 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 이루어진 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에 관한 것이다.

배경기술

[0003]

본 발명은 또한 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 이루어진 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 제조 공정에 관한 것이며, 상기 공정은 1,3 뷰타디엔을 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 적어도 하나의 코발트 착물을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서 전체 또는 부분적 입체 선택적 중합(stereospecific polymerization)을 실시하는 단계, 후속으로 적어도 하나의 모노덴데이트(monodentate) 방향족 포스핀 및 선택적으로 1,3-뷰타디엔을 첨가하는 단계, 및 상기 입체 선택적 중합을 지속하는 단계를 포함한다.

[0004]

상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 신발 산업(예를 들면, 신발 밀창의 제조) 및 자동차 및/또는 트럭의 타이어의 제조 모두에 유리하게 사용될 수 있다.

[0005]

공액 다이엔의 입체 선택적 중합은 화학 산업에 있어서 가장 광범위하게 사용되는 고무에 속하는 제품을 획득하기 위한 매우 중요한 공정으로 공지되어 있다.

[0006]

또한 1,3-뷰타디엔의 입체 선택적 중합으로부터 획득될 수 있는 다양한 중합체(즉, 1,4-*cis*; 1,4-*trans*; 신디오택틱 1,2; 아이소택틱 1,2; 어택틱 1,2; 1,2 단위체의 다양한 함량을 가지는 혼합된 1,4-*cis*/1,2 구조) 중에서, 오직 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔 및 신디오택틱 1,2 폴리뷰타디엔만이 산업적으로 제조되고 상용화되는 것으로 공지되어 있다. 상기 중합체에 관한 추가적인 세부 사항은 예를 들면, 다음의 문헌에서 찾을 수 있다: Takeuchi Y. et al., "New Industrial Polymers", "American Chemical Society Symposium Series" (1974), Vol. 4, pages 15-25; Halasa A. F. et al., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" (1989), 4th Ed., Kroschwitz J. I. Ed., John Wiley and Sons, New York, Vol. 8, pages 1031-1045; Tate D. et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" (1989), 2nd Ed., Mark H. F. Ed., John Wiley and Sons, New York, Vol. 2, pages 537-590; Kerns M. et al., "Butadiene Polymers", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (2003), Mark H. F. Ed., Wiley, Vol. 5, pages 317-356.

[0007]

1,4-*cis* 폴리뷰타디엔은 합성 탄성 중합체로, 일반적으로 96%-97%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체, 약 -2°C의 융점(T_m), 약 -25°C의 결정화 온도(T_c) 및 -100°C 아래의 유리 전이 온도(T_g)를 가지며, 이의 특성은 천연 고무의 특성과 매우 유사하며, 이는 자동차 및/또는 트럭의 타이어의 제조에 주로 사용된다. 특히, 타이어의 제조에, 고함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔이 사용된다.

[0008]

1,4-*cis* 폴리뷰타디엔은 일반적으로 티타늄(Ti), 코발트(Co), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd)계 촉매를 포함하는 다양한 촉매 시스템을 사용하는 중합 공정을 통해 제조된다. 코발트계 촉매를 포함하는 촉매 시스템은 높은 촉매 활성 및 입체 특이성을 가지며, 이의 배합을 변화시킴으로써, 상기 지시된 폴리뷰타디엔의 가능한 모든 입체 이성질체를 제공할 수 있기 때문에, 상기 기재된 것들 중 가장 다용도인 것으로 고려될 수 있으며, 예를 들면, Porri L. et al., "Comprehensive Polymer Science" (1989), Eastmond G.C. et al. Eds., Pergamon Press, Oxford, UK, Vol. 4, Part II, pages 53-108; Thiele S. K. H. et al., "Macromolecular Science. Part C: Polymer Reviews" (2003), C43, pages 581-628; Osakada, K. et al., "Advanced Polymer Science" (2004), Vol. 171, pages 137-194; Ricci G. et al., "Advances in Organometallic Chemistry Research" (2007), Yamamoto K. Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pages 1-36; Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, pages 661-676; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pages 39-81에 기재된다.

[0009]

촉매 시스템 코발트 비스-아세틸아세토네이트/다이-에틸알루미늄 클로라이드/물 $[Co(acac)_2/AlEt_2Cl/H_2O]$ 은, 예를 들면, 약 97%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔을 제공하며 예를 들면, Racanelli P. et al., "European Polymer Journal" (1970), Vol. 6, pages 751-761에 기재된 바와 같이 이러한 중합체의 산업적 제조에 일반적으로 사용된다. 촉매 시스템 코발트 트리스-아세틸아세토네이트/메틸알루미녹세인 $[Co(acac)_3/MAO]$ 은 또한 약 97%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔을 제공하며, 예를 들면, Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1991), Vol. 32, pages 514-517에 기재된다.

[0010]

반면에, 촉매 시스템 코발트 트리스-아세틸아세토네이트/트리-에틸알루미늄/물 $[Co(acac)_3/AlEt_3/H_2O]$ 은 혼합된 1,4-*cis*/1,2 이퀴바이너리(equibinary) 구조를 가지는 폴리뷰타디엔을 제공하며, 예를 들면, Furukawa J. et

al., "Polymer Journal" (1971), Vol. 2, pages 371-378에 기재된다. 그러나, 이황화탄소 (CS_2)의 존재하에 서, 상기 촉매 시스템은 고도의 결정성의 신디오택틱 1,2-폴리뷰타디엔의 산업적 제조를 위한 공정에 사용된다. 이러한 공정에 관한 추가적인 세부 사항은 예를 들면, 다음의 문헌에서 찾을 수 있다: Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, pages 1853-1860; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, pages 1951-1972; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, pages 1973-1988; Ashitaka H. et al., "Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition" (1983), Vol. 21, pages 1989-1995.

[0011] 신디오택틱 1,2-폴리뷰타디엔의 제조를 위한 극도의 활성 입체 선택적 촉매 시스템은 예를 들면, Natta G. et al., "Chemical Communications" (1967), Issue 24, pages 1263-1265에 기재된, 알릴 코발트 착물 ($(\text{h}^4-\text{C}_4\text{H}_6)(\text{h}^5-\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}$ 과 이황화탄소 (CS_2)의 조합으로부터 획득될 수 있고, 예를 들면, Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, pages 305-307에 기재된다. 이러한 알릴 코발트 착물 단독은, 예를 들면, 미국 특허 US 5,879,805에 기재된 바와 같이, 실온에서 1,3-뷰타디엔을 이량체화할 수 있지만, 예를 들면, Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, pages 305-307에 기재된 바와 같이 저온 (-30°C)에서 조업하는 경우 신디오택틱 1,2-폴리뷰타디엔만 제공할 수 있다.

[0012] 신디오택틱 1,2 구조 또는 혼합된 1,4-*cis*/1,2 구조를 가지며, 중합체 사슬을 따라 랜덤하게 분포된 1,4-*cis* 및 1,2 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔은 또한 코발트 디아이클로라이드(CoCl_2) 또는 코발트 디아이브로마이드(CoBr_2)와 알루미늄 유기 화합물 (예로서, 알루미늄 또는 알루미늄세인의 알킬 화합물)의 조합에 의해 획득된 촉매 시스템을 사용하여, 포스핀 (예로서, 트리페닐포스핀)의 존재하에서 제조될 수 있으며, 예를 들면, 다음의 미국 특허에 기재된다: US 5,879,805, US 4,324,939, US 3,966,697, US 4,285,833, US 3,498,963, US 3,522,332, US 4,182,813, US 5,548,045, US 7,009,013; or by Shiono T. et al., in "Macromolecular Chemistry and Physics" (2002), Vol. 203, pages 1171-1177, "Applied Catalysis A: General" (2003), Vol. 238, pages 193-199, "Macromolecular Chemistry and Physics" (2003), Vol. 204, pages 2017-2022, "Macromolecules" (2009), Vol. 42, pages 7642-7643. 상기 촉매 시스템으로 획득된 폴리뷰타디엔의 위치 규칙성 (regioregularity) 및 결정성은 상기 기재된 Ricci G. et al., "Polymer Communication" (1988), Vol. 29, pages 305-307에 기재된 촉매 시스템으로 획득된 폴리뷰타디엔에 관한 위치 규칙성 및 결정성보다 훨씬 낫다(예로서, 80% - 90%의 1,2, 단위체, 75°C 내지 90°C 범위의 융점 (T_m)).

[0013] 코발트와 다양한 포스핀의 사전 형성된 착물을 포함하는 촉매 시스템을 사용하는 1,3-뷰타디엔의 중합에 관한 추가적인 세부 사항이 예를 들면, 이탈리아 특허 IT 1,349,141, IT 1,349,142, IT 1,349,143, 및 국제 특허 출원 WO 2003/018649에 제공된다. 상이한 포스핀의 사용은, 포스핀의 입체적 및 전기적 특성이 인 원자 상의 치환기의 유형에 크게 의존하는 것이 주지되어 있는 점으로부터 유래하며, 예를 들면, 다음의 문헌에 기재된다: Dierkes P. et al., "Journal of Chemical Society, Dalton Transactions" (1999), pages 1519-1530; van Leeuwen P. et al., "Chemical Reviews" (2000), Vol. 100, pages 2741-2769; Freixa Z. et al., "Dalton Transactions" (2003), pages 1890-1901; Tolman C., "Chemical Reviews" (1977), Vol. 77, pages 313-348.

[0014] 상기 나타난 포스핀의 사용에 관한 문헌은 코발트 원자와 배위된 포스핀의 유형에 의존하여, 어떠한 방식으로 메틸알루미늄세인(MAO)과 조합된 코발트의 사전 형성된 포스핀 착물의 사용이 폴리뷰타디엔의 미세구조가 조정될 수 있도록 하여, 이에 따라 다양한 구조를 가지는 폴리뷰타디엔이 획득되도록 하는지 보여준다.

[0015] 코발트와 입체 장애 모노덴데이트 지방족 포스핀 (예로서, P^tBu_3 , P^iPr_3 , $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{iPr}$, $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me}$, $\text{P}^i\text{Bu}_2\text{Cy}$, $\text{P}^i\text{Bu}\text{Cy}_2$, PCy_3 , PCyp_3 , 여기서 P = 인, tBu = *tert*-뷰틸, iPr = 아이소-프로필, Cy = 사이클로헥실 및 Cyp = 사이클로펜틸)의 착물을 포함하는 촉매 시스템을 사용하는 1,3-뷰타디엔의 입체 선택적 중합은 우세하게 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔을 제공하는 반면, 혼합된 1,4-*cis*/1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔은 코발트와 더 적은 입체 장애를 가지는 포스핀(예로서, PCy_2H ; $\text{P}^t\text{Bu}_2\text{H}$; PEt_3 ; P^nPr_3 , 여기서 P = 인, Cy = 사이클로헥실, tBu = *tert*-뷰틸, Et = 에틸 및 nPr = *n*-프로필)의 착물을 포함하는 촉매 시스템의 사용으로 획득되며, 예를 들

면, 국제 특허 출원 WO 2003/1018649에 기재된다.

[0016] 고함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 ($\geq \geq 96\%$)은 바이덴데이트 코발트 원자와 배위된 포스핀의 유형에 상관 없이, 코발트와 바이덴데이트 포스핀 [예로서, $\text{CoCl}_2[\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2]/\text{MAO}$, 여기서 Co = 코발트, Cl = 클로린, R = 메틸, 에틸, 페닐, n = 1 또는 2, P = 인 및 MAO = 메틸알루미녹세인)의 착물을 포함하는 촉매 시스템을 사용으로 획득되며, 예를 들면, Ricci G. et al., "Coordination Chemistry Reviews" (2010), Vol. 254, pages 661-676; Ricci G. et al., "Cobalt: Characteristics, Compounds, and Applications" (2011), Lucas J. Vidmar Ed., Nova Science Publisher, Inc., USA, pages 39-81에 기재된다.

[0017] 반면에, 코발트와 방향족 포스핀 [예로서, $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ (여기서 Co = 코발트, Cl = 클로린, P = 인, R = 메틸, *n*-프로필, 에틸, 아이소-프로필, 사이클로헥실, Ph = 페닐, MAO = 메틸알루미녹세인]으로부터 선택된 리간드의 착물을 포함하는 촉매 시스템은 1,3-뷰타디엔의 1,2 중합에 대하여 극도로 활성인 것으로 입증되었고, 예를 들면, 이탈리아 특히 IT 1,349,142, IT 1,349,143에 기재된다. 상기 촉매 시스템을 사용하여, 사실상 착물의 유형 및 중합 조건에 관련하여 다양한 함량의 1,2 단위체를 가지며 본질적으로 (70% 내지 90%의 범위내로) 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔이 획득되었다. 또한 획득된 폴리뷰타디엔의 입체 규칙성이 착물의 유형, 즉, 코발트 원자에 결합된 포스핀의 유형에 크게 의존하며, 인 원자에 결합된 알킬 기의 입체 요건의 증가와 함께, $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼에 의해 측정되어 신디오텍틱 트리아드(syndiotactic triads)의 함량 [(rr)%] (즉, 백분율)으로 표현되는 신디오텍틱 지수(syndiotacticity index)가 증가하는 것이 관찰되었다.

[0018] 코발트와 입체적으로 장애가 적은 포스핀 리간드 (예로서, PMcPh_2 ; PEtPh_2 ; P^nPrPh_2 , 여기서 P = 인, Me = 메틸, Et = 에틸, Ph = 페닐, ^nPr = *n*-프로필)의 시스템으로 획득된 1,2 폴리뷰타디엔은 낮은 결정성을 가지고 20% 내지 50% 범위의 신디오텍틱 트리아드의 함량 [(rr)%]을 가지는 것으로 입증되었지만, 반면에 더욱 입체 장애인 포스핀 리간드 (예로서, P^iPrPh_2 , PCyPh_2 , 여기서 P = 인, ^iPr = 아이소-프로필, Ph = 페닐, Cy = 사이클로헥실)를 사용하는 촉매 시스템으로 획득된 폴리뷰타디엔은 중합 조건에 의존하여 100°C 내지 140°C 범위의 융점(T_m)을 가지며 60% 내지 80% 범위의 신디오텍틱 트리아드의 함량 [(rr)%]을 가지는 결정질인 것으로 입증되었다.

[0019] 화학식 $\text{CoCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_2/\text{MAO}$ (여기서 Co = 코발트, Cl = 클로린, R = 메틸, 에틸, 사이클로헥실, Ph = 페닐, MAO = 메틸알루미녹세인)을 가지는, 코발트와 방향족 포스핀의 착물을 포함하는 촉매 시스템을 사용하는 1,3-뷰타디엔의 중합이, 예를 들면 이탈리아 특히 IT 1,349,141, IT 1,349,142에 기재되며, 또한 연구되었다. 상기 촉매 시스템을 사용하여 본질적으로 1,2-폴리뷰타디엔이 획득되었지만, 동일한 중합 조건하에서, 중합체의 신디오텍틱 지수는 일반적으로 상기 기재된 화학식 $\text{CoCl}_2(\text{PRPh}_2)_2/\text{MAO}$ 을 가지는 코발트와 방향족 포스핀의 착물을 포함하는 촉매 시스템을 사용하여 획득된 1,2-폴리뷰타디엔의 지수에 관하여 약간 낮은것으로 입증되었다: 신디오텍틱 트리아드의 함량 [(rr)%]은, 사실상, 15% 내지 45% 범위이다.

[0020] 더욱 최근, 코발트의 포스핀 착물을 포함하는 상기 촉매 시스템을 사용하여 획득된 성공에 이어, 코발트와 공여체 원자로서 질소 및/또는 산소를 포함하는 리간드의 착물을 포함하는 다양한 촉매 시스템이 연구되었다.

[0021] 예를 들면, Kim J. S. et al., in "e-Polymer" (European Polymer Federation) (2006), No. 27 은 코발트와 비스(이미노)페리딘 및 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 [$\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (EASC)] 리간드의 착물을 포함하는 촉매 시스템을 사용하는 1,3-뷰타디엔의 중합을 기재한다. 상기 촉매 시스템은 특히 활성인 것으로 입증되었으며, 고분자량의, 96.4%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔을 제공한다.

[0022] 높은 선택성 및 1,4-*cis* 선택성을 특징으로 하는, 화학식 (Salen)Co(II) (여기서 Salen = 비스(살리실알데하이드)에틸렌다이이미네이트, Co = 코발트)를 가지는 코발트의 착물 및 메틸알루미녹세인 (MAO)을 포함하는 촉매 시스템이 예를 들면, Endo K. et al., in "Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry" (2006), Vol. 44, pages 4088-4094에 기재되어 있다.

[0023] Cariou R. et al., in "Dalton Transactions" (2010), Vol. 39, pages 9039-9045은 메틸알루미녹세인 (MAO)과 조합으로, 1,3-뷰타디엔의 1,4-*cis* 중합에 대해 고도로 선택적인 것으로 입증된, 코발트 (II) [Co(II)]와 비스(벤즈이미다졸)의 착물의 시리즈의 합성 및 특징화를 기재한다.

- [0024] 1,3-뷰타디엔의 중합에 있어서, 에틸알루미늄세스퀴클로라이드 (EASC)와 조합으로, 코발트 (II) [Co(II)]와 다이벤즈이미다졸 리간드의 착물의 시리즈의 합성 및 특징화 및 이의 용도가 Appukuttan et al., in "Polymer" (2009), Vol. 50, pages 1150-1158에 기재되어 있다: 획득된 촉매 시스템은 높은 촉매 활성 및 또한 높은 1,4-*cis* 선택성 (최대 97%) 모두를 특징으로 한다.
- [0025] "Polymer" (2009), Vol. 50, pages 6259-6264에 기재된 바와 같이 Gong D. et al.에 의해 코발트와 2,6-비스[1-(이미노페닐)에틸]페리딘 리간드의 착물이 합성되고 특징화되었다. 메틸알루미늄세인 (MAO)과 조합으로, 상기 착물이 1,3-뷰타디엔의 중합을 위해 테스트되었으며, 이는 MAO/Co 비와 관련하여 1,4-*cis* 또는 1,4-*trans* 폴리뷰타디엔을 제공할 수 있는 촉매 시스템을 제공한다. 50에 상당하는 MAO/Co 몰비에서 조업하여, 본질적으로 1,4-*trans* 폴리뷰타디엔(약 94.4%)이 사실상 획득된 반면, 100에 상당하는 MAO/Co 몰비로 조업하여, 우세하게 1,4-*cis* (약 79%) 폴리뷰타디엔이 획득되었다.
- [0026] Appukuttan V. et al., in "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2010), Vol. 325, pages 84-90은 메틸알루미늄세인 (MAO)과 조합으로, 고분자량의 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔을 제공할 수 있는, 일반 화학식 [Py(Bm-R)₂]CoCl₂ (여기서 Py = 페리딜, Bm = 벤즈이미다졸릴, R = 수소, 메틸, 벤즈이미다졸, Co = 코발트, Cl = 클로린)을 가지는 착물의 시리즈를 기재한다.
- [0027] Gong D. et al., in "Journal of Organometallic Chemistry" (2011), Vol. 696, pages 1584-1590은 코발트 (II) [Co(II)]의 2,6-비스(이미노)페리딘 착물의 시리즈를 기재하며, 이는 공촉매로서 메틸알루미늄세인 (MAO)과 조합으로, 1,3-뷰타디엔의 중합에서 비교적 우수한 활성을 나타내, allowing a 77.5% 내지 97% 범위 내로 1,4-*cis* 미세구조를 가지는 폴리뷰타디엔이 획득되도록 하며, 분자량 및 분자량 분포 모두를 제어되도록 한다.
- [0028] 마지막으로, Jie S. et al., in "Dalton Transactions" (2011), Vol. 40, pages 10975-10982 및 Ai P. et al., in "Journal of Organometallic Chemistry" (2012), Vol. 705, pages 51-58은 최근 코발트와 3-아릴이미노메틸-2-하이드록시벤즈알데하이드 리간드, 또는 NNO (이미노- 또는 아미노-페리딜 알코올) 유형의 리간드, 각각의 착물에 기초한 촉매를 포함하는 촉매 시스템을 사용하여, 고함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 (> 96%)을 획득하는 가능성을 기재하였다.
- [0029] 대칭 또는 비대칭의, 뷰타디엔계 이중블록 또는 삼중블록 중합체가 또한 분야 내 공지되어 있지만, 그러나, 이는 조성 및 미세구조 양자 모두의 관점에서, 그리고 또한 제조 방법의 관점에서, 본 발명의 대상인 입체 선택적 이중블록 폴리뷰타디엔과는 대단히 상이하다. 분야 내 공지된 이중블록 또는 삼중블록 중합체는 사실상 획득된 다양한 동종중합체의 후-개질 반응 (예로서, 그래프팅)에 의해, 또는 반응물로서 리튬알킬을 사용하는 음이온 중합에 의해, 또는 라디칼 개시제를 사용하는 유화 중합에 의해 본질적으로 획득된다. 상기 이중블록 또는 삼중블록 중합체는 흔히 상이한 구조 (우세하게, 1,4-*trans* 구조, 뷰타디엔의 음이온 또는 라디칼 중합에서 이것이 우세한 구조임에 따라)를 가지는 폴리뷰타디엔 블록과 폴리아이소프렌, 스타이렌 또는 스타이렌-뷰타디엔의 블록의 접합으로 구성된다. 특히, 1,4-*trans* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록에서, 이중 결합은 주 사슬을 따라 존재하는 반면에, 본 발명의 대상인 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록에서는, 이중 결합이 주 사슬 밖에 존재하는 것을 유념해야 한다.
- [0030] 상기 이중블록 또는 삼중블록 중합체에 관한 추가적인 세부 사항은 예를 들면, 다음의 문헌에서 찾을 수 있다: Szwark M. et al., "Journal of the American Chemical Society" (1956), Vol. 78, para. 2656; Hsieh H. L. et al., "Anionic polymerization: principles and practical applications" (1996), 1st Ed., Marcel Dekker, New York; Lovell P. A. et al., "Emulsion polymerization and emulsion polymers" (1997), Wiley New York; Xie H. et al., "Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry" (1985), Vol. 22 (10), pages 1333-1346; Wang Y. et al., "Journal of Applied Polymer Science" (2003), Vol. 88, pages 1049-1054.
- [0031] 또한 음이온 또는 라디칼 중합이 획득된 이중블록 또는 삼중블록 중합체의 조성(즉, 존재하는 공단량체의 백분율)을 제어되도록 함에도 불구하고, 상기 중합은 입체 선택적 중합에서 일어난 것과 상반되게, 블록의 입체 규칙성(stereoregularity)의 유형(예로서, 뷰타디엔의 경우에, 1,4-*cis* 대 1,2 대 1,4-*trans* 선택성)에는 적절한 제어를 행사할 수 없음이 주지되어 있다.
- [0032] 예를 들면, Zhang X. et al., in "Polymer" (2009), Vol. 50, pages 5427-5433는 결정 가능한 고 1,4-*trans* 폴리뷰타디엔의 블록을 포함하는 삼중블록 폴리뷰타디엔의 합성 및 특징화를 기재한다. 상기 합성은 개시제로서 다이(에틸렌글리콜)에틸에터/트리-아이소-뷰틸-알루미늄/-다이리튬의 바륨 염(BaDEGEE/TIBA/DLi)의 존재하에서,

순차적인 뷰타디엔의 음이온 중합에 의해 수행된다. 이에 따라 획득된 삼중블록 폴리뷰타디엔은 분석되어 다음의 조성을 나타냈다: 고 1,4-*trans*-*b*-저 1,4-*cis*-*b*-고 1,4-*trans* (HTPB-*b*-LCPB-*b*-HTPBs). 상기 삼중블록 폴리뷰타디엔은 고함량의 결정 가능한 1,4-*trans* 단위체를 가지는 블록에 화학적으로 결합된 저함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 탄성 블록으로 구성된다. (HTPB:LCPB:HTPBs) 블록 사이의 비는 다음과 같다: 25:50:25. 획득된 삼중블록 폴리뷰타디엔 HTPB-*b*-LCPB-*b*-HTPBs은 52.5%에 상당하는 함량의 1,4-*trans*를 가지는 LCPB 블록 및 55.9% 내지 85.8% 범위의 함량의 1,4-*trans*를 가지는 HTPB 블록으로 구성된다. 이러한 값은 블록의 입체 규칙성이 높지 않음을 명확하게 나타낸다. 획득된 삼중블록 폴리뷰타디엔은 오직 >70% 함량의 1,4-*trans* 존재하에서, 약 -92°C에 상당하는 유리 전이 온도 (T_g) 및, 약 -66°C에 상당하는 결정화 온도 (T_c)를 나타냈다.

[0033] 유사하게, Zhang X. et al., in "Polymer Bulletin" (2010), Vol. 65, pages 201-213는 결정 가능한 고 1,4-*trans* 폴리뷰타디엔의 블록을 포함하는 삼중블록 공중합체의 합성 및 특징화를 기재한다. 결정 가능한 고 1,4-*trans* 폴리뷰타디엔의 블록을 포함하는 다양한 삼중블록 공중합체가 개시제로서 다이(에틸렌글리콜)에틸에터/트리-아이소-부틸-알루미늄/-다이리튬의 바륨 염 (BaDEGEE/TIBA/DLi)의 존재하에서, 1,3- 아이소프렌 (Ip) 또는 스타이렌 (St)과 뷰타디엔 (Bd)의 순차적인 음이온 중합에 의해 합성되었다. 상기 삼중블록 공중합체의 분석으로부터 획득된 결과는 중-3,4-폴리아이소프렌-*b*-고-1,4-*trans*-폴리뷰타디엔-*b*-중 3,4-폴리아이소프렌 공중합체 및 폴리스타이렌-*b*-고-1,4-*trans*-폴리뷰타디엔-*b*-폴리스타이렌 공중합체가 고함량의 1,4-*trans* 단위체 (최대 83%에 상당하는 함량)을 가지는 폴리뷰타디엔의 블록, 중 함량의 3,4 단위체 (22% 내지 27% 범위의 함량) 및 72% 내지 80% 범위의 1,4 (*cis* + *trans*) 단위체의 전체 함량을 가지는 폴리아이소프렌의 블록을 가지는 반면, 폴리스타이렌의 블록은 어택틱임을 입증함을 나타냈다. 상기 공중합체는 약 -80°C에 상당하는 유리 전이 온도 (T_g) 및 약 3°C에 상당하는 융점 (T_m)을 가졌다.

[0034] 이에 따라, 상기 나타난 바로부터 뷰타디엔계 이중블록 또는 삼중블록 중합체의 입체 규칙성을 개선/제어하기 위해 수행된 다양한 연구가 불만족스러운 것으로 입증된 것이 쉽게 추론될 수 있다.

[0035] 뷰타디엔계 이중블록 또는 삼중블록 중합체의 입체 규칙성을 개선/제어하는 목적과 함께 채택된 또 다른 수단은 전이 금속 기반의 배위 촉매의 사용이었다.

[0036] 이런 점에서, 예를 들면, Naga N. et al. in "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2003), Vol. 41 (7), pages 939-946 및 유럽 특허 출원 EP 1,013,683은 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오텍틱 구조를 가지는 폴리스타이렌의 블록을 포함하는 블록 공중합체를 합성하기 위해 촉매로서 촉매 착물 CpTiCl₃/MAO (여기서 Cp = 사이클로펜타디엔일, Ti = 티타늄, Cl = 클로린, MAO = 메틸알루미녹세인)의 사용을 나타낸다. 그러나, 또한 이러한 경우, 블록 공중합체가 획득되지 않고, 또한 중합의 리빙 성질 (living nature)에서의 감소로 인해 무작위의 다중-배열(multi-sequence)을 가지는 공중합체가 획득되었다.

[0037] 촉매 착물 Cp*TiMe₃/B(C₆F₅)₃/AlR₃ (여기서 Cp = 사이클로펜타디엔일, Ti = 티타늄, Me = 메틸, B(C₆F₅)₃ = 트리스(펜탈루오로페닐)보레인, AlR₃ = 트리알킬알루미늄)을 사용하는, Ban H. T. et al. in "Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry" (2005), Vol. 43, pages 1188-1195, 및 유사한 촉매 착물, 즉, CpTiCl₃/Ti(OR₄)/MAO (여기서 Cp = 사이클로펜타디엔일, Ti = 티타늄, Cl = 클로린, R = 알킬, MAO = 메틸알루미녹세인)을 사용하는 Caprio M. et al. in "Macromolecules" (2002), Vol. 35, pages 9315-9322는 특정 중합 조건하에서 조업하여, 신디오텍틱 구조를 가지는 폴리스타이렌의 블록 및 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 포함하는 다중-블록 공중합체를 획득하였다. 중합의 리빙 성질을 유지하기 위해, 극단적인 조건하에, 특히 낮은 중합 온도 (신디오텍틱 폴리스타이렌의 블록에 대한 -20°C 및 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔 블록에 대한 -40°C)에서 조업하여, Ban H. T. et al.은 낮은 수율로, 신디오텍틱 폴리스타이렌의 블록 (함량의 신디오텍틱 단위체 > 95%) 및 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔의 블록 (함량의 1,4-*cis* 단위체 @70%)을 가지는 공중합체를 획득하였고, 이는 270°C에 상당하는 융점 (T_m)을 나타내며, 신디오텍틱 폴리스타이렌의 블록에 기인한다.

반면에, Caprio M. et al.는, 25°C 내지 70°C 범위의 중합 온도에서 조업하여, 낮은 수율로, 우세하게 1,4-*cis* 구조를 가지면서, 신디오텍틱 폴리스타이렌, 비정질 폴리스타이렌 및 폴리뷰타디엔의 배열을 가지는 다중-블록 공중합체를 획득하였다. 그러나, 상기 촉매 착물을 사용하는 최종 공중합체의 조성의 제어는 열악하고, 무엇보다도, 관심의 공중합체를 회수하기 위하여 중합의 마지막에 획득된 생성물의 분별을 필요로 하였다.

[0038] 미국 특허 US 4,255,296는 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔과 신디오텍틱 1,2-폴리뷰타디엔의 블록 중합 또는 그래프트 중합을 통해 획득된 중합체를 포함하는 폴리뷰타디엔 고무를 포함하는 조성물을 기재하고, 이의 미세구조는 78 중

량% 내지 93 중량% 범위의 함량으로 1,4-*cis* 단위체 및 6 중량% 내지 20 중량% 범위의 함량으로 신디오텍틱 1,2 단위체를 포함하며, 상기 신디오텍틱 1,2-폴리뷰타디엔의 적어도 40 중량%는 결정화되고, 0.05 μm 내지 1 μm 범위의 평균 직경 및 0.8 μm 내지 10 μm 범위의 평균 길이를 가지는 유형의 단섬유 형태를 가진다. 블록의 접합이 합성을 통해 수행되지 않고, 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔 상에서 및 1,2 폴리뷰타디엔 상에서 후-개질 반응 (즉, 그래프트 중합)에 의해 수행된 바에 따라, 획득된 중합체는 아마도 다수의 접합점을 가진다: 결과적으로 상기 중합체는 입체 선택적 중합에 의해 획득된, 본 발명의 대상인 이중블록 폴리뷰타디엔과는 완전히 상이하고, 여기서 두 블록, 즉, 1,4-*cis* 구조를 가지는 블록 및 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 블록은 단일 접합에 의해 서로 접합되고 상호 침투되지 않는다.

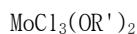
[0039] 미국 특허 US 3,817,968는 이퀴바이너리 1,4-*cis*/1,2 폴리뷰타디엔의 제조 방법을 기재하며, 상기 방법은 불활성 분위기에서 -80°C 내지 100°C 범위의 온도에서 비-수성 매질에서, 다음의 반응으로부터 획득된 촉매의 존재 하에 뷰타디엔을 중합하는 단계를 포함한다:

[0040] (a) 다음의 일반 화학식을 가지는 트리알킬알루미늄:



[0042] 여기서 R은 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 선형 탄화수소 라디칼을 나타낸다;

[0043] (b) 다음의 화학식을 가지는 다이알콕시 몰리브데넘 트리클로라이드:



[0045] 여기서 R'은 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소 라디칼을 나타내며;

[0046] 몰비 (a)/(b)는 6 미만이 아니다. 이에 따라 획득된 폴리뷰타디엔은 중합체 사슬을 따라 무작위로 분포되어 있는, 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록을 가지며, 이것은 1,4-*cis* 구조를 가지는 비정질 폴리뷰타디엔 블록도 존재하지 않고, 1,2 구조를 가지는 결정질 폴리뷰타디엔 블록도 존재하지 않음을 의미한다. 이에 따라, 또한 이러한 경우에, 이를 중합체는 입체 선택적 중합에 의해 획득된, 본 발명의 대상인 이중블록 폴리뷰타디엔과는 완전히 상이하고 여기서 두 블록, 즉, 1,4-*cis* 구조를 가지는 블록 및 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 블록은 단일 접합에 의해 서로 접합되며 상호 침투되지 않는다.

[0047] 상기 명시된 바와 같이, 폴리뷰타디엔이 산업적으로, 특히 타이어의 제조에, 가장 광범위하게 사용되는 중합체 중 하나임에 따라, 새로운 폴리뷰타디엔의 연구에 여전히 중대한 관심이 존재한다. 특히, 신발 산업 (예를 들면, 신발 밑창의 제조) 및 자동차 및/또는 트럭의 타이어의 제조 모두에 유리하게 사용될 수 있는, 1,4-*cis*/신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 연구는 중대한 관심사이다.

발명의 내용

[0048] 이에 따라 출원인은 1,4-*cis*/신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 발견의 문제를 고려하였다. 더욱 구체적으로, 출원인은 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 이루어진 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 발견의 문제를 고려하였다.

[0049] 출원인은 또한 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 이루어진 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 제조가, 1,3-뷰타디엔을 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 적어도 하나의 코발트의 착물을 포함하는 촉매 시스템의 존재하에서, 전체 또는 부분적 입체 선택적 중합을 실시하는 단계, 후속으로 적어도 하나의 모노덴데이트 방향족 포스핀 및 선택적으로 1,3-뷰타디엔을 첨가하는 단계, 및 상기 입체 선택적 중합을 지속하는 단계를 포함하는 공정에 의해 유리하게 수행될 수 있음을 발견하였다. 특히, 출원인은 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물의 사용이 리빙 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔이 획득되도록 하며, 상기 모노덴데이트 방향족 포스핀의 존재하에서, 잔여물 또는 선택적으로 첨가된 1,3-뷰타디엔의 후속 입체 선택적 중합이 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔을 제공할 수 있음을 발견하였다. 게다가, 출원인은 획득되는 최종-생성물의 특성에 의존하여, 상기 모노덴데이트 방향족 포스핀의 첨가시간 또는 1,3-뷰타디엔의 양을 달리함으로써, 상기 공정이 두 블록 (즉, 1,4-*cis* 구조를 가지는 블록 및 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 블록)의 길이가 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서 조절되도록 함을 발견하였다. 출원인은 또한 이러한 공정은 획득되는 최종-생성물의 특성에 의존하여, 모노덴데이트 방향족 포스핀의 유형을 달리함으로써, 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 블록의 결정질 [즉, 신디오텍틱 트리아드의 함량 [(rr)%]], 결과적으로 융점 (T_m)이 조절되도록 함을 발견하였

다.

[0050] 이에 따라 본 발명의 대상은 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 구성된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에 관한 것이며, 다음의 화학식 (I)을 가진다:



[0052] 여기서:

- PB_1 은 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록에 해당하고;

- PB_2 는 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 해당하고;

[0055] 본질적으로 1,4- *trans* 단위체가 없다.

[0056] 본 명세서 및 하기 특허 청구 범위의 목적에 있어서, 용어 “입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔”은 상이한 구조, 즉, 1,4-*cis* 구조 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는, 오직 두 폴리뷰타디엔 블록이 존재하며, 단일 접합을 통해 서로 접합되고 상호 침투되지 않는 폴리뷰타디엔을 의미한다.

[0057] 본 명세서 및 하기 특허 청구 범위의 목적에 있어서, 용어 “본질적으로 1,4- *trans* 단위체가 없는”은, 존재하는 경우, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에 존재하는 뷰타디엔 단위체의 전체 몰량에 관하여 상기 1,4-*trans* 단위체가 3 몰% 미만, 바람직하게 1 몰% 미만의 양으로 존재하는 것을 의미한다.

[0058] 본 명세서 및 하기 특허 청구 범위의 목적에 있어서, 달리 명시되지 않는 한 수치 범위의 정의는 항상 양 극단을 포함한다.

[0059] 본 명세서 및 하기 특허 청구 범위의 목적에 있어서, 용어 “포함하는”은 또한 용어 “본질적으로 구성되는” 또는 “구성되는”를 포함한다.

[0060] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 다음의 특성을 가진다:

[0061] - 적외선 분석 (FT-IR) 시, 각각 737 cm^{-1} 및 911 cm^{-1} 를 중심으로 하는 1,4-*cis* 및 1,2 단위체를 대표하는 밴드;

[0062] - $^{13}\text{C-NMR}$ 분석 시, 30.7 ppm, 25.5 ppm 및 41.6 ppm에서 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록과 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 사이 접합의 특징적인 신호.

[0063] 적외선 분석 (FT-IR) 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 분석은 하기 “분석 및 특징화 방법” 단락에 나타난 바와 같이 수행되었다.

[0064] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서:

[0065] - 1,4-*cis* 구조를 가지는 블록은 -100°C 이하, 바람직하게 -104°C 내지 -113°C 범위의 유리 전이 온도 (T_g), -2°C 이하, 바람직하게 -5°C 내지 -20°C 범위의 융점 (T_m), 및 -25°C 이하, 바람직하게 -30°C 내지 -54°C 범위의 결정화 온도 (T_c)를 가질 수 있고;

[0066] - 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 블록은 -10°C 이하, 바람직하게 -14°C 내지 -24°C 범위의 유리 전이 온도 (T_g), 70°C 이상, 바람직하게 95°C 내지 140°C 범위의 융점 (T_m), 및 55°C 이상, 바람직하게 60°C 내지 130°C 범위의 결정화 온도 (T_c)를 가질 수 있다.

[0067] 1,2 구조를 가지는 블록의 융점 (T_m) 및 결정화 온도 (T_c)가 달라지는 폭넓은 범위는 상이한 신디오택틱 트리아드의 함량 [(rr)%]에 기인할 수 있으며, 이는 중합에 사용되는 포스핀의 유형에 의존함을 유념해야 한다[즉, 사용되는 방향족 포스핀의 입체 장애의 증가와 함께 입체 규칙성의 정도, 즉 신디오택틱 트리아드의 함량 [(rr)%]이 증가한다].

[0068] 상기 유리 전이 온도 (T_g), 상기 융점 (T_m) 및 상기 결정화 온도 (T_c)는 DSC 열분석 (“시차주사 열량 측정법”)에 의해 측정되었으며, 이는 하기 “분석 및 특징화 방법” 단락에 나타난 바와 같이 수행되었다.

[0069] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 1.9 내지 2.2 범위의

M_w/M_n 비 (M_w = 중량 평균 분자량; M_n = 수 평균 분자량)에 해당하는 다분산 지수 (PDI)를 가질 수 있다.

[0070] 상기 다분산 지수 (PDI)는 (“겔 투과 크로마토그래피”)에 의해 측정되었으며, 이는 하기 “분석 및 특징화 방법” 단락에 나타난 바와 같이 수행되었다.

[0071] 좁은 단봉의 피크의 존재, 즉, 1.9 내지 2.2 범위의 다분산 지수 (PDI)가, 동일한시간에, 상이한 두 동종중합체 (즉, 1,4-*cis* 및 1,2 구조를 가지는 동종중합체)의 존재를 제외하고 균일한 중합체 종(species)의 존재를 나타낼을 유념해야 한다.

[0072] 또한 본 발명의 대상인 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔을 다이에틸에터를 사용하여 4시간 동안, 끓는점에서, 연속 추출을 실시함으로써 획득된 분획 (즉, 에터에 가용성인 추출물 및 에터에 불용성인 잔여물)이 항상 “초기(nascent)” 출발 중합체의 조성물/구조와 완전히 유사한 조성물/구조를 가짐을 유념해야 한다.

[0073] 원자력 현미경 (AFM)을 실시하는 경우, 본 발명의 대상인, 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 하기 제공되는 도 21에 나타나는 바와 같이, 1,4-*cis* 구조를 가지는 블록과 신디오텍릭 1,2 구조를 가지는 블록에 관하여, 명확하게 구별되는 두 영역, 특히, 상기 영역의 균일한 분포를 나타낸다.

[0074] 상기 원자력 현미경 (AFM)은 하기 “분석 및 특징화 방법” 단락에 나타난 바와 같이 수행되었다.

[0075] 게다가, 동적 기계 분석 (DMA)을 실시하는 경우, 본 발명의 대상인 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 하기 제공되는 도 12-14에 나타난 바와 같이 상용의 폴리뷰타디엔 (즉, Versalis spa의 Europrene Neocis® BR 40 및 Lanxess의 Buna CB 24)의 탄성 계수 값 보다 높은 탄성 계수 값 (G')을 나타낸다.

[0076] 상기 동적 기계 분석 (DMA)은 하기 “분석 및 특징화 방법” 단락에 나타난 바와 같이 수행되었다.

[0077] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록은 정지 상태(quiescent condition)하에 (즉, 응력을 받지 않음) 실온에서 비정질이고, 상기 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록에 존재하는 뷰타디엔 단위체의 전체 몰량에 관하여 96 몰% 이상, 바람직하게 97 몰% 내지 99 몰% 범위의 함량의 1,4-*cis*를 가질 수 있다.

[0078] 상기 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록에서, 100에 대한 여수, 즉, 4 몰% 이하, 바람직하게 1 몰% 내지 3 몰% 범위의 함량은 1,2 구조를 가지거나, 존재하는 경우, 1,4-*trans* 구조를 상기 지시된 양으로 가질 수 있음을 유념해야 한다.

[0079] 본 발명의 대상인, 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, 신디오텍릭 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록은 신디오텍릭 트리아드의 함량 [(rr)%], 즉, 사용된 모노텐레이트 방향족 포스핀의 유형에 따라 가변적인 결정화도를 가질 수 있다: 특히, 신디오텍릭 트리아드의 함량 [(rr)%]의 증가와 함께 결정화도가 증가한다. 상기 신디오텍릭 트리아드의 함량 [(rr)%]은 바람직하게 15% 이상, 바람직하게 60% 내지 80% 범위이다.

[0080] 본 발명의 대상인 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, 또한 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록이 저 신디오텍릭 트리아드의 함량 [(rr)%] (즉, 15% 내지 20% 범위의 함량)을 가지는 것을 특징으로 하고, 이에 따라, 저결정질에서, 경향적으로 비정질임을 입증하는 경우, 1,2 단위체의 함량은 항상 80% 이상을 유지함을 유념해야 한다.

[0081] 신디오텍릭 트리아드의 함량 [(rr)%]은 $^{13}\text{C-NMR}$ 분광학 분석에 의해 측정되었으며, 이는 하기 “분석 및 특징화 방법” 단락에 나타난 바와 같이 수행되었다.

[0082] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, 1,4-*cis*/1,2 몰비는 15:85 내지 80:20, 바람직하게 25:75 내지 70:30 범위일 수 있다.

[0083] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 100,000 g/mol 내지 800,000 g/mol 범위, 바람직하게 150,000 g/mol 내지 600,000 g/mol 범위의 중량 평균 분자량 (M_w)을 가질 수 있다.

[0084] 본 발명의 대상인 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에 실시된 분석 및 특징화는 본 발명의 대상이 다음의 특성을 가질 수 있음을 보여준다:

- 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔이 비정질 (소프트 블록)인 조건하에서, 즉, 정지 상태하에 실온에서, 결정 형태로 존재하는 경우, 신디오텍릭 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)이 경질 충전제로서

작용할 수 있다 (도 13 및 도 14를 참조하며, 이는 예를 들면, Eggers E. et al., "Rubber Chemistry and Technology" (1996), Vol. 69, No. 2, pages 253-265 및 이에 지시된 참조 문헌에 기재된 바와 같이 Guth-Gold 및 Thomas 법칙에 의해 구상된 이론적 경향과의 비교를 제공한다);

[0086]

- 고온 동적 기계 분석 (DMA) 시, 특히 130°C에서(도 12 참조), 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 하드 블록과 소프트 블록 사이에 상 분리를 특징으로하는 분자 시스템을 대표하는 거동을 보여주고; 사실상, 온도가 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 질서-무질서 온도 (ODT) 미만으로 지속되는 한, 고온 상 분리에서, 특히 소수의 백분율로 존재하는 경우, 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 블록 (하드 블록)은 주로 분기점(branching point)으로 작용하며; 게다가, 질서-무질서 온도 (ODT) 미만의 온도에서, 심지어, 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 융점 (T_m) 미만의 온도에서, 상 분리의 존재는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에 열가소성 탄성 중합체를 대표하는 특성을 제공하며 [이런 점에서, 예를 들면, 다음을 참고해야 한다: "Thermoplastic Elastomers" (2004), 3rd edition, Holden, G.,

[0087]

Kricheldorf, H. R., and Quirk, R. P., Eds., Hanser Publishers, Munich; I.W. Hamley, "The Physics of Block Copolymers" (1998), Hamley I. W., Oxford University Press], 특히 1,4-cis 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (소프트 블록)이 더 높은 백분율로 존재하는 경우 명백하다;

[0088]

- 저온 동적 기계 분석 (DMA) 시, 즉, 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 융점 (T_m)의 온도에서, 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은 주로 결정질 형태로 존재하는, 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 경도로 인해, 고 1,4-cis 함량을 가지는 상용의 폴리뷰타디엔에 관하여 훨씬 높은 탄성 계수 값 (G')을 보인다(도 13 및 도 14 참조).

[0089]

본 발명의 대상인 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔은, 고 1,4-cis 구조를 가지는 상용의 폴리뷰타디엔, 및 또한 다음의 예시에 기재된 바와 같이 획득된 참조의 동종중합체, 양자 모두에 관하여 수많은 차이점을 가짐을 또한 유념해야 하며, 가령, 예를 들면 다음과 같다:

[0090]

- 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 동적 기계 분석 (DMA)에 대한 반응이 열-유동학적 관점으로부터 점점 더 복잡해진다 (예로서, 상기 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 상 전이 (1차 전이)로 인해, (다양한 폴리뷰타디엔의 Van Gurp-Palmen 다이아그램을 나타낸 도 15를 참조) 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에 존재하는 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 백분율이 증가함에 따라시간-온도 중첩의 실패; 상기 상 전이는 온도의 변화량과 함께 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 동적-기계적 특성을 현저히 달라지도록 하여, 이에 따라 최종 적용에 관련하여 이들을 조절되도록 한다; 게다가, 상기 상 전이는 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에 존재하는 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록의 입체 규칙성을 조절함으로써 (즉, 신디오텍틱 트리아드의 함량 [(rr)%]을 달리함으로써), 뿐만 아니라 상기 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 분자량, 및 또한 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 백분율 모두를 조절함으로써 조절될 수 있고, 결과적으로 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 열-유동학적 관점으로부터 복잡성, 및 이의 일반적인 기계적 성능도 또한 조절될 수 있다 [이들 다이아그램에 관한 추가적인 세부 사항은 예를 들면, 다음의 문헌에서 찾을 수 있다: Van Gurp M. et al., "Rheological Bulletin" (1998), Vol. 67, pages 5-8; Trinckle S. et al., "Rheological Acta" (2001), Vol. 40, pages 322-328; Trinckle S. et al., "Rheological Acta" (2002), Vol. 41, pages 103-113];

[0091]

- 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 융점 (T_m) 미만의 온도에서 가교 성분과 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔을 혼합함으로써, (예를 들면, 페옥사이드 및/또는 황 및, 선택적으로, 보조제의 존재하에서) 두 블록 중 오직 하나, 특히 1,4-cis 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (소프트 블록)을 선택적으로 가교하여 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)에서 상기 성분의 분산을 감소시키거나 심지어 방지할 가능성;

[0092]

- 또한 정지 상태하에 상기 블록의 융점 (T_m) 초과의 온도에서, 외부로부터 인가된 변형 또는 응력의 작용 하에서 1,4-cis 구조를 가지는 동종중합체에 관하여, 1,4-cis 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (소프트 블록)이 결정화하려는 경향이 증가하는 가능성; 이는 분기점으로서 작용하고 결과적으로 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 점탄성 기억을 증가시키는 신디오텍틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록)의 존재에 기인한다(변형에 의해 유도된 결정화에 대한 점탄성 기억의 포지티브에 관하여, 예를 들면, Coppola S. et al., "Macromolecules" (2001), Vol. 34, pages 5030-5036을 참고해야 한다); 이러한 가능성은 입체 규칙적 이중블

록 폴리뷰타디엔이 바람직하게 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔 및/또는 천연 고무의 존재하에서 탄성 중합체 블렌드에, 특히 타이어 축벽용 탄성 중합체 블렌드에 사용되도록 할 수 있다 (사실상, 외부로부터 인가된 변형 및/또는 응력으로 인해 결정화 가능성을 가지는 고무가 탄성 중합체 블렌드의 내피로성에 긍정적으로 기여하는 것이, 예를 들면, Santangelo P. G. et al. "Rubber Chemistry & Technology" (2003), Vol.76, No. 4, pages 892-898에 기재된 바와 같이 문헌에 공지되어 있다).

[0093] 또한, 예를 들면, 폴리스타이렌 블록이 잔여의 고립 이중 결합의 부재로 인해 가교제로서 황 단독의 존재하에서 가교될 수 없는, 분야 내 공지된 폴리스타이렌-폴리다이엔 공중합체의 경우와는 달리, 본 발명의 대상인 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔에서, 블록 양자 모두, 즉, 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (하드 블록), 및 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 (소프트 블록) 양자 모두는, 다이엔 중합체의 가교에 대하여 문헌에 공지된 절차를 따라 조업하여 (예를 들면, 페옥사이드 및/또는 황 및, 선택적으로, 보조제의 존재하에서) 가교될 수 있을 유념해야 한다 (이런 점에서, 예를 들면, 다음의 문헌에 기재된 절차를 참조해야 한다: "Science and Technology of Rubber" (2005), Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., Eds., 3rd edition, Elsevier; "Rubber Technology" (1987), Morton M. Ed., 3rd edition, Van Nostrand Reinhold; "Rubber Compounding - Chemistry and Applications" (2004), Rodgers B. Ed., Marcel Dekker; ASTM D3189; ASTM D3186; ISO 2476: 2009, 및 추후 업데이트).

[0094] 이미 상기 전술한 바와 같이, 본 발명은 또한 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 이루어진 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 제조 공정에 관한 것이다.

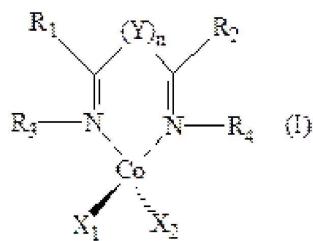
[0095] 이에 따라 본 발명의 추가적인 대상은 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 이루어진 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 제조 공정에 관한 것이며, 다음의 단계를 포함한다:

[0096] - 리빙 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔을 획득하기 위하여, 1,3-뷰타디엔을 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 적어도 하나의 코발트의 착물을 포함하는 축매 시스템의 존재하에서, 전체 또는 부분적 입체 선택적 중합을 실시하는 단계;

[0097] - 적어도 하나의 모노텐레이트 방향족 포스핀 및 선택적으로 1,3-뷰타디엔을 첨가하는 단계, 및 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록 및 1,2 신디오택틱 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록으로 구성된 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔을 획득하기 위하여, 상기 입체 선택적 중합을 지속하는 단계.

[0098] 본 명세서 및 하기 특허 청구 범위의 목적에 있어서, 상기 이민 질소는 피리딘 고리의 일부일 수 있다.

[0099] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물로부터 선택될 수 있다:



[0100]

[0101] 여기서:

[0102] - n은 0 또는 1이다;

[0103] - Y는 $-CR' R''$ 기를 나타내며, 여기서 R' 및 R'' 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기; 또는 선택적으로 치환된 2가 방향족 기를 나타낸다;

[0104] - R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되고; 또는 R_1 및 R_2 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로 치환된, 4 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고,

상기 사이클은 선택적으로 예를 들면, 산소, 황, 질소, 실리콘, 인, 셀레늄과 같은 혼합원자를 포함한다;

[0105] - R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기; 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택된다;

[0106] - 또는 R_2 및 R_4 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 예를 들면, 산소, 황, 질소, 실리콘, 인, 셀레늄과 같은 다른 혼합원자를 포함한다;

[0107] - 또는 R_1 및 R_3 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 예를 들면, 산소, 황, 질소, 실리콘, 인, 셀레늄과 같은 다른 혼합원자를 포함한다;

[0108] - X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 클로린, 브로민, 아이오딘과 같은 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기, $-OCOR_5$ 기 또는 $-OR_5$ 기로부터 선택되고 여기서 R_5 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로부터 선택된다.

[0109] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물에서:

[0110] - n은 0이다;

[0111] - R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자이거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택되고, 바람직하게 메틸 기이다;

[0112] - R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된; 바람직하게 하나 이상의 메틸, 에틸, 아이소-프로필, tert-뷰틸 기로 치환된, 페닐 기로부터 선택된다;

[0113] - X_1 및 X_2 는 서로 동일하고, 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 클로린, 브로민, 아이오딘, 바람직하게 클로린이다.

[0114] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물에서:

[0115] - n은 1이다;

[0116] - Y는 $CR'R''$ 기이고 여기서 R' 및 R'' 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자이거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택되고, 바람직하게 프로필 기이다;

[0117] - R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자이거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택되고, 바람직하게 메틸 기이다;

[0118] - R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된; 바람직하게 하나 이상의 메틸, 에틸, 아이소-프로필, tert-뷰틸 기로 치환된, 페닐 기로부터 선택된다;

[0119] - X_1 및 X_2 는 서로 동일하고, 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 클로린, 브로민, 아이오딘, 바람직하게 클로린이다.

[0120] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물에서:

[0121] - n은 0이다;

[0122] - R_1 및 R_3 는 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 피리딘을 형성한다;

[0123] - R_2 는 수소 원자이거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기이고, 바람직하게 메틸 기이다;

[0124] - R_4 는 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된 페닐기, 바람직하게 하나 이상의 메틸, 에틸, 아

이소-프로필, *tert*-부틸 기로 치환된 페닐기로부터 선택된다;

- [0125] - X_1 및 X_2 는 서로 동일하고, 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 클로린, 브로민, 아이오딘, 바람직하게 클로린이다.

- [0126] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물에서:

- [0127] - n 은 1이다;

- [0128] - Y 는 선택적으로 치환된 2가 방향족 기이고, 바람직하게 메타-페닐렌 기이다;

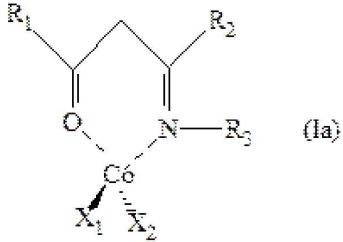
- [0129] - R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로부터 선택되고, 바람직하게 메틸 기를 나타낸다;

- [0130] - R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로 치환된 페닐 기로부터 선택되고; 바람직하게 메틸 기로 치환된 페닐 기이다;

- [0131] - X_1 및 X_2 는 서로 동일하고, 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 클로린, 브로민, 아이오딘, 바람직하게 클로린이다.

- [0132] 상기 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물과 함께, 이의 제조에 관한 추가적인 세부 사항은 출원인의 명칭으로 이탈리아 특허 출원 MI2012A002199에서 찾을 수 있으며, 이의 내용은 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다.

- [0133] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물 일반 화학식 (Ia)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물로부터 선택될 수 있다:

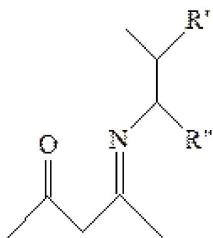


- [0134]

여기서:

- [0136] - R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게 C₁-C₁₅, 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택된다;

- [0137] - R_3 는 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게 C₁-C₁₅, 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기; 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되거나; 또는 R_3 는 다음의 화학식을 가지는 케토이민 기를 나타낸다:



- [0138]

여기서 R' 및 R'' 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게 C₁-C₁₅, 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택된다;

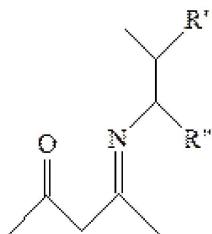
- [0140] - X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 클로린, 브로민, 아이오딘과 같은 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또

는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게 C₁-C₁₅, 알킬 기, -OCOR₄ 기 또는 -OR₄ 기로부터 선택되고, 여기서 R₄는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게 C₁-C₁₅, 알킬 기로부터 선택된다.

[0141] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 일반 화학식 (Ia)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물에서:

- R₁ 및 R₂는 서로 동일하고, 수소 원자이거나; 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로부터 선택되고, 바람직하게 메틸 기이다;

- R₃는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기 또는 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀ 알킬 기로 치환된; 바람직하게 하나 이상의 메틸, 에틸, 아이소-프로필, tert-부틸 기로 치환된 페닐 기로부터 선택되거나; 또는 R₃는 다음의 화학식을 가지는 케토이민 기를 나타낸다:



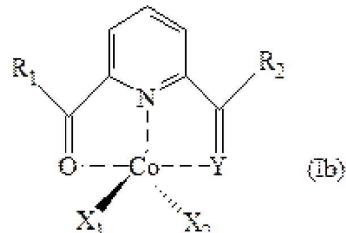
[0144]

[0145] 여기서 R' 및 R''는 서로 동일하고, 수소 원자를 나타낸다;

[0146] - X₁ 및 X₂는 서로 동일하고, 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 클로린, 브로민, 아이오딘, 바람직하게 클로린을 나타낸다.

[0147] 상기 일반 화학식 (Ia)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물과 함께 이의 제조에 관한 추가적인 세부 사항은 출원인의 명칭으로 이탈리아 특히 출원 MI2012A002201에서 찾을 수 있으며, 이의 내용은 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다.

[0148] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ib)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물로부터 선택될 수 있다:



[0149]

[0150] 여기서

[0151] - R₁ 및 R₂는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게 C₁-C₁₅, 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택된다;

[0152] - Y는 산소 원자를 나타내거나; 또는 -N-R₃ 기를 나타내고 여기서 R₃는 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게 C₁-C₁₅, 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택된다;

[0153] - 또는, Y가 -N-R₃ 기를 나타내는 경우, R₂ 및 R₃는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 바람직하게 C₁-C₁₅, 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 예를 들면, 산소, 황, 질소, 실리콘, 인, 셀레늄과 같은 혼테로원자를 포함한다;

[0154] - X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 클로린, 브로민, 아이오딘과 같은 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기, $-OCOR_4$ 기 또는 $-OR_4$ 기로부터 선택되고 여기서 R_4 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로부터 선택된다.

[0155] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 일반 화학식 (Ib)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물에서:

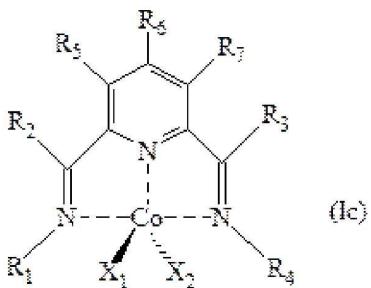
[0156] - R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자이거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택되고, 바람직하게 메틸 기이다;

[0157] - Y 는 산소 원자이거나; 또는 $-N-R_3$ 기이고 여기서 R_3 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 바람직하게 하나 이상의 메틸, 에틸, 아이소-프로필, *tert*-부틸 기로 치환된 페닐 기로부터 선택된다;

[0158] - X_1 및 X_2 는 서로 동일하고, 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 클로린, 브로민, 아이오딘, 바람직하게 클로린이다.

[0159] 상기 일반 화학식 (Ib)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물과 함께 이의 제조에 관한 추가적인 세부 사항은 출원인의 명칭으로 이탈리아 특허 출원 MI2012A002203에서 차증될 수 있으며, 이의 내용은 본 명세서에 참조 문현으로 포함된다.

[0160] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ic)을 가지는 코발트의 비스-이민-피리딘 착물로부터 선택될 수 있다:



[0161]

[0162] 여기서:

[0163] - R_2 및 R_3 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택된다;

[0164] - R_1 및 R_4 는 서로 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택된다;

[0165] - 또는 R_1 및 R_2 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 예를 들면, 산소, 황, 질소, 실리콘, 인, 셀레늄과 같은 다른 혼태로원자를 포함한다;

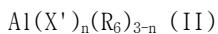
[0166] - 또는 R_3 및 R_4 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 예를 들면, 산소, 황, 질소, 실리콘, 인, 셀레늄과 같은 다른 혼태로원자를 포함한다;

[0167] - R_5 , R_6 및 R_7 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택된다;

- [0168] - 또는 R_5 및 R_6 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 예를 들면, 산소, 황, 질소, 실리콘, 인, 셀레늄과 같은 다른 혼테로원자를 포함한다;
- [0169] - 또는 R_6 및 R_7 은 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 예를 들면, 산소, 황, 질소, 실리콘, 인, 셀레늄과 같은 다른 혼테로원자를 포함한다;
- [0170] - X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 클로린, 브로민, 아이오딘과 같은 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} , 알킬 기, $-OCOR_8$ 기 또는 $-OR_8$ 기로부터 선택되고, 여기서 R_8 은 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 바람직하게 C_1-C_{15} 알킬 기로부터 선택된다.
- [0171] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 일반 화학식 (Ic)을 가지는 코발트의 비스-이민-파리딘 착물에서:
- [0172] - R_2 및 R_3 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자이거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택되고, 바람직하게 메틸 기이다;
- [0173] - R_1 및 R_4 는 서로 상이하며, 수소 원자이거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, 바람직하게 메틸, 에틸, n -프로필, 아이소-프로필, n -뷰틸, s -뷰틸, 아이소-뷰틸, *tert*-뷰틸, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 바람직하게, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, 바람직하게 하나 이상의 아이소-프로필, *tert*-뷰틸 기로 치환된 사이클로헥실, 페닐 기; 아릴알킬 기, 바람직하게 벤질로부터 선택된다;
- [0174] - R_5 , R_6 및 R_7 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, 바람직하게 메틸, 에틸, n -프로필, 아이소-프로필, n -뷰틸, s -뷰틸, 아이소-뷰틸, *tert*-뷰틸로부터 선택된다;
- [0175] - X_1 및 X_2 는 서로 동일하고, 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 클로린, 브로민, 아이오딘, 바람직하게 클로린이다.
- [0176] 상기 일반 화학식 (Ic)을 가지는 코발트의 비스-이민-파리딘 착물과 함께 이의 제조에 관한 추가적인 세부 사항 출원인의 명칭으로 이탈리아 특허 출원 MI2012A002206에서 찾을 수 있고, 이의 내용은 본 명세서에 참조 문헌으로 포함된다.
- [0177] 본 발명에 따라, 일반 화학식 (I) 또는 (II)를 가지는, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물은 임의의 물리적 형태, 가령, 예를 들면, 분리 및 정제된 고체 형태, 적절한 용매로 용매화된 형태, 또는 적절한 유기 또는 무기 고체상에 지지된 형태로 존재하는 것으로, 바람직하게 과립 또는 분말의 물리적 형태를 가지는 것으로 고려되어야 한다.
- [0178] 또한, 본 발명에 따라, 일반 화학식 (I) 또는 (II)를 가지는, 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물은 인 시튜, 즉, 직접적으로 중합 환경에서 제조될 수 있음을 유념해야 한다. 이런 점에서, 일반 화학식 (I) 또는 (II)를 가지는, 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물은 별도로 리간드 (예를 들면, 다음의 실시예에 기재된 바와 같이 획득된), 코발트를 포함하는 화합물 [예를 들면, 코발트 디아이클로라이드($CoCl_2$)] 및 중합되도록 미리 선택된 1,3-뷰타디엔을 도입함으로써 제조될 수 있으며, 이는 중합이 수행되는 조건하에서 조업한다.
- [0179] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 촉매 시스템은 탄소가 아닌 원소 M' 의 유기 화합물로부터 선택된 적어도 하나의 공촉매를 포함할 수 있고, 상기 원소 M' 은 원소 주기율표의 2, 12, 13 또는 14족에 속하는 원소로부터, 바람직하게 다음으로부터: 보론, 알루미늄, 아연, 마그네슘, 갈륨, 주석, 더욱 더 바람직하게는 알루미늄, 보론으로부터 선택된다.
- [0180] 일반 화학식 (I) 또는 (II)를 가지는, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 및 공촉매를 포함하는 촉매 시스템의 형성을 일반적으로 및 바람직하게 불활성 액체 매질에서, 더욱 바람직하게 탄화수소 용매에서 수행된다. 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 및 공촉매, 뿐만 아니라 사용되는 특정 방법의

선택은, 분자 구조 및 원하는 결과에 관련하여, 전이 금속과 이민 리간드의 다른 착물에 관한 분야 내 전문가에게 입수 가능한 특정 문헌에 유사하게 기재된, 예를 들면, by L. K. Johnson et al. in "Journal of the American Chemical Society" (1995), Vol. 117, pages 6414-6415, and by G. van Koten et al. in "Advances in Organometallic Chemistry" (1982), Vol. 21, pages 151-239에 기재된 바에 따라 가변적일 수 있다.

[0181] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 공촉매는 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬로부터 선택될 수 있다:



[0183] 여기서 X' 는 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 클로린, 브로민, 아이오딘, 플루오린을 나타내며; R_6 는 선형 또는 분지형 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기로부터 선택되고, 상기 기는 선택적으로 하나 이상의 실리콘 또는 저마늄 원자로 치환되고; n 은 0 내지 2 범위의 정수이다.

[0184] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 공촉매는 원소 주기율표의 13 또는 14족에 속하는 탄소가 아닌 원소 M' 의 유기-산소화된 화합물, 바람직하게 알루미늄, 갈륨, 주석의 유기-산소화된 화합물로부터 선택될 수 있다. 상기 유기-산소화된 화합물은 M' 의 유기 화합물로서 정의될 수 있고, 여기서 M' 이 적어도 하나의 산소 원자 및 1 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알킬 기, 바람직하게 메틸로 구성된 적어도 하나의 유기 기에 결합된다.

[0185] 본 발명의 또 다른 바람직한 구체예에 따라, 상기 공촉매는 탄소가 아닌 원소 M' 의 유기금속 화합물 또는 유기 금속 화합물의 혼합물로부터 선택될 수 있고, 상기 화합물은 상기 지시된, 일반 화학식 (I), (Ia), (Ib) 또는 (Ic)을 가지는 코발트의 착물로부터 선택된, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과 반응할 수 있고, 그로부터 결합된 치환기 X_1 또는 X_2 를 추출하여, 한편으로, 적어도 하나의 중성 화합물, 및 다른 한편으로는, 리간드에 의해 배위된 금속 (Co)을 포함하는 양이온, 및 금속 M' 을 포함하는 비-배위 유기 음이온으로 구성된 이온성 화합물을 형성할 수 있으며, 여기서 음전하는 다중심성 구조(multicentric structure) 상에 비편재화된다.

[0186] 본 발명 및 다음의 특허 청구 범위의 목적에 있어서, 용어 "원소 주기율표"는 년 6월 22일자, 다음의 인터넷 웹사이트에 제공된 "원소 주기율표"의 IUPAC 버전을 지칭함을 주의해야한다.

[0187] www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf.

[0188] 용어 "2가 방향족 기"는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 방향족 카보사이클릭 기를 지칭한다. 상기 2가 방향족 기는 선택적으로, 동일하거나 상이한 하나 이상의 기로 치환될 수 있고, 다음으로부터 선택된다: 할로겐 원자 가령, 예를 들면, 플루오린, 클로린, 브로민; 하이드록시 기; $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알킬 기; $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 알콕시 기; 사이아노 기; 아미노 기; 나이트로 기. 2가 방향족 기의 구체적인 예시는 다음과 같다: 오쏘-페닐렌, 메타-페닐렌, 메틸 페닐렌, 트리메틸페닐렌, 메톡시페닐렌, 하이드록시페닐렌, 페닐옥시페닐렌, 플루오로페닐렌, 클로로페닐렌, 브로모페닐렌, 나이트로페닐렌, 다이메틸아미노-페닐렌, 나프탈렌, 페닐나프탈렌, 펜안트레닐렌, 안트라세닐렌.

[0189] 용어 " $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기"는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는 선형 또는 분지형 알킬 기를 지칭한다. $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬 기의 구체적인 예시는 다음과 같다: 메틸, 에틸, n -프로필, 아이소-프로필, n -뷰틸, s -뷰틸, 아이소-뷰틸, *tert*-뷰틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, n -노닐, n -데실, 2-뷰틸옥틸, 5-메틸헥실, 4-에틸헥실, 2-에틸헵틸, 2-에틸헥실.

[0190] 용어 " $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 선택적으로 할로겐화된 알킬 기"는 1 내지 20개의 탄소 원자를 가지는, 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 알킬 기를 지칭하며, 여기서 수소 원자 중 적어도 하나는 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 플루오린, 클로린, 브로민, 바람직하게 플루오린, 클로린으로 치환된다. $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 선택적으로 할로겐화된 알킬 기의 구체적인 예시는 다음과 같다: 플루오로메틸, 다이플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,2-트리클로로 에틸, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필, 2,2,3,3-펜타플루오로프로필, 퍼플루오로펜틸, 퍼플루오로옥틸, 퍼플루오로데실.

[0191] 용어 "사이클로알킬 기"는 3 내지 30개의 탄소 원자를 가지는 사이클로알킬 기를 지칭한다. 상기 사이클로알킬 기는 선택적으로, 동일하거나 상이한 하나 이상의 기로 치환될 수 있고, 다음으로부터 선택된다: 할로겐 원

자; 하이드록시 기; C₁-C₁₂ 알킬 기; C₁-C₁₂ 알콕시 기; 사이아노 기; 아미노 기; 나이트로 기. 사이클로알킬 기의 구체적인 예시는 다음과 같다: 사이클로프로필, 2,2-다이플루오로사이클로프로필, 사이클로뷰틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 헥사메틸-사이클로헥실, 펜타메틸사이클로펜틸, 2-사이클로옥틸에틸, 메틸사이클로헥실, 메톡시사이클로헥실, 플루오로사이클로헥실, 폐닐사이클로헥실.

[0192] 용어 “아릴 기”는 방향족 카보사이클릭 기를 지칭한다. 상기 방향족 카보사이클릭 기는 선택적으로, 동일하거나 상이한 하나 이상의 기로 치환될 수 있고, 다음으로부터 선택된다: 할로겐 원자 가령, 예를 들면, 플루오린, 클로린, 브로민; 하이드록시 기; C₁-C₁₂ 알킬 기; C₁-C₁₂ 알콕시 기, 사이아노 기; 아미노 기; 나이트로 기. 아릴 기의 구체적인 예시는 다음과 같다: 폐닐, 메틸페닐, 트리메틸페닐, 메톡시페닐, 하이드록시페닐, 폐닐옥시페닐, 플루오로페닐, 클로로페닐, 브로모페닐, 나이트로페닐, 다이메틸아미노페닐, 나프틸, 폐닐나프틸, 펜안트렌, 안트라센.

[0193] 용어 “사이클로”는 3 내지 6개의 탄소 원자 또는 4 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는 고리를 포함하는 시스템을 지칭하며, 선택적으로 질소 원자 이외에도, 질소, 산소, 황, 실리콘, 셀레늄, 인으로부터 선택된 다른 헤테로원자를 포함한다. 사이클로의 구체적인 예시는 다음과 같다: 피리딘, 사이아다이아졸.

[0194] 본 명세서 및 하기 특허 청구 범위의 목적에 있어서, 어구 “실온”은 20°C 내지 25°C 범위의 온도를 지칭한다.

[0195] 본 발명의 목적을 위해 특히 유용한 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬의 구체적인 예시는 다음과 같다: 트리-메틸-알루미늄, 트리-(2,3,3-트리-메틸-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2,3-다이-메틸-헥실)-알루미늄, 트리-(2,3-다이-메틸-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2,3-다이-메틸-펜틸)-알루미늄, 트리-(2,3-다이-헵틸)-알루미늄, 트리-(2-메틸-3-에틸-펜틸)-알루미늄, 트리-(2-메틸-3-에틸-헥실)-알루미늄, 트리-(2-메틸-3-에틸-헵틸)-알루미늄, 트리-(2-메틸-3-프로필-헥실)-알루미늄, 트리-에틸-알루미늄, 트리-(2-에틸-3-메틸-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2-에틸-3-메틸-펜틸)-알루미늄, 트리-(2,3-다이-에틸-펜틸-알루미늄), 트리-n-프로필-알루미늄, 트리-아이소-프로필-알루미늄, 트리-(2-프로필-3-메틸-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2-아이소-프로필-3-메틸-뷰틸)-알루미늄, 트리-n-뷰틸-알루미늄, 트리-아이소-뷰틸-알루미늄 (TIBA), 트리-tert-뷰틸-알루미늄, 트리-(2-아이소-뷰틸-3-메틸-펜틸)-알루미늄, 트리-(2,3,3-트리-메틸-펜틸)-알루미늄, 트리-(2,3,3-트리-메틸-헥실)-알루미늄, 트리-(2-에틸-3,3-다이-메틸-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2-에틸-3,3-다이-메틸-펜틸)-알루미늄, 트리-(2-트리-메틸실릴-프로필)-알루미늄, 트리-2-메틸-3-페닐-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2-에틸-3-페닐-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2,3-다이-메틸-3-페닐-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2-페닐-프로필)-알루미늄, 트리-[2-(4-플루오로-페닐)-프로필]-알루미늄, 트리-[2-(4-클로로-페닐)-프로필]-알루미늄, 트리-[2-(3-아이소-프로필-페닐-트리-(2-페닐-뷰틸)-알루미늄)-알루미늄, 트리-(3-메틸-2-페닐-뷰틸)-알루미늄, 트리-(2-페닐-펜틸)-알루미늄, 트리-[2-(펜타-플루오로-페닐)-프로필]-알루미늄, 트리-(2-2-다이페닐-에틸)-알루미늄, 트리-(2-페닐-메틸-프로필)-알루미늄, 트리-펜틸-알루미늄, 트리-헥실-알루미늄, 트리-사이클로헥실-알루미늄, 트리-옥틸-알루미늄, 다이-에틸-알루미늄 하이드라이드, 다이-n-프로필-알루미늄 하이드라이드, 다이-n-뷰틸-알루미늄 하이드라이드, 다이-아이소-뷰틸-알루미늄 하이드라이드 (DIBAH), 다이-헥실-알루미늄 하이드라이드, 다이-아이소-헥실-알루미늄 하이드라이드, 다이-아이소-뷰틸-알루미늄 하이드라이드, 다이-옥틸-알루미늄 하이드라이드, 다이-아이소-옥틸-알루미늄 하이드라이드, 에틸-알루미늄 다이-하이드라이드, n-프로필-알루미늄 다이-하이드라이드, 아이소-뷰틸-알루미늄 다이-하이드라이드, 다이-에틸-알루미늄 클로라이드 (DEAC), 모노-에틸-알루미늄 다이클로라이드 (EADC), 다이-메틸-알루미늄 클로라이드, 다이-아이소-뷰틸-알루미늄 클로라이드, 아이소-뷰틸-알루미늄 다이클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 (EASC), 뿐만 아니라 탄화수소 치환기 중 하나가 수소 원자에 의해 치환된 상응하는 화합물 및 탄화수소 치환기 중 하나 또는 둘이 아이소-뷰틸 기로 치환된 상응하는 화합물. 다이-에틸-알루미늄 클로라이드 (DEAC), 모노-에틸-알루미늄 다이클로라이드 (EADC), 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 (EASC)가 특히 바람직하다.

[0196] 본 발명에 따른 촉매 중합 시스템의 형성에 사용되는 경우, 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬은 바람직하게, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과 접촉할 수 있고, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 내 존재하는 코발트와 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬 내 존재하는 알루미늄 사이의 몰비가 5 내지 5000의 범위, 바람직하게 10 내지 1000 범위일 수 있는 그러한 비율로 접촉한다. 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 및 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬이 서로 접촉하는 순서는 특별하게 중요하지 않다.

[0197] 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬에 관한 추가적인 세부 사항은 국제 특허 출원 WO 2011/061151에서 찾을 수 있다.

- [0198] 본 발명의 특히 바람직한 구체예에 따라, 상기 유기-산소화된 화합물 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인으로부터 선택될 수 있다:
- [0199] $(R_7)_2\text{-Al-O-[-Al(R_8)-O-]}_p\text{-Al-(R}_9)_2$ (III)
- [0200] 여기서 R_7 , R_8 및 R_9 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 가령, 예를 들면, 염소, 브롬, 요오드, 불소를 나타내거나; 또는 이들은 선형 또는 분지형 C1-C20 알킬 기, 사이클로알킬 기, 아릴 기로부터 선택되고, 상기 기는 선택적으로 하나 이상의 실리콘 또는 저마늄 원자로 치환되고; p 는 0 내지 1,000 범위의 정수이다.
- [0201] 공지된 바와 같이, 알루미녹세인은 가변적인 O/Al 비를 가지는 Al-O-Al 결합을 포함하는 화합물이며, 이는 분야 내 공지된 공정에 의해, 가령, 예를 들면, 알루미늄 알킬, 또는 알루미늄 알킬 할라이드와 물 또는 예정된 양의 이용 가능한 물을 포함하는 다른 화합물을 제어된 조건하에서의 반응에 의해 획득될 수 있고, 예를 들면, 알루미늄 트리메틸과 알루미늄 설페이트 혼합하이드레이트, 구리 설페이트 펜타하이드레이트, 또는 철 설페이트 펜타하이드레이트의 반응의 경우와 같다.
- [0202] 상기 알루미녹세인, 및 특히 메틸 알루미녹세인 (MAO)은 공지된 유기금속 화학 공정에 의해, 가령, 예를 들면, 알루미늄 설페이트 하이드레이트의 혼합 중의 혼탁액에 알루미늄 트리메틸의 첨가에 의해, 획득될 수 있는 화합물이다.
- [0203] 본 발명에 따른 촉매 중합 시스템의 형성에 사용되는 경우, 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인은 바람직하게, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과 접촉할 수 있고, 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인 내 존재하는 알루미늄 (Al)과 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 내 존재하는 코발트 사이의 몰비가 10 내지 10,000 범위, 바람직하게 100 내지 5,000 범위인 그러한 비율로 접촉한다. 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 및 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인이 서로 접촉하는 순서는 특별하게 중요하지 않다.
- [0204] 상기 바람직한 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인 이외에도, 본 발명에 따른 화합물의 정의는 또한 갈록세인(galloxane) (여기서, 일반 화학식 (III)에서, 갈륨은 알루미늄의 치환으로 존재), 및 스태녹세인(stannoxane) (여기서, 일반 화학식 (III)에서, 주석은 알루미늄의 치환으로 존재)을 포함할 수 있고, 메탈로센 착물의 존재하에 올레핀의 중합에 공용매로서 이들의 사용이 공지되어 있다. 상기 갈록세인 및 스태녹세인에 관한 추가적인 세부 사항은 예를 들면, 미국 특허 US 5,128,295 및 US 5,258,475에서 찾을 수 있다.
- [0205] 본 발명의 목적을 위해 특히 유용한 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인의 구체적인 예시는 다음과 같다: 메틸알루미녹세인(MAO), 에틸-알루미녹세인, *n*-뷰틸-알루미녹세인, 테트라-아이소-뷰틸-알루미녹세인 (TIBAO), *tert*-뷰틸-알루미녹세인, 테트라-(2,4,4-트리-메틸-펜틸)-알루미녹세인 (TIOAO), 테트라-(2,3-다이-메틸-뷰틸)-알루미녹세인 (TDMBAO), 테트라-(2,3,3-트리-메틸-뷰틸)-알루미녹세인 (TTMBAO). 메틸알루미녹세인(MAO)이 특히 바람직하다.
- [0206] 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인에 관한 추가적인 세부 사항은 국제 특허 출원 WO 2011/061151에서 찾을 수 있다.
- [0207] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 화합물 또는 화합물의 혼합물은 알루미늄 및 특히 보론의 유기 화합물로부터 선택될 수 있으며, 가령, 예를 들면, 다음의 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)에 의해 나타나는 것들이다:
- [0208] $[(R_C)_wH_{4-w}] \cdot [B(R_D)_4]^- \cdot B(R_D)_3; Al(R_D)_3; B(R_D)_3P; [Ph_3C]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-$ (IV)
- [0209] $[(R_C)_3PH]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-$ (V)
- [0210] $[Li]^+ \cdot [B(R_D)_4]^-; [Li]^+ \cdot [Al(R_D)_4]^-$ (VI)
- [0211] 여기서 w 는 0 내지 3 범위의 정수이고, 각각의 R_C 기는 독립적으로 1 내지 10 개의 탄소 원자를 가지는 알킬 기 또는 아릴 기를 나타내며 각각의 R_D 기는 독립적으로 부분 또는 전체적으로, 바람직하게 전체적으로, 불소화된, 6 내지 20 개의 탄소 원자를 가지는 아릴 기를 나타내고, P는 선택적으로 치환된 피를 라디칼을 나타낸다.

- [0212] 본 발명에 따른 촉매 중합 시스템의 형성에 사용되는 경우, 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물을 바람직하게, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과 접촉할 수 있고, 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물 내 존재하는 금속 (M')과, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 내 존재하는 코발트 사이의 몰비가 0.1 내지 15의 범위, 바람직하게 0.5 내지 10의 범위, 더욱 바람직하게 1 내지 6의 범위인 그러한 비율로 접촉한다. 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물이 서로 접촉하는 순서는 특별하게 중요하지 않다.
- [0213] 상기 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물은, 특히 상기 기재된 바와 같이 일반 화학식 (I), (Ia), (Ib) 또는 (Ic) 중의 X_1 및 X_2 이 알킬이 아닌 경우, 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인 가령, 예를 들면, 메틸알루미녹세인(MAO)과, 또는, 바람직하게, 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬, 더욱 바람직하게 각각의 알킬 잔기(residue)에 1 내지 8 개의 탄소 원자를 가지는 알루미늄 트리알킬, 가령, 예를 들면, 트리-메틸-알루미늄, 트리-에틸-알루미늄, 트리-아이소-뷰틸알루미늄 (TIBA)과 조합으로 사용되어야 한다.
- [0214] 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물이 사용되는 경우, 본 발명에 따른 촉매 중합 시스템의 형성에 일반적으로 사용되는 방법의 예가 다음의 목록에 정성적으로 도식화되지만, 본 발명의 전체 범위를 제한하지 않는다:
- [0215] (m₁) 상기 지시된, 일반 화학식 (I), (Ia), (Ib) 또는 (Ic)을 가지는 코발트의 착물로부터 선택된 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과, (여기서 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 알킬기임) 적어도 하나의 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물(이의 양이온은 상기 알킬 기와 반응하여 중성 화합물을 형성할 수 있고, 이의 음이온은 부피가 크며, 배위하지 않고 음전하를 비편재화시킬 수 있음) 또는 화합물의 혼합물의 접촉;
- [0216] (m₂) 상기 지시된, 일반 화학식 (I), (Ia), (Ib) 또는 (Ic)을 가지는 코발트의 착물로부터 선택된 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과, 착물과 10/1 내지 300/1의 초과 몰로 사용되는, 적어도 하나의 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬, 바람직하게 알루미늄 트리알킬의 반응, 이어서 반응 이어서 코발트 (Co)에 관하여 거의 화학량론적인 양으로 또는 약간 과량으로, 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물로부터 선택된 루이스 강산, 가령, 예를 들면, 트리스 (펜타플루오로페닐)보론과의 반응;
- [0217] (m₃) 상기 지시된, 일반 화학식 (I), (Ia), (Ib) 또는 (Ic)을 가지는 코발트의 착물로부터 선택된 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과, 10/1 내지 1,000/1, 바람직하게 100/1 내지 500/1의 초과의 몰로, 화학식 $AlR'''_{m}Z_{3-m}$ (여기서 R'''은 선형 또는 분지형 C_1-C_8 알킬 기, 또는 이의 혼합이고, Z는 할로겐, 바람직하게 염소 또는 브롬이고, m은 1 내지 3 범위의 10진수임)로 나타나는 적어도 하나의 알루미늄 트리알킬 또는 알루미늄 알킬 할라이드와의 접촉 및 반응, 이어서, 이에 따라 획득된 조성물에, 적어도 하나의 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물을, 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 상기 화합물 또는 화합물의 혼합물, 또는 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 상기 화합물 또는 화합물의 혼합물의 알루미늄과 일반 화학식 (I) 또는 (II)를 가지는, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물의 코발트 간의 비가, 0.1 내지 15, 바람직하게 1 내지 6인 범위인 양으로 첨가.
- [0218] 본 발명에 따른 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물과의 반응에 의해, 이온성 촉매 시스템을 생성할 수 있는 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물의 예시가 비록 이온성 메탈로센 착물의 형성에 관한 것이지만, 다음의 문헌에 기재되어 있으며, 이의 내용은 본 명세서에 참고 문헌으로 포함된다:
- [0219] - W. Beck et al., "Chemical Reviews" (1988), Vol. 88, pages 1405-1421;
- [0220] - S. H. Stares, "Chemical Reviews" (1993), Vol. 93, pages 927-942;
- [0221] - 유럽 특허 출원 EP 277 003, EP 495 375, EP 520 732, EP 427 697, EP 421 659, EP 418044;
- [0222] - 공개된 국제 특허 출원 WO 92/00333, WO 92/05208.
- [0223] 본 발명의 목적을 위해 특히 유용한 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물의

구체적인 예시는 다음과 같다: 트리뷰틸암모늄-테트라카이스-펜타플루오로페닐-보레이트 트리뷰틸암모늄-테트라카이스-펜타플루오로페닐-알루미네이트, 트리뷰틸암모늄-테트라카이스-[3,5-다이-(트리플루오로페닐)]-보레이트, 트리뷰틸암모늄-테트라카이스-(4-플루오로페닐)]-보레이트, N,N-다이메틸벤질-암모늄-테트라카이스-펜타플루오로-페닐-보레이트, N,N-다이-메틸-헥실암모늄-테트라카이스-펜타플루오로페닐-보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄-테트라카이스-(펜타플루오로페닐)-보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄-테트라카이스-(펜타플루오로-페닐)-알루미네이트, 다이-(프로필)-암모늄-테트라카이스-(펜타플루오로페닐)-보레이트, 다이-(사이클로헥실)-암모늄-테트라카이스-(펜타플루오로페닐)-보레이트, 트리-페닐-카베늄-테트라카이스-(펜타플루오로페닐)-알루미네이트, 트리스(펜타플루오로페닐)보론, 트리스(펜타-플루오로페닐)-알루미늄, 또는 이의 혼합물. 테트라카이스-펜타플루오로페닐-보레이트가 바람직하다.

[0224] 본 명세서 및 하기 특허 청구 범위의 목적에 있어서, 용어 “몰” 및 “몰비”는 문자로 구성된 화합물에 관련하여 그리고 또한 원자 및 이온에 관련하여 사용되며, 원자 및 이온에 있어서는, 용어 그램 원자 또는 원자 비가 과학적으로 더욱 정확하지만 이를 생략한다.

[0225] 기타 첨가제 또는 성분이 특수한 실질적인 요건을 충족하기 위해 상기 촉매 시스템에 선택적으로 첨가되어 이를 조정할 수 있다. 이에 따라 획득된 촉매 시스템은 이에 따라 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 고려되어야 한다. 상기 촉매 시스템의 제조 및/또는 배합에 첨가될 수 있는 첨가제 및/또는 성분은 예를 들면 다음과 같다: 불활성 용매, 가령, 예를 들면, 지방족 및/또는 방향족 탄화수소; 지방족 및/또는 방향족 에터; 예를 들면, 비-중합성 올레핀으로부터 선택된, 약하게 배위하는 첨가제 (예로서, 루이스 염기); 입체적으로 장애인 또는 전자적으로 부족한(poor) 에터; 할로겐화제 가령, 예를 들면, 실리콘 할라이드, 할로겐화된, 바람직하게 염소화된 탄화수소; 또는 이의 혼합물.

[0226] 이미 상기 명시된 바와 같이, 상기 촉매 시스템은 분야 내 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0227] 예를 들면, 상기 촉매 시스템은 별도로 (사전 형성) 제조되어 그 후에 중합 환경으로 도입될 수 있다. 이런 점에서, 상기 촉매 시스템은 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 적어도 하나의 코발트의 착물과 적어도 하나의 공촉매를, 선택적으로 상기 기재된 것들로부터 선택된 기타 첨가제 또는 성분의 존재하에서, 용매 가령, 예를 들면, 틀루엔, 헵테인의 존재하에, 20°C 내지 60°C 범위의 온도에서, 10 초 내지 10시간 범위, 바람직하게 30 초 내지 5시간 범위의 시간 동안 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 촉매 시스템의 제조에 대한 추가적인 세부 사항은 하기 제공되는 실시예에서 찾을 수 있다.

[0228] 택일적으로, 상기 촉매 시스템은 인 시류, 즉, 직접적으로 중합 환경에서 제조될 수 있다. 이런 점에서, 상기 촉매 시스템은 중합이 수행되는 조건 하에서 조업하여, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물, 공촉매 및 중합될 1,3-뷰타디엔을 별도로 도입함으로써 제조될 수 있다.

[0229] 본 발명의 공정 대상에 있어서, 상기 촉매 시스템은 또한 불활성 고체 상에 지지될 수 있고, 상기 고체는 바람직하게 실리콘 및/또는 알루미늄 산화물, 가령, 예를 들면, 실리카, 알루미나 또는 실리코-알루미네이트로 구성된다. 공지된 지지 기법 상기 촉매 시스템을 지지하도록 사용될 수 있으며, 일반적으로, 이는 적절한 불활성 액체 매질에서, 200°C 초과의 온도까지 가열함으로써 활성화된 담체와, 본 발명의 대상인 촉매 시스템의 성분, 즉, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 및 공촉매 중 하나 또는 양자 모두 사이의 접촉을 포함한다. 본 발명의 목적을 위해, 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 단독, 또는 공촉매가 담체의 표면 상에 존재할 수 있음에 따라 양자 모두의 성분이 지지되어야 할 필요는 없다. 후자의 경우에, 표면 상에서 떨어진 성분은 그 후에 중합에 활성인 촉매가 형성되는 순간에 지지된 성분과 접촉한다.

[0230] 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물, 및 이를 기반으로 하는 촉매 시스템(이는 촉매 시스템의 관능화(functionalization) 및 고체와 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 사이에 공유 결합의 형성에 의해 고체에 지지됨)이 또한 본 발명의 범위에 포함된다.

[0231] 본 발명의 공정 대상에 사용될 수 있는 일반 화학식 (I) 또는 (II)를 가지는 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 및 공촉매의 양은 수행되는 중합 공정에 따라 가변적이다. 상기 양은 상기 지시된 값 이내로 포함되는 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트의 착물 내 존재하는 코발트와 공촉매 내 존재하는 금속, 예로서, 공촉매가 일반 화학식 (II)을 가지는 알루미늄 알킬 또는 일반 화학식 (III)을 가지는 알루미녹세인으로부터 선택되는 경우, 알루미늄, 공촉매가 일반 화학식 (IV), (V) 또는 (VI)을 가지는 화합물 또는 화합물의 혼합물로부터 선택되는 경우 보론 사이의 몰비를 획득하는 바와 같은 임의의 경우로 존재한다.

[0232] 본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 모노텐레이트 방향족 포스핀은 일반 화학식 (VII)을 가지는 방향족 포

스핀으로부터 선택될 수 있다:

[0233]



여기서:

[0235]

- R은 선형 또는 분지형 C1-C16, 바람직하게 C1-C8, 알킬 기, C3-C16, 바람직하게 C3-C8, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 알릴 기, 선택적으로 치환된 페닐로부터 선택되고;

[0236]

- Ph는 선택적으로 치환된 페닐이고;

[0237]

- 서로 상이한 m 및 n은 1 또는 2이고, m+n = 3이다.

[0238]

본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 모노텐데이트 방향족 포스핀은 다음으로부터 선택될 수 있다: 사이클로헥실-다이페닐포스핀 ($PCyPh_2$), 아이소-프로필-다이페닐포스핀 (P^iPrPh_2), 메틸-다이페닐포스핀 ($PMePh_2$), 에틸-다이페닐포스핀 ($PEtPh_2$), n-프로필-다이페닐포스핀 (P^nPrPh_2), 다이메틸-페닐포스핀 (PMe_2Ph), 다이에틸-페닐포스핀 (PEt_2Ph), 다이사이클로헥실-페닐포스핀 (PCy_2Ph), 트리-페닐포스핀 (PPh_3). 사이클로헥실-다이페닐포스핀 ($PCyPh_2$), 아이소-프로필-다이페닐포스핀 (P^iPrPh_2)이 바람직하다.

[0239]

고도의 입체 장애를 가지는 모노텐데이트 방향족 포스핀, 가령, 예를 들면, 153° 에 상당한 원추각 (Θ)을 가지는 사이클로헥실-다이페닐포스핀 ($PCyPh_2$), 150° 에 상당한 원추각 (Θ)을 가지는 아이소-프로필-다이페닐포스핀 (P^iPrPh_2)이 사용되는 경우, 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록이 더 높은 결정화도, 즉, 50% 이상, 바람직하게 60% 내지 80% 범위의 신디오텍틱 트리아드의 함량 [(rr) %]을 가지고, 70°C 이상, 바람직하게 95°C 내지 140°C 범위의 융점 (T_m)을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔이 획득되고, 더 적은 입체 장애를 가지는 모노텐데이트 방향족 포스핀, 가령, 예를 들면, 136° 에 상당한 원추각 (Θ)을 가지는 메틸-다이페닐포스핀 ($PMePh_2$), 141° 에 상당한 원추각 (Θ)을 가지는 에틸-다이페닐포스핀 ($PEtPh_2$), 142° 에 상당한 원추각 (Θ)을 가지는 n-프로필-다이페닐포스핀 (P^nPrPh_2), 127° 에 상당한 원추각 (Θ)을 가지는 다이메틸-페닐포스핀 (PMe_2Ph), 136° 에 상당한 원추각 (Θ)을 가지는 다이에틸-페닐포스핀 (PEt_2Ph)이 사용되는 경우, 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔 블록은 더 낮은 결정화도, 즉, 50% 이하, 바람직하게 30% 내지 40% 범위의 신디오텍틱 트리아드의 함량 [(rr) %]을 가지며, 50°C 내지 70°C 범위의 융점 (T_m)을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔이 획득되는 것을 유념해야 한다. 원추각 (Θ)은 Tolman C. A. in "Chemical Reviews" (1977), Vol. 77, pages 313-348에 의해 지시된 것이다.

[0240]

본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 공정은 불활성 유기 용매의 존재하에서 수행될 수 있고, 예를 들면, 다음으로부터 선택된다: 포화 지방족 탄화수소, 예컨대 뷰테인, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 또는 이의 혼합물; 포화 사이클로지방족 탄화수소, 예컨대 사이클로펜테인, 사이클로헥세인, 또는 이의 혼합물; 모노-올레핀, 예컨대 1-뷰텐, 2-뷰텐, 또는 이의 혼합물; 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 툴루엔, 자일렌, 또는 이의 혼합물; 할로겐화된 탄화수소, 예컨대 메틸렌 클로라이드, 클로로폼, 탄소 테트라클로라이드, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 1,2-다이클로로에테인, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 클로로톨루엔, 또는 이의 혼합물. 상기 용매는 바람직하게 포화 지방족 탄화수소로부터 선택된다.

[0241]

택일적으로, 상기 공정은 "벌크 공정"으로서 공지된 공정에 따라, 용매로서 중합될 동일한 1,3-뷰타디엔을 사용하여 수행될 수 있다.

[0242]

본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 불활성 용매 중의 중합될 1,3-뷰타디엔의 농도는 1,3-뷰타디엔 및 불활성 유기 용매의 혼합물의 전체 중량에 관하여 5 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게 10 중량% 내지 20 중량% 범위일 수 있다.

[0243]

본 발명의 바람직한 구체예에 따라, 상기 공정은 -70°C 내지 $+120^\circ\text{C}$, 바람직하게 -20°C 내지 $+100^\circ\text{C}$ 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0244]

압력에 있어서, 중합될 혼합물의 성분의 압력에서 조업하는 것이 바람직하며, 상기 압력은 사용되는 중합 온도에 따라 상이하다.

[0245]

상기 공정은 연속식 또는 배치식으로 수행될 수 있다.

[0246]

본 발명 및 이의 실질적인 구체예의 더 나은 이해를 위하여, 이에 관한 첨부된 도면과 함께 일부 예시적이며 비제한적인 실시예가 하기 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0247]

도 1은 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}2)(\text{GL923})$ (실시예 4)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다(누출 밴드 제외 이후);

도 2는 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}4)$ (GL924)(실시예 8)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다 (누출 밴드 제외 이후);

도 3은 실시예 9 (GL661)의 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다;

도 4는 실시예 11 (GL962)의 폴리뷰타디엔의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼 (좌) 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (우)을 나타낸다;

도 5A 및 5B는 실시예 11 (GL962)의 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다: (5A) 결정화; (5B) 용융;

도 6은 실시예 12 (A2)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다;

도 7은 실시예 12 (A2)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다;

도 8은 실시예 12 (A2)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다;

도 9는 실시예 13 (GL639)의 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다;

도 10A 및 10B는 실시예 15 (G1169)의 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다: (10A) 결정화; (10B) 용융;

도 11은 실시예 15 (GL1169)의 폴리뷰타디엔의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼 (좌) 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 (우)을 나타낸다;

도 12A 및 12B는 실시예 15 (G1169)의 기준 폴리뷰타디엔, 실시예 16 (G1131), 17 (G1132) 및 18 (G1136)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔, 그리고 기준 폴리뷰타디엔 Europrene Neocis[®] BR 40 (BR40) 및 Buna CB 24 (CB24)의 샘플에 대하여 130°C (12A) 및 30°C (12B)에서의 탄성 계수 (G')를 나타낸다;

도 13은 실시예 15 (G1169)의 기준 폴리뷰타디엔, 실시예 16 (G1131), 17 (G1132) 및 18 (G1136)의 이중블록 입체 규칙적 폴리뷰타디엔, 그리고 기준 폴리뷰타디엔 Europrene Neocis[®] BR 40 (BR40)의 샘플에 대하여, 100 rad/s에서 온도에 관련한 탄성 계수 (G')를 나타낸다;

도 14A 및 14B는 실시예 15 (G1169)의 기준 폴리뷰타디엔, 실시예 16 (G1131), 17 (G1132) 및 18 (G1136)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔, 그리고 기준 폴리뷰타디엔 Europrene Neocis[®] BR 40 (BR40)의 샘플에 대하여 30°C (14A) 및 130°C (14B)에서의 100 rad/s 및 0.1 rad/s에서 탄성 계수 (G')를 나타낸다;

도 15는 다음의 Van Gurp-Palmen 다이아그램을 나타낸다: a) 실시예 15 (G1169)의 기준 폴리뷰타디엔 및 기준 폴리뷰타디엔 Europrene Neocis[®] BR 40 (BR40) 및 Buna CB 24 (CB24)의 샘플; b) 실시예 18 (G1136)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔, 실시예 15 (G1169)의 기준 폴리뷰타디엔 및 기준 폴리뷰타디엔 Europrene Neocis[®] BR 40 (BR40) 및 Buna CB 24 (CB24)의 샘플; c) 실시예 17 (G1132)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔, 실시예 15 (G1169)의 기준 폴리뷰타디엔 및 기준 폴리뷰타디엔 Europrene Neocis[®] BR 40 (BR40) 및 Buna CB 24 (CB24)의 샘플; d) 실시예 16 (G1131)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔, 실시예 15 (G1169)의 기준 폴리뷰타디엔 및 기준 폴리뷰타디엔 Europrene Neocis[®] BR 40 (BR40) 및 Buna CB 24 (CB24)의 샘플;

도 16은 실시예 16 (G1131)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다;

도 17은 실시예 16 (G1131)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다;

도 18은 실시예 16 (G1131)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다;

도 19는 실시예 16 (G1131)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다;

도 20은 실시예 17 (G1132)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다;

도 21은 실시예 17 (G1132)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 원자력 현미경 (AFM)에 관한 것이다;

도 22는 실시예 17 (G1132)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 2차원 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 나타낸다;

도 23은 실시예 17 (G1132)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 2차원 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY NMR 스펙트럼을 나타낸다;

도 24는 실시예 17 (G1132)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타낸다;

도 25는 실시예 17 (G1132)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 나타낸다;

도 26은 실시예 18 (G1136)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다;

도 27는 실시예 18 (G1136)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다;

도 28은 실시예 19 (A4)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다;

도 29는 실시예 19 (A4)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다;

도 30은 실시예 19 (A4)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타낸다;

도 31은 실시예 19 (A4)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 나타낸다;

도 32은 실시예 20 (A5)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타낸다;

도 33은 실시예 20 (A5)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 나타낸다;

도 34는 실시예 20 (A5)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다;

도 35는 중합 시간에 관한 전환 백분율 (위) 및 그램 수득(아래)를 나타낸다 (표 1의 실시예 21-25);

도 36은 획득된 폴리뷰타디엔: GL694 (실시예 21); GL695 (실시예 22); GL696 (실시예 23); GL697 (실시예 24); GL698 (실시예 25)의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0248]

실시예

[0249]

시약 및 재료

[0250]

본 발명의 다음의 실시예에서 사용되는 시약 및 재료를 선택적 사전 처리 및 이들의 공급 업체와 함께 다음의 목록에 나타냈다:

[0251]

- 아닐린 (Aldrich): 갑암하에 증류되고 불활성 분위기에서 보존됨;

[0252]

- 코발트 디아클로라이드 (CoCl_2) (Strem Chemicals): 그대로 사용됨;

[0253]

- 테트라하이드로퓨란(THF) (Carlo Erba, RPE): 환류 온도에서 포타슘/벤조펜온 상에서 유지되고 이후 질소하에 증류됨;

[0254]

- 폼산 (85%) (Carlo Erba, RPE): 그대로 사용됨;

[0255]

- 2,4-펜테인디아온 (Aldrich): 그대로 사용됨;

[0256]

- 2,3-뷰테인디아온 (Aldrich): 그대로 사용됨;

[0257]

- 2-*tert*-뷰틸아닐린 (Aldrich): 갑암하에 증류되고 불활성 분위기에서 보존되거나, 그대로 사용됨;

[0258]

- 2,6-다이-아이소-프로필아닐린 (Aldrich): 갑암하에 증류되고 불활성 분위기에서 보존되거나, 그대로 사용됨;

[0259]

- 벤젠 (Aldrich): 그대로 사용됨;

[0260]

- 사이클로헥실아민 (Aldrich): 그대로 사용됨;

- [0261] - 2,6-다이아세틸페리딘 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0262] - 툴루엔 (Aldrich): 순수, $\geq 99.5\%$, 불활성 분위기에서 소듐(Na) 상에서 증류됨;
- [0263] - 펜테인 (Aldrich): 순수, $\geq 99.5\%$, 불활성 분위기에서 소듐(Na) 상에서 증류됨;
- [0264] - 메틸알루미늄세인 (MAO) (10 중량%의 툴루엔 용액) (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0265] - 다이에틸에터 (Carlo Erba, RPE): 그대로 사용됨;
- [0266] - 클로로폼 (Carlo Erba, RPE): 그대로 사용됨;
- [0267] - 1,3-뷰타디엔 (Air Liquide): 순수, $\geq 99.5\%$, 각각의 제조 전에 용기로부터 증류되고, 분자체로 패킹된 컬럼을 통과함으로써 건조되고 -20°C 까지 미리 냉각된 반응기 내부에서 응축됨;
- [0268] - 37% 염산 수용액 (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0269] - 소듐 카보네이트 (Na_2CO_3) (Aldrich): 그대로 사용됨;
- [0270] - 메탄올 (Carlo Erba, RPE): 마그네슘 (Mg) 상에서 증류에 의해 무수화되거나, 그대로 사용됨;
- [0271] - 다이클로로메테인 ($\geq 99\%$) (Aldrich): 불활성 분위기에서 다이포스포러스 펜타옥사이드(P_2O_5) 상에서 증류되거나, 그대로 사용됨;
- [0272] - 중수소화 테트라클로로에테인 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$) (Acros): 그대로 사용됨;
- [0273] - 중수소화 클로로폼 (CDCl_3) (Acros): 그대로 사용됨;
- [0274] - 아이소-프로필-다이페닐포스핀 (P^iPrPh_2) (Strem Chemicals): 그대로 사용됨;
- [0275] - 사이클로헥실-다이페닐포스핀 (PCyPh_2) (Strem Chemicals): 그대로 사용됨.
- [0276] 분석 및 특징화 방법
- [0277] 다음의 분석 및 특징화 방법을 사용하였다.
- [0278] 원소 분석
- [0279] a) Co 의 측정
- [0280] 본 발명의 목적을 위해 사용된 코발트의 착물 중 코발트 (Co)의 중량을 측정하기 위해, 질소 흐름하에 드라이-박스에서 조업하여, 정확하게 측량된 분취량의, 약 30-50 mg의 샘플을 1 mL의 40% 플루오린화 수소산 (HF), 0.25 mL의 96% 황산 (H_2SO_4) 및 1 mL의 70% 질산 (HNO_3)의 혼합물을 함께 약 30 mL의 백금 도가니에 넣었다. 이후 도가니를 플레이트에서 가열하여 백색 황산 가스(surfuric fume)가 나타날 때까지 온도를 증가시켰다(약 200°C). 이에 따라 획득된 혼합물을 실온 ($20^{\circ}\text{C}-25^{\circ}\text{C}$)까지 냉각하고, 1 mL의 70% 질산 (HNO_3)을 첨가하고 이후 가스가 다시 나타날 때까지 혼합물을 가열하였다. 이러한 순서를 2회 반복한 후, 투명한, 거의 무색의 용액을 획득하였다. 이후 1 mL의 질산 (HNO_3) 및 약 15 mL의 물을 냉각 첨가하고 혼합물을 약 30분간 80°C 까지 가열하였다. 이에 따라 제조된 샘플을 정확하게 측량된, 최대 약 50 g의 중량의 MilliQ 순도를 가지는 물로 희석하여 용액을 획득하였고, 이에 대하여 공지된 농도의 용액과 비교하여, ICP-OES (광학 검출 플라즈마) Thermo Optek IRIS Advantage Duo 분광계를 사용해 분석 기기 측정을 수행하였다. 이러한 목적을 위해, 각각의 분석물에 대하여 0 ppm - 10 ppm의 범위 내로 보정 라인을 제작하고, 증명된 용액의 중량에 의한 희석으로 획득된, 공지된 역할을 가지는 용액을 측정하였다.
- [0281] 분광 광도계 분석을 수행하기 전에, 기준으로서 사용되는 것에 근접한 농도를 획득하기 위해 상기 기재된 바와 같이 제조된 샘플의 용액을 다시 측량함으로써 다시 희석하였다. 모든 샘플을 중복으로 제조하였다. 중복의 테스트의 단일 결과가 이들의 평균 값에 관하여 2% 초과로 상이하지 않는 경우 허용 가능한 것으로 고려하였다.
- [0282] b) 클로린 측정
- [0283] 이러한 목적을 위해, 본 발명의 목적을 위해 사용된 코발트 착물의 샘플, 약 30 mg - 50 mg을 드라이-박스에서

질소 스트립하에 100 ml 클래스에 정확하게 측량하였다. 2 g의 소듐 카보네이트 (Na_2CO_3) 및, 드라이-박스 외부에서, 50 ml의 MillQ 물을 첨가하였다. 혼합물을 자기 교반하에 약 30분간 플레이트상에서 끓는점이 되도록 하였다. 이를 냉각되도록 두고, 묽은 황산 (H_2SO_4) 1/5을 반응물이 산성이 될 때까지 첨가하였고, 전위차계 적정기를 사용하여 혼합물을 0.1 N 실버 나이트레이트 (AgNO_3)로 적정하였다.

[0284] c) 탄소, 수소 및 질소의 측정

본 발명의 목적을 위해 사용된 코발트의 착물, 뿐만 아니라 본 발명의 목적을 위해 사용된 리간드 중의 탄소, 수소, 및 질소의 측정을 Carlo Erba 자동 분석기 Mod. 1106를 사용하여 수행하였다.

[0286] ^{13}C -HMR 및 ^1H -HMR 스펙트럼

[0287] ^{13}C -HMR 및 ^1H -HMR 스펙트럼을 핵 자기 공명 분광계 mod. Bruker Avance 400에 의해, 103°C에서 중수소화 테트라클로로에테인 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), 및 내부 기준으로서 헥사메틸다이실록세인 (HDMS)을 사용하여, 또는 25°C에서 중수소화 클로로폼 (CDCl_3), 및 내부 기준으로서 테트라메틸실레인 (TMS)을 사용하여 기록하였다. 목적을 위하여, 중합체 용액의 전체 중량에 관하여 10 중량%에 상당하는 농도를 가지는 중합체 용액을 사용하였다.

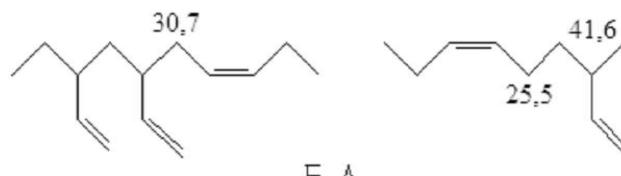
[0288] 중합체의 미세 구조, 즉, 함량의 1,4-*cis* 단위체 (%), 함량의 1,2 단위체 (%) 및 신디오텍트 트리아드의 함량 [(rr)(%)]을 문헌 by Mochel, V. D., in "Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry" (1972), Vol. 10, Issue 4, pages 1009-1018에 나타난 것에 기초한 상기 스펙트럼의 분석에 의해 측정하였다.

[0289] 2차원 ^{13}C -NMR 스펙트럼

[0290] 2차원 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 핵 자기 공명 분광계 mod. Bruker Avance 400에 의해, 103°C에서 중수소화 테트라클로로에테인 ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), 및 내부 기준으로서 헥사메틸다이실록세인 (HDMS)을 사용하여 기록하였다. 목적을 위하여, 중합체 용액의 전체 중량에 관하여 10 중량%에 상당하는 농도를 가지는 중합체 용액을 사용하였다.

[0291] 신호의 속성은 장거리 양성자-탄소 상관관계(“ $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 장거리 상관관계”)가 확립되도록 하는 2차원 HSQC (“타핵종의 단일 양자 상관관계”) 및 HMBC (“타핵종의 다중 결합 상관관계”) NMR 기법에 의해 수행된다.

[0292] 예를 들면, 하기 제공되는, 도 22는 실시예 17에서 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 (G1132)에 대하여 획득된 스펙트럼을 나타내며 다음의 신호를 가진다: 30.7 ppm, 25.5 ppm, 41.6 ppm (도 A 참조).



도 A

[0293]

계다가, 계다가, 2차원 ^1H - ^1H COSY (“상관 분광학”) NMR 기법은 각각의 블록 내부에 1,4-*cis* 및 1,2 단위체에 기인하는 것들과는 “상이한” 인접한 1,4-*cis* 및 1,2 단위체 (즉, *로 지시되는 접합 단위체)의 양성자의 화학적 이동을 식별되도록 했다. 상기 ^1H - ^1H COSY 기법으로 획득된 데이터와 상기-언급된 HSQC 및 HMBC 기법으로 획득된 데이터를 교차함으로써, 상이한 단위체 사이 접합에 관한 신호를 식별할 수 있었다. 예를 들면, 하기 제공되는, 도 23은 실시예 17에서 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 (G1132)에 대하여 획득된 스펙트럼을 나타낸다.

[0295] I.R. 스펙트럼

[0296] I.R. 스펙트럼 (FT-IR)을 Thermo Nicolet Nexus 670 및 Bruker IFS 48 분광 광도계에 의해 기록하였다.

[0297] 본 발명에 사용된 리간드의 I.R. 스펙트럼 (FT-IR)은 분석될 리간드를 무수 포타슘 브로마이드 (KBr) (KBr의 디스크)에, 또는 누졸(nujol)의 혼탁액에 분산시킴으로서 획득하였다.

[0298] 본 발명에 사용되는 코발트의 착물의 I.R. 스펙트럼 (FT-IR)은 분석될 코발트의 착물을 무수 포타슘 브로마이드

(KBr) (KBr의 디스크)에, 또는 누출의 혼탁액에 분산시킴으로써 획득하였다.

[0299] 중합체의 I.R. 스펙트럼(FT-IR)은 포타슘 브로마이드(KBr)의 타블렛 상의 중합체 필름으로부터 획득하였으며, 상기 필름은 분석될 중합체의 용액을 뜨거운 α -다이클로로벤젠에 침착시킴으로써 획득하였다. 분석되는 중합체 용액의 농도는 중합체 용액의 전체 중량에 관하여 10 중량%에 상당했다.

열 분석 (DSC)

[0301] 획득된 중합체의 융점 (T_m), 유리 전이 온도 (T_g) 및 결정화 온도 (T_c)를 측정하기 위해 TA Instruments의 시차 주사 열량계 DSC Q1000를 사용하여 DSC (“시차주사 열량 측정법”) 열분석을 수행하였다.

[0302] 표준 DSC (“시차주사 열량 측정법” - DSC STD) 열분석은 등온 조건 또는 전체 측정 범위에 걸쳐 일정한 온도 변화의 사용을 구상한다. 이러한 조건 하에서, 다양한 변형의 해석, 또는 일부 공정 및 이에 포함되는 에너지의 정량화는 대개 복잡하며 때때로 불가능하다. 이러한 난제를 해결하기 위해, “온도 변조 시차주사 열량 측정법” 기법 (TMDSC)이 도입되어, 여기서 변조라고 불리는, 시간에 관한 변동이 고전의 온도 프로파일에 적용된다. 이에 따라 DSC STD 및 TMDSC 사이의 기본적인 차이는 온도의 단순한 선형 변동에 관하여, 순간 가열 속도의 결과의 연속 변동과 중첩된 변조된 온도 프로파일의 적용에 있다. 이것은 가열 속도에 있어 변동 (즉, 가역적 열 흐름), 예컨대 열용량 (C_p)에 관한 현상에 의해 주어진 열 흐름에 대한 기여가 식별되고, 디컨볼루션되도록 (deconvolved) 한다. 전체 열 흐름 (일정한 속도로 측정됨)과 가역적 열 흐름 사이의 차이에 의해, 열용량 (즉, 비-가역적 열 흐름)에 관계 없는 현상에 의해 주어진 기여가 구분될 수 있다.

[0303] 실제로, 이러한 구분은 다음의 식에 따라 동일한 온도 범위 내에서 일어나는 유리 전이/융음/결정화 유형의 과정을 구별할 수 있다:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + f(T, t)$$

[0305] 여기서:

- dH/dt 는 전체 열 흐름이고;

- C_p 는 열용량이고;

- (dT/dt) 는 가열 속도이고;

- $C_p(dT/dt)$ 는 가역적 열 흐름이고;

- $f(T, t)$ 는 비-가역적 열 흐름이다.

[0311] 이러한 이유로, 다음의 열 주기가 적용되었고, 여기서 유리 전이 온도(들) (T_g)로부터 결정화 현상을 구별할 수 있기 위해 냉각 주기 동안 온도 변조 시차주사 열량 측정법 (TMDSC)이 적용되었다.

[0312] 생성물이 온도 ($T_{max} = 155^\circ\text{C}$)로 인하여 분해되지 않음을 보장하기 위하여 주기를 반복하였다.

[0313] 이러한 목적을 위해, 샘플에 적용된 열 주기는 다음과 같다 (T = 온도; v = 주사 속도):

[0314] - 샘플의 조절: 표준 주사로 $T = 25^\circ\text{C}$ 에서부터 $T = 155^\circ\text{C}$ 까지 $v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 가열, 이어서 TMDSC(즉, 변조 DSC)로 매 60 초마다 $+/-0.47^\circ\text{C}$ 의 변조로 $T = 155^\circ\text{C}$ 에서부터 $T = -130^\circ\text{C}$ 까지 $v = 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 냉각 프로파일 (1^{st} 주기);

[0315] - $T = -130^\circ\text{C}$ 에서부터 $T = 155^\circ\text{C}$ 까지 $v = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 후속 가열 (표준 주사) (2^{nd} 주기);

[0316] - $T = 155^\circ\text{C}$ 에서 2분간 샘플 유지 및 1^{st} 주기 (TMDSC)와 동일한 절차로 후속 냉각 (3^{rd} 주기);

[0317] - $T = -130^\circ\text{C}$ 에서부터 $T = 155^\circ\text{C}$ 까지 2^{nd} 주기와 동일한 절차로 테일 가열(tail heating) (표준 주사) (4^{th} 주기).

분자량 측정

[0319] 획득된 중합체의 분자량 (MW) 측정을 GPC (“겔 투과 크로마토그래피”)에 의해 수행하였고, 다음의 조건하에 조업하였다:

[0320] - Agilent 1100 펌프;

[0321] - I.R. Agilent 1100 검출기;

[0322] - PL Mixed-A 컬럼;

[0323] - 용매/용리: 테트라하이드로퓨란(THF);

[0324] - 유속: 1 ml/min;

[0325] - 온도: 25°C;

[0326] - 분자량 계산: Universal Calibration 방법.

[0327] 중량 평균 분자량 (M_w) 및 M_w/M_n 비 (M_n = 수 평균 분자량)에 상응하는 “다분산 지수” (PDI) 상응하는를 기록하였다.

[0328] 원자력 현미경 (AFM)

[0329] 이러한 목적을 위해, 클로로폼 또는 톨루エン 중의 상기 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 용액을 실리콘 기판 상에 스핀-코팅에 의해 침착함으로써 분석될 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 박막을 제조하였다.

[0330] N-MDT의 NTEGRA 스펙트럼 원자력 현미경 (AFM)을 사용하여 동적인 접촉 없이 (비-접촉 모드 또는 태핑 모드 (tapping mode)) 분석을 수행하였다. 상기 박막의 표면을 주사하는 동안, 팁의 진동의 진폭에 있어서 변동은 동일한 상기 박막의 표면에 관한 지형학적 정보(topographical information)를 제공한다 (HEIGHT 이미지). 게다가, 팁의 진동의 상 변동은 상기 필름의 표면상에 존재하는 물질 사이의 상이한 유형(물질의 상이한 상)의 구별에 사용될 수 있다. 예를 들면, 하기 제공되는 도 21은 실시예 17에서 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 (G1132)에 대하여 획득된 데이터를 나타낸다.

[0331] 동적 기계 분석 (DMA)

[0332] 동적 기계 분석 (DMA)을 8 mm 평행한 플레이트의 기하학적 배치(geometry)를 갖춘 Rheometrics Scientific의 RMS 800 유변계(rheometer)를 사용하여 수행하였다.

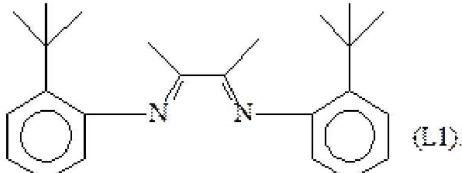
[0333] 분석될 샘플을 유변계에 충전하고 분석되기 전에 서모스탯(thermostat)을 130°C로 조절하였다. 플레이트 사이 샘플의 충전(charging) 및 압착(squeezing)과 연결된 응력의 완전한 이완에 도달하도록, 각각의 샘플에 대하여 네 개의 연속적인 주파수 스위프를 130°C에서, 100 rad/s 및 0.01 rad/s로 수행하였다. 주파수 및 온도 양자에 관련하여 샘플의 반응을 연구하기 위하여, 동일한 샘플에 대해 추가적인 시리즈의 주파수 스위프를 상기 시리즈의 주파수 스위프의 다운스트림에서 100 rad/s에서부터 0.1 rad/s까지, 110°C, 90°C, 70°C, 50°C 및 30°C에서 수행하였다.

[0334] 비교로서, 실시예 15 (G1169) [1,4-cis 폴리뷰타디엔 (기준 동종중합체)]에서 획득된 폴리뷰타디엔 샘플 이외에도, 높은 1,4-cis 함량을 가지는 상용의 폴리뷰타디엔, 즉, Europrene NEOCIS® BR 40 (BR40) 및 Buna CB 24 (CB24)으로부터 획득된 샘플을 동일한 분석을 실시하였다.

[0335] 예를 들면, 하기 제공되는, 도 12-14는 실시예 16 (G1131), 17 (G1132) 및 18 (G1136)의 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔, 그리고 실시예 15 (G1169), Europrene Neocis® BR 40 (BR40) 및 Buna CB 24 (CB24)의 폴리 뷰타디엔의 기준 샘플에 대한 탄성 계수 값 (G')을 나타낸다.

[0336] 실시예 1

[0337] 화학식 (L1)을 가지는 리간드의 합성



[0338]

[0339] 몇 방울의 흑산을 50 ml의 메탄을 중의 13.49 g (90 mmoles)의 2-*tert*-뷰틸아닐린의 용액에 첨가하여, 황색 용액을 획득하였다. 30 ml의 메탄을 중의 2,3-뷰테인다이온 (3.875 g - 45 mmoles)의 용액을 교반하여 상기 용액

에 적가하였다.

[0340] 전체 혼합물을 실온에서 황색 침전물이 관찰될 때까지 약 2 시간 동안 교반하여 두었다. 혼합물을 14 시간 동안 그대로 두고 그 후에 여과하고 진공하에 건조하여, 실온에서, 14.1 g의 화학식 (L1)을 가지는 황색 고체 생성물 (수율 = 90%)을 획득하였다.

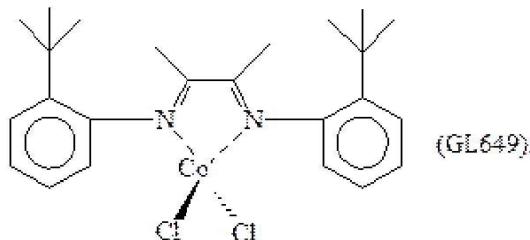
[0341] FT-IR (누출): 1636 cm^{-1} v_(C≡N).

[0342] 분자량 (MW): 348.53.

[0343] 원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 81.95% (82.71%); H: 9.26% (9.25%); N: 8.02% (8.01%).

[0344] 실시예 2

[0345] $\text{CoCl}_2(\text{L1})$ (GL649)의 합성



[0346]

[0347] 코발트 디아클로라이드 (CoCl_2) (0.369 g; 2.84 mmoles)을 70 ml의 테트라하이드로퓨란(THF)과 함께 100 ml 반응 플라스크에 도입하였다. 전체 혼합물을 교반하여 실온에서, 수 분간 유지하고, 이후 실시예 1에 기술된 바와 같이 획득된 화학식 (L1)을 가지는 리간드(1.14 g; 3.27 mmole; 몰비 L1/Co = 1.15)를 첨가하였다. 획득된 녹색/밝은-청색 혼탁액을 교반하여, 실온에서, 48 시간 동안 유지하였다. 이후 용매를 진공하에 제거하고, 획득된 고체 잔여물을 실온에서 진공하에 건조하고, 후속으로 미반응한 리간드를 제거하기 위해 고체용 고온 추출기의 다공성 격막 상에 충전시키고, 24 시간 동안 끓는점의 펜테인으로 연속하여 추출하였다. 그 후에 다공성 격막 상에 남아있는 잔여물을 다시 24 시간 동안 끓는점의 디아클로로메테인으로 연속하여 추출하여, 녹색 용액을 획득하였다. 디아클로로메테인을 진공 하에 제거하고, 다공성 격막 상에 남아있는 고체 잔여물을 회수하고 실온에서 진공하에 건조하여, 촉물 $\text{CoCl}_2(\text{L1})$ 에 상응하는 녹색 고체 생성물 1.107 g을 획득하였고, 이는 충전된 코발트 디아클로라이드에 대하여 81.5%의 전환율에 해당한다.

[0348]

원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 59.80% (60.26%); H: 6.60% (6.74%); N: 5.70% (5.86%); Cl: 14.20% (14.82%); Co: 11.90% (12.32%).

[0349]

분자량 (MW): 478.36

[0350]

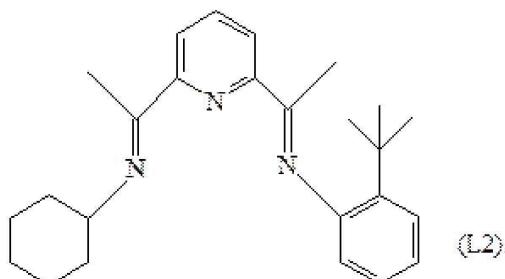
FT-IR (누출): 1633 cm^{-1} v_(C≡N).

[0351]

실시예 3

[0352]

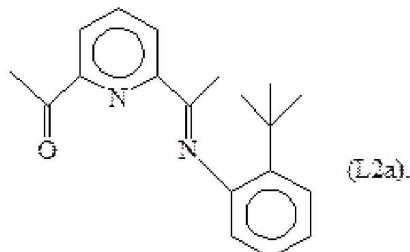
화학식 (L2)을 가지는 리간드의 합성



[0353]

[0354] 5 방울의 품산을, 교반하여, 무수 메탄올 (85 ml) 중의 5.87 g (36 mmoles)의 2,6-다이-아세틸파리딘 및 4.84 g (32.4 mmoles)의 2-*tert*-뷰틸아닐린의 요액에 첨가하였다. 이에 따라 획득된 용액을 24 시간 동안 0°C의 냉동

기에 두었다. 이러한 기간 이후, 황색 미세결정질 고체 생성물을 획득하였고, 이를 여과로써 회수하여, 차가운 메탄올로 세척하고, 실온에서 진공하에 건조하여, 화학식 (L2a)을 가지는 밝은 황색 고체 생성물 7 g을 획득하였다(수율 = 66%):



[0355]

[0356] 원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 78.0% (77.5%); H: 7.60% (7.53%); N: 9.65% (9.52%); O: 5.10% (5.45%).

[0357]

분자량 (MW): 294.4

[0358]

FT-IR (누출): 1694 cm^{-1} v_(C=O), 1644 cm^{-1} v_(C≡N).

[0359]

¹HNMR (CDCl_3): 1.39 (s, 9H), 2.41(s, 3H), 2.80 (s, 3H), 2.54 (dd, 1H), 7.24 (m, 2H), 7.43 (dd, 1H), 7.95 (t, 1H), 8.13 (dd, 1H), 8.50 (dd, 1H).

[0360]

6.90 g (23.44 mmoles)의 상기 기재된 바와 같이 획득된 화학식 (L2a)을 가지는 생성물, 3.50 g (35.29 mmoles)의 사이클로헥실아민 및 소량의 클로로폼을 교반하지 않고, 고체의 용해가 완료될 때까지 100°C로 가열하였다. 20 시간 이후, 과량의 사이클로헥실아민을 제거하고 획득된 잔여물을 100 ml의 무수 메탄올에 용해시키고 0°C로 냉각하였다. 6 시간 이후, 황색 결정을 여과로써 분리하고 후속으로 차가운 메탄올로 세척하고 진공하에 건조하여, 화학식 (L2)을 가지는 황색 고체 생성물 5.72 g을 획득하였다(수율 = 65%).

[0361]

[0361] 원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 80.05% (79.95%); H: 8.90% (8.86%); N: 11.20% (11.19%).

[0362]

분자량 (MW): 375.55.

[0363]

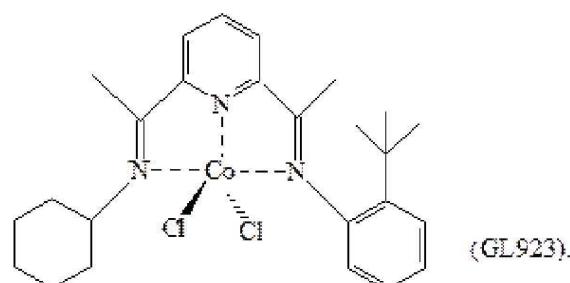
FT-IR (누출): 1637 cm^{-1} v_(C≡N).

[0364]

실시예 4

[0365]

$\text{CoCl}_2(\text{L2})$ (GL923)의 합성



[0366]

[0367] 무수 코발트 다이클로라이드 (CoCl_2) (0.335 g; 2.58 mmoles)를 70 ml의 테트라하이드로퓨란(THF)과 함께 100 ml 반응 플라스크에 도입하였다. 전체 혼합물을 교반하에, 실온에서, 수 분간 유지하고 이후 실시예 3에 기재된 바와 같이 획득된, 화학식 (L2)을 가지는 리간드(1.067 g; 2.84 mmoles; 몰비 $\text{L2}/\text{Co} = 1.1$)를 첨가하였다. 리간드를 첨가하자 마자, 녹색 혼탁액이 즉시 형성되었고, 이를 교반하에, 실온에서 1일간 유지하였다. 이후 용매를 진공하에 제거하고 획득된 잔여물을 실온에서 진공하에 건조하여, 녹색 고체 생성물을 획득하였고, 미반응한 리간드를 제거하기 위해 이를 고체용 고온 추출기의 다공성 격막상에 충전하여 24 시간 동안 끓는점의 펜테인으로 연속하여 추출하였다. 다공성 격막상에 남아있는 녹색 잔여물을 회수하고 실온에서 진공하에 건조하여, 촉물 $\text{CoCl}_2(\text{L2})$ 에 상응하는 암녹색 고체 생성물 1.21 g을 획득하였고 이는 충전된 코발트 다이클로라이드에 대하여 93%의 전환율에 해당한다.

[0368] 원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 59.0% (59.41%); H: 6.30% (6.58%); Cl: 13.70% (14.03%); Co: 11.30% (11.66%); N: 8.10% (8.31%).

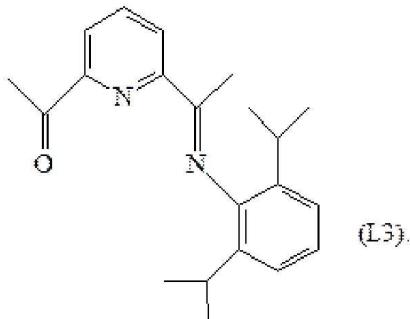
[0369] 분자량 (MW): 505.39.

[0370] FT-IR (누출): 1590 cm^{-1} v_(C=N).

[0371] 도 1은 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}2)$ 의 (누출 밴드 제외 이후) FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

실시예 5

화학식 (L3)를 가지는 리간드의 합성



[0374]

[0375] 2.48 mg (14 mmoles)의 2,6-다이-아이소-프로필아닐린을 5 ml의 메탄올과 함께 반응 플라스크에 도입하여, 투명한 용액을 획득하였다. 그 후에 0.25 ml의 품산 및 1.96 g (12 mmoles)의 2,6-다이아세틸피리딘을 함유하는 20 ml의 메탄올을, 실온에서 상기 용액에 적가하였다. 약 1 시간 이후, 황색 미세결정질 고체 생성물의 침전물을 획득하였다: 상기 황색 고체를 여과로써 회수하고, 차가운 메탄올로 세척하고 실온에서 진공하에 건조하여, 화학식 (L3)을 가지는 밝은-황색 고체 생성물 2.4 g을 획득하였다(수율 = 62%).

[0376] 원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 77.80% (78.22%); H: 8.24% (8.13%); N: 8.51% (8.69%); O: 4.91% (4.96%).

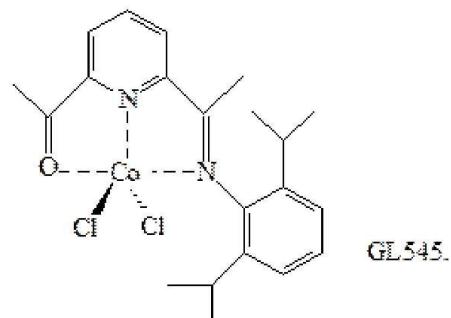
[0377] 분자량 (MW): 322.45.

[0378] FT-IR (누출): 1700 cm^{-1} v_(C=O); 1648 cm^{-1} v_(C=N).

[0379] $^1\text{H-NMR}$ (TMS로부터 δ 이동): 1.16 (d, 12H), 2.27 (s, 3H), 2.73 (m, 2H), 2.80 (s, 3H), 7.17 (m, 3H), 7.95 (t, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.57 (d, 1H).

실시예 6

$\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545)의 합성



[0382]

[0383] 무수 코발트 다이클로라이드 (CoCl_2) (0.401 g; 3.09 mmoles)를 테트라하이드로퓨란(THF) (40 ml)와 함께 100 ml 반응 플라스크에 도입하였다. 전체 혼합물을 교반하에, 실온에서 수 분간 유지하고 이후 실시예 5에 기재된 바와 같이 획득된, 화학식 (L3)을 가지는 리간드 (1.20 g; 3.7 mmoles; 몰비 $\text{L}3/\text{Co} = 1.2$)를 첨가하였다. 리간드를 첨가하자 마자, 암청색의 혼탁액이 형성되었고, 이를 교반하에, 실온에서 1일간 유지하였다. 용매를 진공

하에 제거하고 획득된 잔여물을 진공하에 실온에서 건조하고, 후속으로 미반응한 리간드를 제거하기 위해 고체용 고온 추출기의 다공성 격막 상에 충전시키고 24 시간 동안 끓는점의 펜테인으로 연속하여 추출하였다. 이후 다공성 격막 상에 남아있는 잔여물을 다시, 24 시간 동안 끓는점의 다이클로로메테인으로 연속하여 추출하여, 녹색 용액을 획득하였다. 다이클로로메테인을 진공하에 제거하고 다공성 격막 상에 남아있는 고체 잔여물 회수하고 실온에서 진공하에 건조하여, 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ 에 상응하는 암녹색 고체 생성물 상응하는 1.25 g을 획득하였고, 이는 충전된 코발트 다이클로라이드에 대하여 89.4%의 전환율에 해당한다.

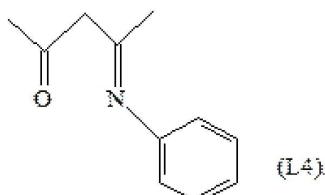
[0384] 원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 55.20% (55.77%); H: 5.50% (5.79%); Cl: 15.30% (15.68%); Co: 12.80% (13.03%); N: 5.90% (6.19%); O: 3.20% (3.54%).

[0385] 분자량 (MW): 452.28.

[0386] FT-IR (누출): 1648 cm^{-1} v_(C=O); 1590 cm^{-1} v_(C=N); 334 cm^{-1} v_(Co-Cl).

[0387] 실시예 7

[0388] 화학식 (L4)을 가지는 리간드의 합성



[0389]

[0390] 75 ml의 벤젠, 몇 방울의 염산 및 4.66 g (50 mmoles)의 아닐린과 함께, 5 g (50 mmoles)의 2,4-펜테인다이온을 물의 공비 제거를 위한 딘-스탁 트랩이 장착된 반응 플라스크에 부었다: 획득된 혼합물을 환류 온도로, 질소 하에, 24 시간 동안 가열하였다. 그 후에 혼합물을 실온으로 냉각하고, 다공성 격막상에서 여과하여, 여과된 생성물을 획득하였고, 이를 진공하에 증발시켜 주황색 오일을 획득하였다. 이에 따라 획득된 오일을 에터(10 ml)에 용해시키고 24 시간 동안 냉동기에 넣어 고체 생성물을 획득하였고, 이를 여과하고 진공하에 건조하여, 실온에서, 화학식 (L4)을 가지는 밝은-황색 고체 생성물 4.3 g 을 획득하였다(수율 = 62%).

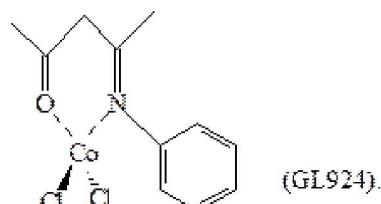
[0391] 원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 75.20% (75.40%); H: 7.50% (7.48%); N: 8.0% (7.99%); O: 9.12% (9.13%).

[0392] 분자량 (MW): 175.23.

[0393] FT-IR (누출): 1620 cm^{-1} v_(C=O); 1577 cm^{-1} v_(C=N).

[0394] 실시예 8

[0395] $\text{CoCl}_2(\text{L}4)$ (GL924)의 합성



[0396]

[0397] 무수 코발트 다이클로라이드 (CoCl_2) (0.415 g; 3.2 mmoles)를 테트라하이드로퓨란(THF) (70 ml)과 함께 100 ml 반응 플라스크에 도입하였다. 전체 혼합물을 교반하에, 실온에서 수 분간 유지하고, 실시예 7에 기재된 바와 같이 획득된, 화학식 (L4)을 가지는 리간드 (0.615 g; 3.51 mmoles; 몰비 L4/Co = 1.1)를 첨가하였다. 리간드의 첨가 이후 남색 혼탁액이 즉시 형성되었고, 이를 교반하에, 실온에서 1일간 유지하였다. 이후 용매를 진공하에 제거하고 획득된 잔여물을 실온에서 진공하에 건조하고, 미반응한 리간드를 제거하기 위해 후속으로 고체용 고온 추출기의 다공성 격막 상에 충전시키고 연속으로 끓는점에서 펜테인으로, 24 시간 동안, 추출하였다. 다공성 격막 상에 남아있는 그 후에 잔여물을 회수하고 실온에서 진공하에 건조하여, 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}4)$ 에 상응하는 남색의 고체 생성물 0.87 g을 획득하였고, 이는 충전된 코발트 다이클로라이드에 대하여 89.1%의 전환율에

해당한다.

[0398] 원소 분석 [실측치 (계산치)]: C: 42.90% (43.31%); H: 4.20% (4.30%); Cl: 22.90% (23.24%); Co: 18.90% (19.32%); N: 4.20% (4.59%); O: 5.0% (5.24%).

[0399] 분자량 (MW): 305.07.

[0400] FT-IR (누출): 1603 cm^{-1} v_(C=O); 1551 cm^{-1} v_(C=N).

[0401] 도 2는 획득된 착물 CoCl₂(L4)의 (누출 밴드 제외 이후) FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

실시예 9 (GL661)

1,4-cis 폴리뷰타디엔 (기준 동종중합체)의 합성

[0404] 약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 7.3 ml의 톨루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미늄 세인 (MAO) (6.3 ml ; $1\times 10^{-2}\text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 2에 기재된 바와 같이 획득된 착물 CoCl₂(L1) (GL649) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 2.4 ml ; $1\times 10^{-5}\text{ moles}$, 4.8 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 30 분간 유지하였다. 이후 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 98.1% 함량의 1,4-cis 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 1.4 g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

[0405] 도 3은 획득된 폴리뷰타디엔의 FR-IR 스펙트럼을 나타낸다.

실시예 10 (A1)

1,4-cis/신디오택틱 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(본 발명)의 합성

[0408] 약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 7.3 ml의 톤루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톤루엔 용액 중의 메틸알루미늄 세인 (MAO) (6.3 ml ; $1\times 10^{-2}\text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 2에 기재된 바와 같이 획득된 착물 CoCl₂(L1) (GL649) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 2.4 ml ; $1\times 10^{-5}\text{ moles}$, 4.8 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 30 분간 유지하고 톤루엔 용액 중의 사이클로헥실-다이페닐포스핀 (PCyPh₂) (1.35 ml ; $1\times 10^{-5}\text{ moles}$, 약 2.7 mg에 상당함; 몰비 P/Co = 1.0)을 마지막으로 첨가하였다. 추가의 15 분간 중합을 진행하도록 두고 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 1,4-cis 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 1.4g을 획득하였다 (몰비 59/41): 공정 및 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

실시예 11 (GL962)

1,4-cis 폴리뷰타디엔 (기준 동종중합체)의 합성

[0411] 약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 7.2 ml의 톤루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톤루엔 용액 중의 메틸알루미늄 세인 (MAO) (6.3 ml ; $1\times 10^{-2}\text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 4에 기재된 바와 같이 획득된 착물 CoCl₂(L2) (GL923) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 2.5 ml ; $1\times 10^{-5}\text{ moles}$, 5 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 140 분간 유지하였다. 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 98.6% 함량의 1,4-cis 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔

1.4g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

[0412] 도 4는 획득된 폴리뷰타디엔은 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다.

[0413] 도 5는 획득된 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다.

[0414] 실시예 12 (A2) 1,4-cis/신디오택틱 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(본 발명)의 합성

[0415] 약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 7.2 ml의 톨루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) ($6.3 \text{ ml}; 1 \times 10^{-2} \text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 4에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}2)$ (GL923) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 $2.5 \text{ ml}; 1 \times 10^{-5} \text{ moles}$, 약 5 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 60 분간 유지하고, 톤루엔 용액 중의 아이소-프로필-다이페닐포스핀 (P^iPrPh_2) (1.15 ml ; 약 2.3 mg에 상당하는 $1 \times 10^{-5} \text{ moles}$; 몰비 $P/\text{Co} = 1.0$)을 마지막으로 첨가하였다. 추가의 80 분간 중합을 진행하도록 두고 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 1,4-cis 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 1.4 g을 획득하였다 (몰비 41/59).

[0416] 도 6은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다.

[0417] 도 7 및 도 8은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다.

[0418] 실시예 13 (GL639)

[0419] 1,4-cis 폴리뷰타디엔 (기준 동종중합체)의 합성

[0420] 약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 7.45 ml의 톤루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톤루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) ($6.3 \text{ ml}; 1 \times 10^{-2} \text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 6에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 $2.25 \text{ ml}; 1 \times 10^{-5} \text{ moles}$, 약 4.5 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 30 분간 유지하였다. 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 97.6% 함량의 1,4-cis 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 1.19g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

[0421] 도 9는 획득된 폴리뷰타디엔의 FR-IR 스펙트럼을 나타낸다.

[0422] 실시예 14 (A3)

[0423] 1,4-cis/신디오택틱 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(본 발명)의 합성

[0424] 약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 7.45 ml의 톤루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 톤루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) ($6.3 \text{ ml}; 1 \times 10^{-2} \text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 이후 첨가하고 후속으로 실시예 6에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 $2.25 \text{ ml}; 1 \times 10^{-5} \text{ moles}$, 약 4.5 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 5 분간 유지하고 톤루엔 용액 중의 사이클로헥실-다이페닐포스핀 (PCyPh_2) ($1.35 \text{ ml}; 1 \times 10^{-5} \text{ moles}$, 약 2.7 mg에 상당함; 몰비 $P/\text{Co} = 1.0$)을 마지막으로 첨가하였다. 추가의 25 분간 중합을 진행하도록 두고 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 1,4-cis 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 1.4 g을 획득하였다(몰비 49/51).

[0425] 실시예 15 (G1169)[0426] 1,4-cis 폴리뷰타디엔 (기준 동종중합체)의 합성

약 3.5 g에 상당하는, 5 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 100 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 42.1 ml의 톨루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (6.3 ml ; $1 \times 10^{-2} \text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 8에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ (GL924) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 1.56 ml ; $1 \times 10^{-5} \text{ moles}$, 약 3.12 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 95 분간 유지하였다. 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 97.2% 함량의 1,4-cis 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 3.4 g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

[0428] 도 10은 획득된 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다.

[0429] 도 11은 획득된 폴리뷰타디엔은 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다.

[0430] 도 12, 도 13 및 도 14는 획득된 폴리뷰타디엔의 탄성 계수 (G')를 나타낸다.

[0431] 도 15는 획득된 폴리뷰타디엔의 Van Gurp-Palmen 다이아그램을 나타낸다.

[0432] 실시예 16 (G1131)[0433] 1,4-cis/신디오택틱 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(본 발명)의 합성

약 3.5 g에 상당하는, 5 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 100 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 42.1 ml의 톨루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (6.3 ml ; $1 \times 10^{-2} \text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 8에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ (GL924) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 1.56 ml ; $1 \times 10^{-5} \text{ moles}$, 약 3.12 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 10 분간 유지하고 톤루엔 용액 중의 아이소-프로필-다이페닐포스핀 (P^iPrPh_2) (1.15 ml ; $1 \times 10^{-5} \text{ moles}$, 약 2.3 mg에 상당함; 몰비 $\text{P/Co} = 1.0$)을 마지막으로 첨가하였다. 추가의 300 분간 중합을 진행하도록 두고, 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 1,4-cis 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록 및 신디오택틱 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 3.5 g을 획득하였다(몰비 34/66).

[0435] 도 16은 획득된 폴리뷰타디엔의 FR-IR 스펙트럼을 나타낸다.

[0436] 도 17은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다.

[0437] 도 18 및 도 19는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다.

[0438] 도 12, 도 13 및 도 14는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 탄성 계수 (G')를 나타낸다.

[0439] 도 15는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 Van Gurp-Palmen 다이아그램을 나타낸다.

[0440] 실시예 17 (G1132)[0441] 1,4-cis/신디오택틱 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(본 발명)의 합성

약 3.5 g에 상당하는, 5 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 100 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 42.1 ml의 톤루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톤루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (6.3 ml ; $1 \times 10^{-2} \text{ moles}$, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 8에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L4})$ (GL924) (2 mg/ml 의 농도의 톤루엔 용액 1.56 ml ; $1 \times 10^{-5} \text{ moles}$, 약 3.12 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에, 20°C에서 30 분간 유지하고, 톤루엔 용액 중의 아이소-프로필-다

아페닐포스핀 (P^iPrPh_2) (1.15 ml ; $1 \times 10^{-5}\text{ moles}$, 약 2.3 mg 에 상당함; 몰비 P/Co = 1.0)을 추가 양의 1,3-뷰타디엔(1 ml ; 약 0.7 g)과 함께 마지막으로 첨가하였다. 추가의 130 분간 중합을 진행하도록 두고 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml 의 메탄올을 첨가함으로써 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml 의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록 및 신디오텍티 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 3.5 g 을 획득하였다 (몰비 60/40).

- [0443] 도 20은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.
- [0444] 도 21은 원자력 현미경 (AFM)에 의해 획득된, 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 상 이미지 및 프로파일을 나타낸다.
- [0445] 도 22는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 2차원 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 나타낸다.
- [0446] 도 23은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 2차원 1H - 1H COSY NMR 스펙트럼을 나타낸다.
- [0447] 도 24는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 1H -NMR을 나타낸다.
- [0448] 도 25는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 ^{13}C -NMR을 나타낸다.
- [0449] 도 12, 도 13 및 도 14는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 탄성 계수 (G')를 나타낸다.
- [0450] 도 15는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 Van Gurp-Palmen 다이아그램을 나타낸다.
- [0451] 실시예 18 (G1136)
- [0452] 1,4-*cis*/신디오텍티 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(본 발명)의 합성
- [0453] 약 3.5 g 에 상당하는, 5 ml 의 1,3-뷰타디엔을 저온 ($-20^\circ C$)에서 100 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 42.1 ml 의 톨루エン을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 $20^\circ C$ 가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (6.3 ml ; $1 \times 10^{-2}\text{ moles}$, 약 0.58 g 에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 8에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $CoCl_2(L4)$ (GL924) (2 mg/ml 의 농도의 톨루엔 용액 1.56 ml ; $1 \times 10^{-5}\text{ moles}$, 약 3.12 mg 에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 $20^\circ C$ 에서 60 분간 유지하고, 톨루엔 용액 중의 아이소-프로필-다아페닐포스핀 (P^iPrPh_2) (1.15 ml ; $1 \times 10^{-5}\text{ moles}$, 약 2.3 mg 에 상당함; 몰비 P/Co = 1.0)을 추가의 1,3-뷰타디엔 (2 ml ; 1.4 g)과 함께 마지막으로 첨가하였다. 추가의 100 분간 중합을 진행하도록 두고 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml 의 메탄올을 첨가함으로써 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml 의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록 및 신디오텍티 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 3.5 g 을 획득하였다 (몰비 69/31).
- [0454] 도 26은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.
- [0455] 도 27은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다.
- [0456] 도 12, 도 13 및 도 14는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 탄성 계수 (G')를 나타낸다.
- [0457] 도 15는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 Van Gurp-Palmen 다이아그램을 나타낸다.
- [0458] 실시예 19 (A4)
- [0459] 1,4-*cis*/신디오텍티 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(본 발명)의 합성
- [0460] 약 1.4 g 에 상당하는, 2 ml 의 1,3-뷰타디엔을 저온 ($-20^\circ C$)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 7.3 ml 의 톨루エン을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 $20^\circ C$ 가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (6.3 ml ; $1 \times 10^{-2}\text{ moles}$, 약 0.58 g 에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 2에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $CoCl_2(L1)$ (GL649) (2 mg/ml 의 농도의 톨루엔 용액 2.4 ml ; $1 \times 10^{-5}\text{ moles}$, 4.8 mg 에 상당함)을 첨가

하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 30 분간 유지하고 톨루엔 용액 중의 사이클로헥실-다이페닐포스핀 (PCyPh_2) (1.35 ml; 1×10^{-5} moles 약 2.7 mg에 상당함; 몰비 P/Co = 1.0)을 추가의 1,3-뷰타디엔 (1 ml; 0.7 g)과 함께 마지막으로 첨가하였다. 추가의 30 분간 중합을 진행하도록 두고 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록 및 신디오택티 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 2.1 g을 획득하였다 (몰비 45/55).

[0461] 도 28은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

[0462] 도 29는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다.

[0463] 도 30은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다.

[0464] 도 31은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다.

실시예 20 (A5)

1,4-*cis*/신디오택티 1,2 구조를 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔(본 발명)의 합성

약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 8.1 ml의 톨루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 20°C가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미늄 세인 (MAO) ($6.3 \text{ ml}; 1 \times 10^{-2}$ moles, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 8에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}4)$ (GL924) (2 mg/ml의 농도의 톨루엔 용액 1.56 ml; 1×10^{-5} moles, 약 3.12 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 20°C에서 15 분간 유지하고 톨루엔 용액 중의 아이소-프로필-다이페닐포스핀 (P^iPrPh_2) (1.15 ml; 1×10^{-5} moles 약 2.3 mg에 상당함; 몰비 P/Co = 1.0)을 추가의 1,3-뷰타디엔 (2 ml; 1.4 g)과 함께 마지막으로 첨가하였다. 추가의 45 분간 중합을 진행하도록 두고 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록 및 신디오택티 1,2 구조를 가지는 폴리뷰타디엔의 블록을 가지는 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔 2.8 g을 획득하였다(몰비 26/74).

[0468] 도 32는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다.

[0469] 도 33은 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 $^{13}\text{C-NMR}$ 스펙트럼을 나타낸다.

[0470] 도 34는 획득된 입체 규칙적 이중블록 폴리뷰타디엔의 DSC 다이아그램을 나타낸다.

실시예 21 (GL694)

리빙 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔의 합성

약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 10.44 ml의 톨루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 0°C가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미늄 세인 (MAO) ($4.1 \text{ ml}; 6.5 \times 10^{-3}$ moles, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 6에 기재된 바와 같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (2 mg/ml의 농도의 톨루엔 용액 1.46 ml; 6.5×10^{-6} moles, 약 2.93 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 0°C에서 60 분간 유지하였다. 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox[®] 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 98%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 0.133 g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

실시예 22 (GL695)

[0475] 리빙 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔의 합성

약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 10.44 ml의 톨루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 0°C가 되도록 하였다. 이후 톨루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (4.1 ml; 6.5×10^{-3} moles, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 6에 기재된 바와같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (2 mg/ml의 농도의 톤루엔 용액 1.46 ml; 6.5×10^{-6} moles, 약 2.93 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 0°C에서 105 분간 유지하였다. 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox® 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 98%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 0.242 g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

[0477] 실시예 23 (GL696)

[0478] 리빙 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔의 합성

약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 10.44 ml의 톤루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 0°C가 되도록 하였다. 이후 톤루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (4.1 ml; 6.5×10^{-3} moles, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 6에 기재된 바와같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (2 mg/ml의 농도의 톤루엔 용액 1.46 ml; 6.5×10^{-6} moles, 약 2.93 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 0°C에서 145 분간 유지하였다. 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox® 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 98%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 0.377 g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

[0480] 실시예 24 (GL697)

[0481] 리빙 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔의 합성

약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 10.44 ml의 톤루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 0°C가 되도록 하였다. 이후 톤루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (4.1 ml; 6.5×10^{-3} moles, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 6에 기재된 바와같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (2 mg/ml의 농도의 톤루엔 용액 1.46 ml; 6.5×10^{-6} moles, 약 2.93 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 0°C에서 195 분간 유지하였다. 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox® 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 98%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 0.558 g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

[0483] 실시예 25 (GL698)

[0484] 리빙 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔의 합성

약 1.4 g에 상당하는, 2 ml의 1,3-뷰타디엔을 저온 (-20°C)에서 25 ml 테스트-튜브에서 응축하였다. 그 후에 10.44 ml의 톤루엔을 첨가하고 획득된 용액의 온도가 0°C가 되도록 하였다. 이후 톤루엔 용액 중의 메틸알루미녹세인 (MAO) (4.1 ml; 6.5×10^{-3} moles, 약 0.58 g에 상당함)을 첨가하고 후속으로 실시예 6에 기재된 바와같이 획득된 착물 $\text{CoCl}_2(\text{L}3)$ (GL545) (2 mg/ml의 농도의 톤루엔 용액 1.46 ml; 6.5×10^{-6} moles, 약 2.93 mg에 상당함)을 첨가하였다. 전체 혼합물을 자기 교반하에 0°C에서 240 분간 유지하였다. 그 후에 몇 방울의 염산을 포함하는 2 ml의 메탄올을 첨가함으로써 중합을 퀸칭하였다. 이후 4%의 산화 방지제 Irganox® 1076 (Ciba)를 함유하는 40 ml의 메탄올 용액을 첨가함으로써 획득된 중합체를 응고시켜, 98%에 상당하는 함량의 1,4-*cis* 단위체를 가지는 폴리뷰타디엔 0.558 g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

체를 가지는 폴리뷰타디엔 0.759 g을 획득하였다: 공정 및 획득된 폴리뷰타디엔의 추가적인 특성은 표 1에 나타난다.

[0486] 도 35은:

- (위) 상기 제공된 실시예 21-25(가로축)의, 중합 시간(분)에 관한 (가로축 “중합 시간”) 단량체(즉, 1,3-뷰타디엔)의 전환 백분율 (세로축 “뷰타디엔 전환율”),;

- (아래) 상기 나타난 실시예 21-25 (가로축)의, 중합 시간(분)에 관한 (가로축 “중합 시간”) 중합체(즉, 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔)의 수율 (세로축 “중합체 수율”)을 나타낸다

도 36은 상기 나타난 실시예 21-25에서 획득된 1,4-*cis* 폴리뷰타디엔의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

표 1 -적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물과 방향족 포스핀을 포함하는 촉매 시스템을 사용한 1,3-뷰타디엔뷰타디엔의 중합

| 실시예 | T (°C) | 시간 (분) | 수율 (g) | 전환율 (%) | 1,4 <i>cis</i> /1,2 풀비 (%) | (RR) ^(b) (%) | T _e ^(c) (°C) | T _c ^(d) (°C) | T _g ^(e) (°C) | M _w | M _w /M _n |
|------------|--------|-----------|-----------|------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|--------------------------------|
| 9 (GL681) | 20 | 30 | 1.4 | 100 | 98.1 ^(a) | — | -7.9 | -26.3 | -112 | 287000 | 2.1 |
| 10 (A1) | 20 | 30 | 1.4 | 100 | 59/41 | 68.2 | -9.1 ^(es) | -30.1 ^(es) | -110 ^(es) | 283000 | 1.9 |
| 11 (GL962) | 20 | 140 | 1.4 | 100 | 98.6 ^(a) | — | -11.9 | -46.0 | -109 | 193000 | 2.0 |
| 12 (A2) | 20 | 140 | 1.4 | 100 | 41/59 | 73.1 | -12.3 ^(es) | -43.5 ^(es) | -107 ^(es) | 192500 | 2.1 |
| 13 (GL630) | 20 | 30 | 1.19 | 85 | 97.6 ^(a) | — | -11.9 | -43.2 | -111 | 333300 | 2.2 |
| 14 (A3) | 20 | 30 | 1.4 | 100 | 49/51 | 71.9 | -13.5 ^(es) | -48.0 ^(es) | -108 ^(es) | 335000 | 2.1 |
| 15 (G1160) | 20 | 95 | 3.4 | 97.2 | 97.2 ^(a) | — | -13 | -48.0 | -108 | 185000 | 2.1 |
| 16 (G1131) | 20 | 310 | 3.5 | 100 | 34/66 | 70.5 | -16.5 ^(es) | -31.4 ^(es) | -112 ^(es) | 176000 | 2.0 |
| 17 (G1132) | 20 | 160 | 4.2 | 100 | 60/40 | 70.8 | -19 ^(es) | -33.0 ^(es) | -107 ^(es) | 220000 | 2.0 |
| 18 (G1136) | 20 | 160 | 4.0 | 100 | 69/31 | 66.8 | -19 ^(es) | -38 ^(es) | -108 ^(es) | 103000 | 2.1 |

| | | | | | | | | | | | | |
|------------|----|-----|-------|-----|-------------------|------|-----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|--|
| 19 (A4) | 20 | 45 | 2.1 | 100 | 45/55 | 71.8 | -11.2 ^(ca) | -53.6 ^(ca) | -106 ^(ca) | 98 ^(ch) | -24.2 ^(ch) | |
| 21 (GL694) | 0 | 60 | 0.133 | 9 | 96 ^(a) | - | -11.7 | -46.2 | n.d. | 490000 | 1.9 | |
| 22 (GL695) | 0 | 105 | 0.242 | 17 | 98 ^(a) | - | -11.6 | -46.1 | n.d. | n.d. | n.d. | |
| 23 (GL696) | 0 | 145 | 0.377 | 27 | 98 ^(a) | - | -11.7 | -46.3 | n.d. | n.d. | n.d. | |
| 24 (GL697) | 0 | 195 | 0.558 | 40 | 98 ^(a) | - | -11.4 | -46.5 | n.d. | n.d. | n.d. | |
| 25 (GL698) | 0 | 240 | 0.759 | 54 | 98 ^(a) | - | -10.9 | -45.8 | n.d. | n.d. | n.d. | |

(a) : % 1,4-*cis*:(b) : $^{13}\text{C-NMR}$ 분석에 의해 측정된 1,2 신디오택틱 구조를 가지는 폴리뷰타니엔 블록 중 다이 신디오택틱 트리아드의 함량 [(rr) %];

(c) : 용점;

(d) : 결정화 온도;

(e) : 유리 전이 온도;

(ca) : 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타니엔 블록의 용점;

(cb) : 1,2 신디오택틱 구조를 가지는 폴리뷰타니엔 블록의 용점;

(da) : 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타니엔 블록의 결정화 온도;

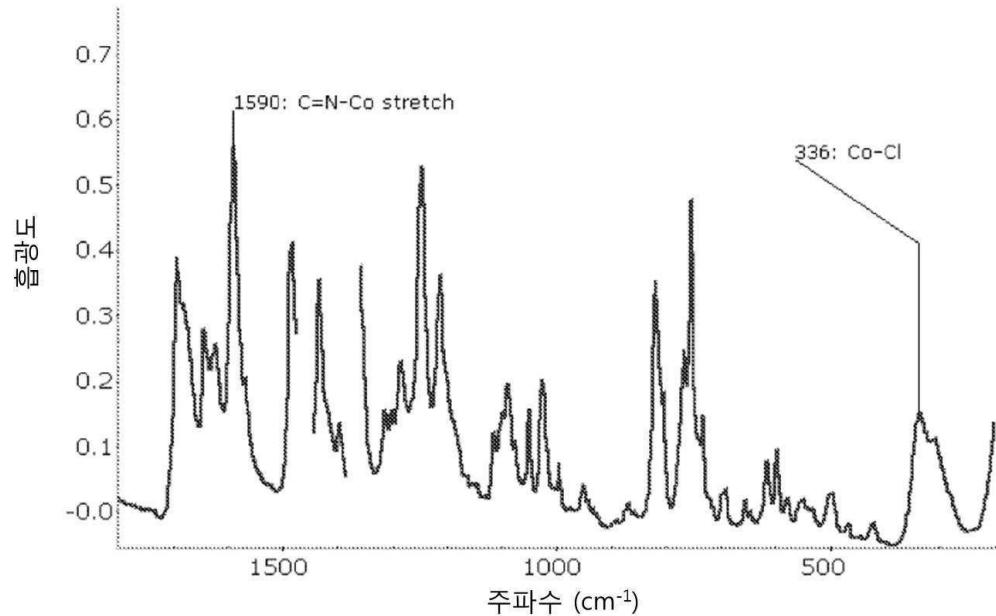
(db) : 1,2 신디오택틱 구조를 가지는 폴리뷰타니엔 블록의 결정화 온도;

(ea) : 1,4-*cis* 구조를 가지는 폴리뷰타니엔 블록의 유리 전이 온도;

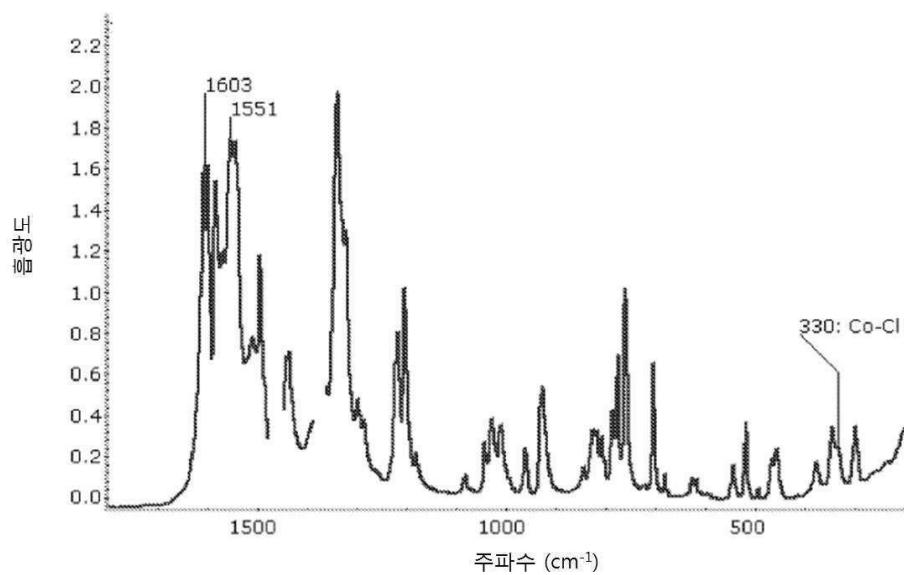
[0493] [ebs] : 1,2 신디오 턱터 구조를 가지는 폴리뷰타디 엔 블루의 유리 전이 온도;
n.d: 축정되지 않음

도면

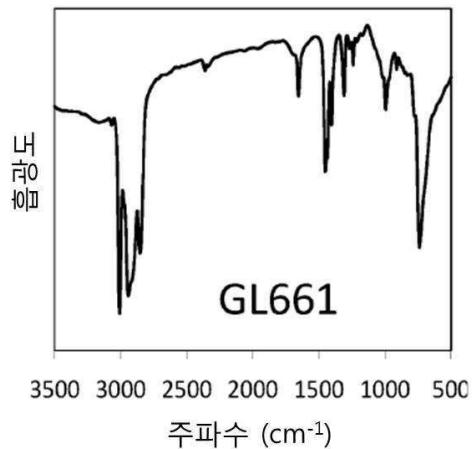
도면1



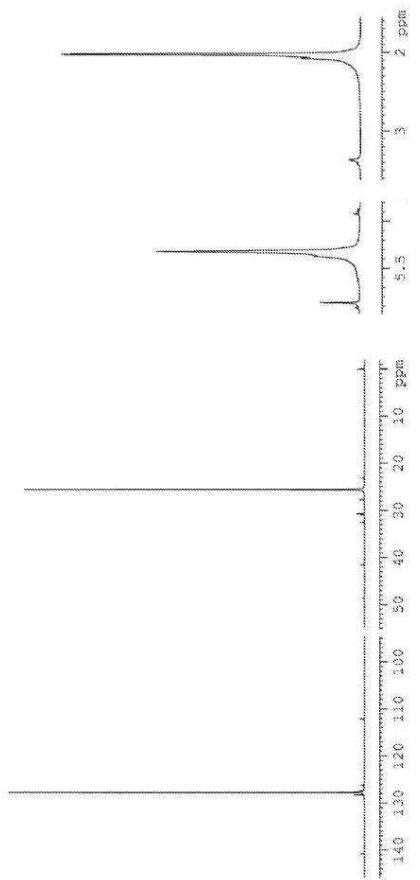
도면2



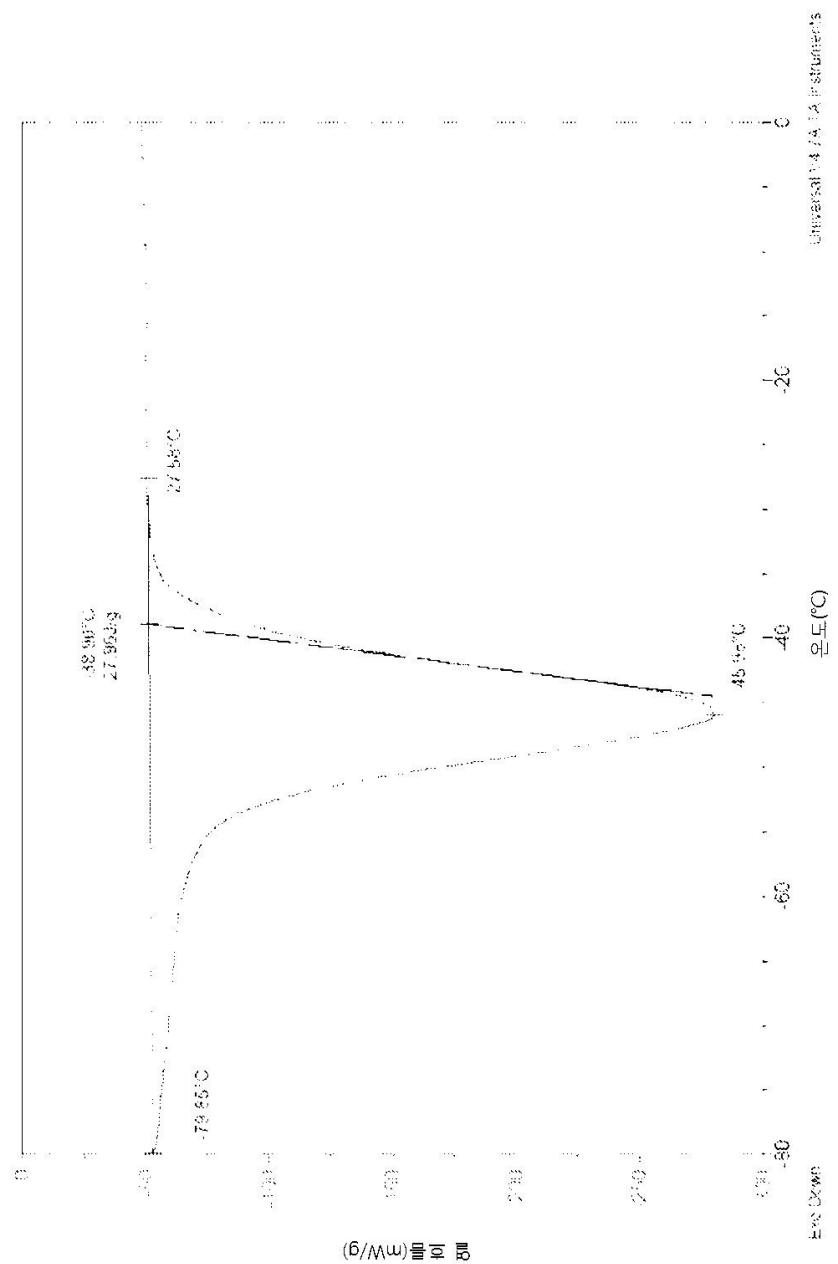
도면3



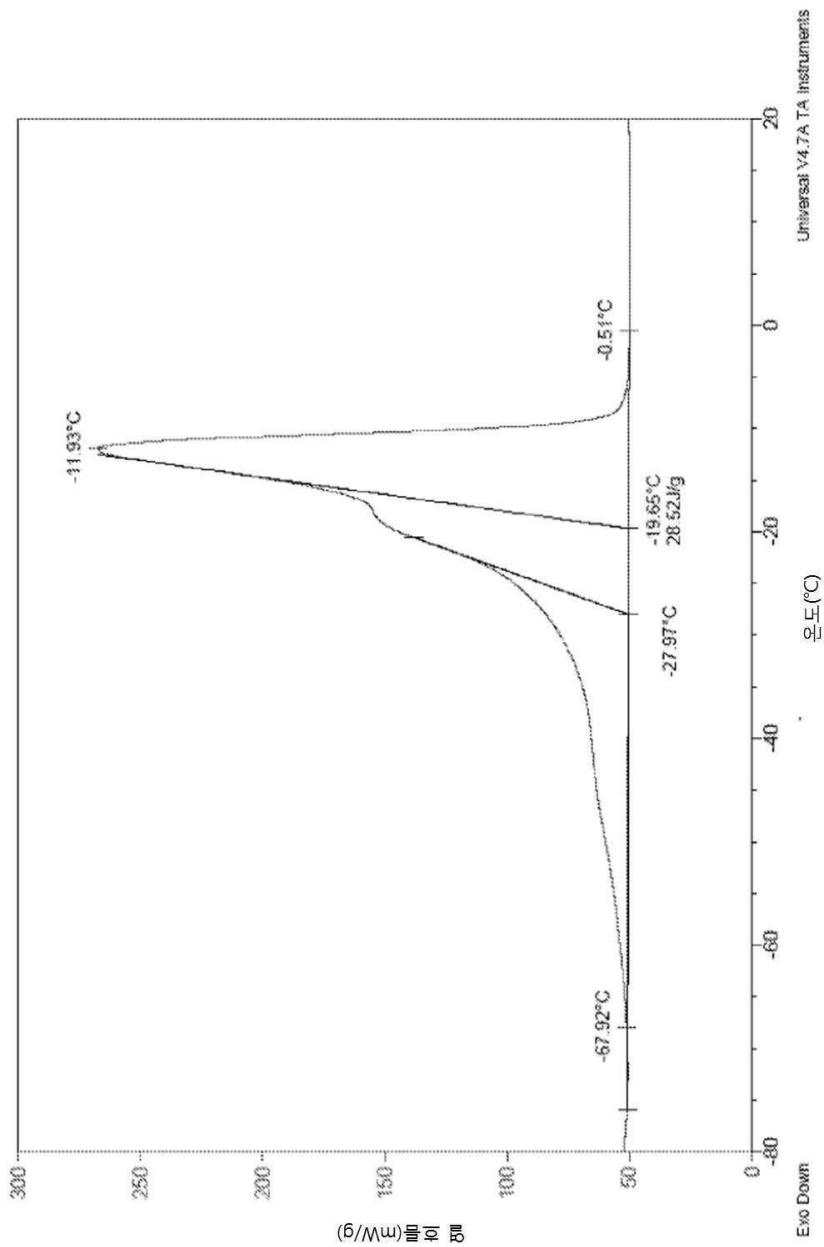
도면4



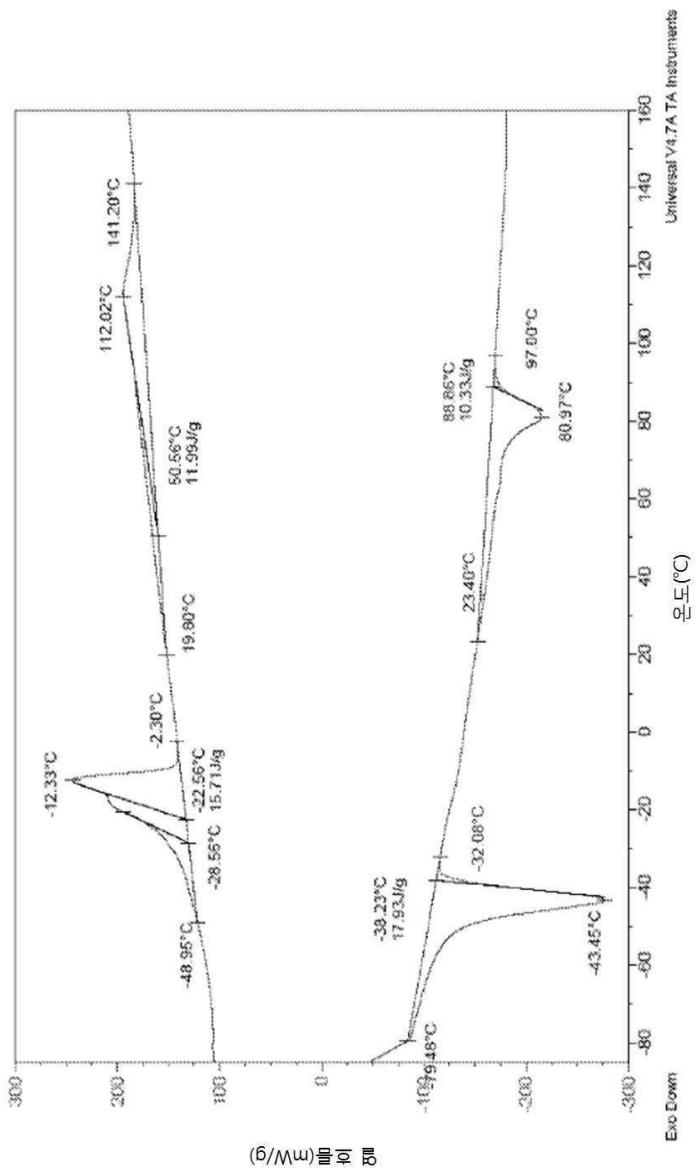
도면5a



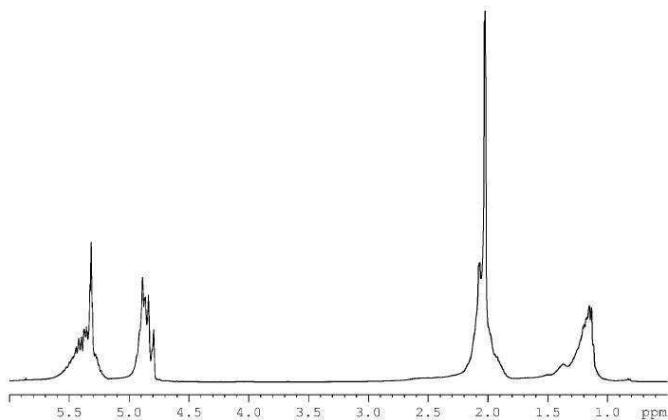
도면5b



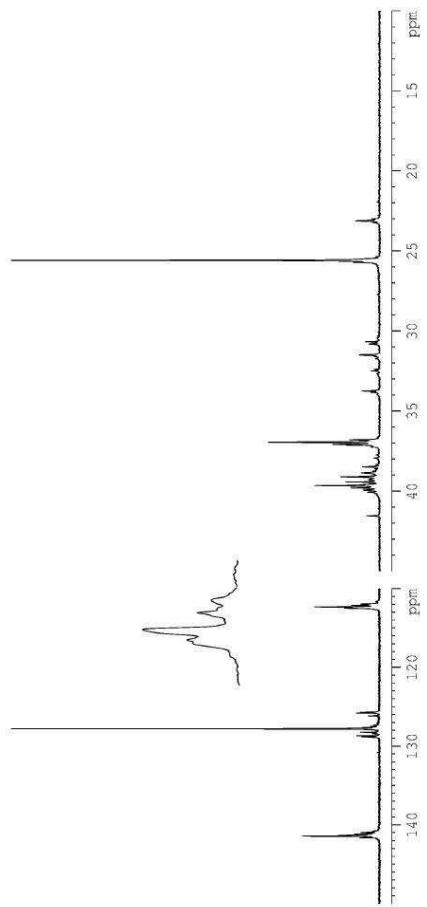
도면6



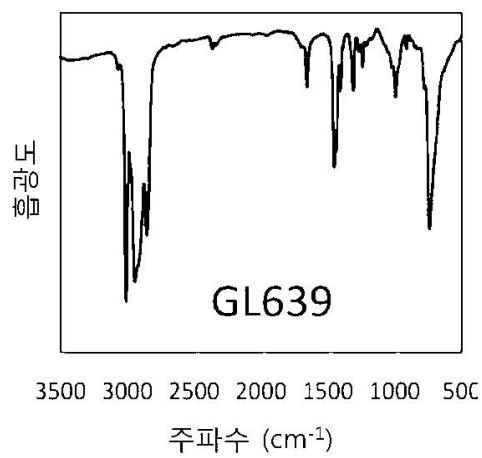
도면7



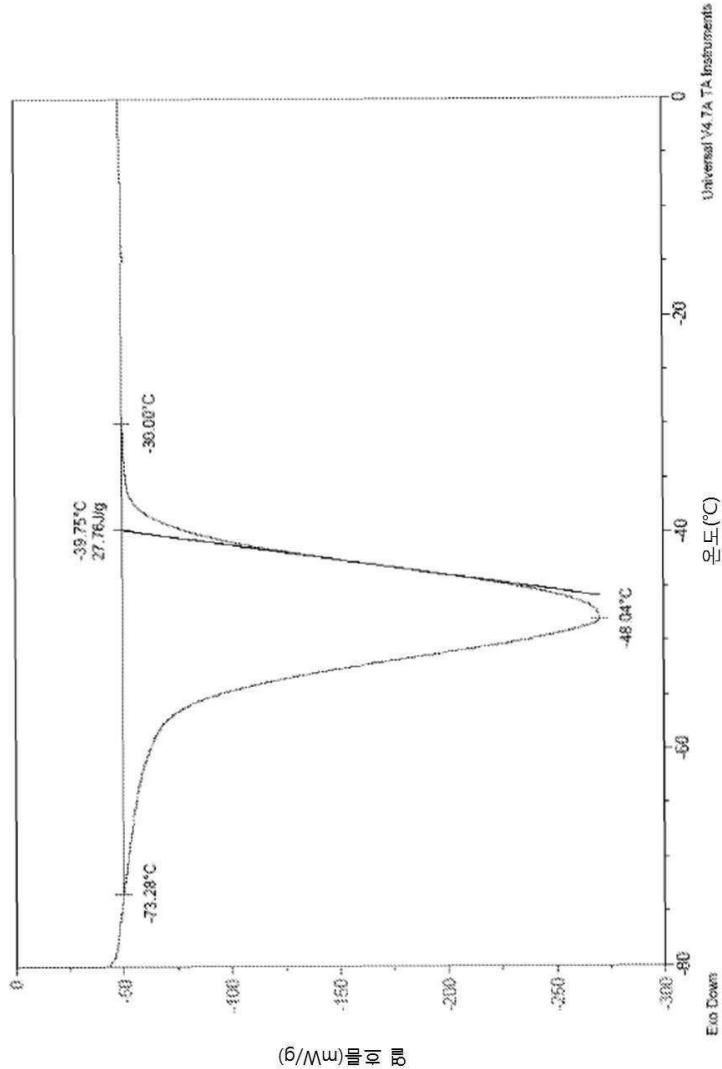
도면8



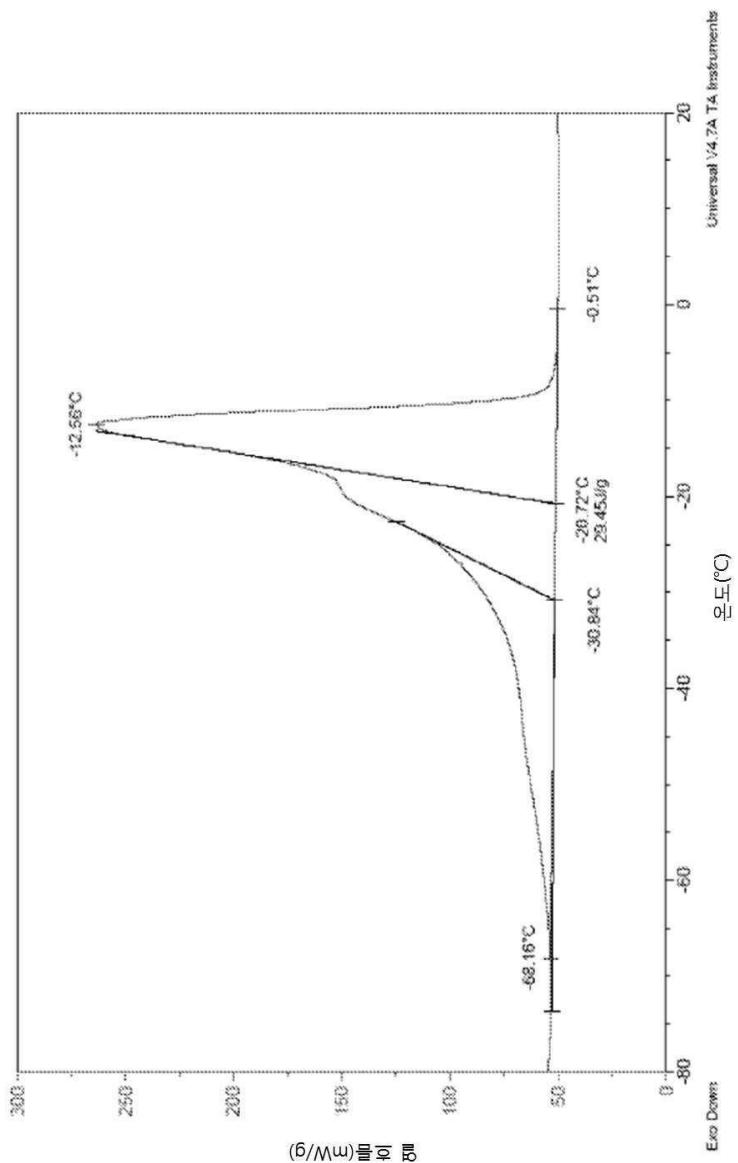
도면9



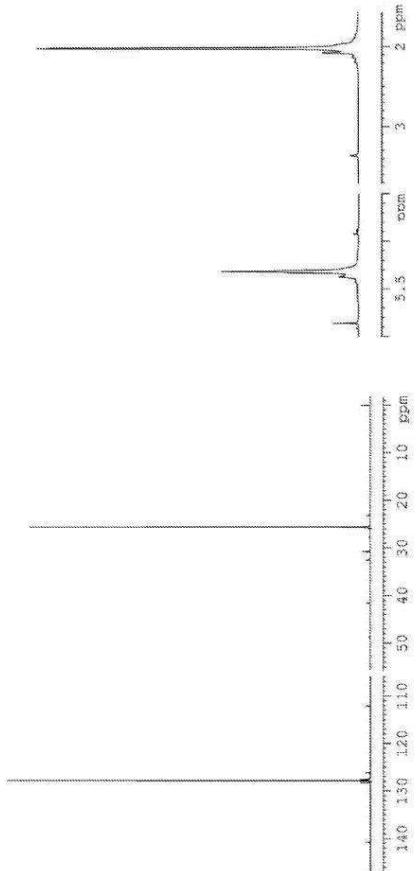
도면 10a



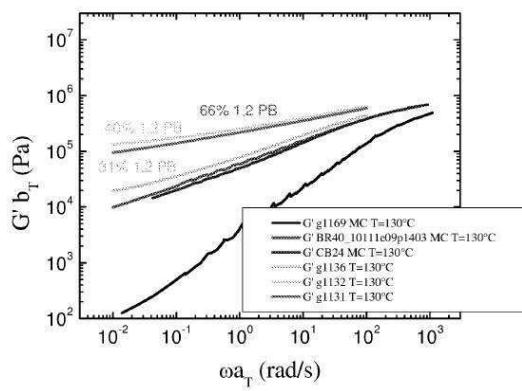
도면 10b



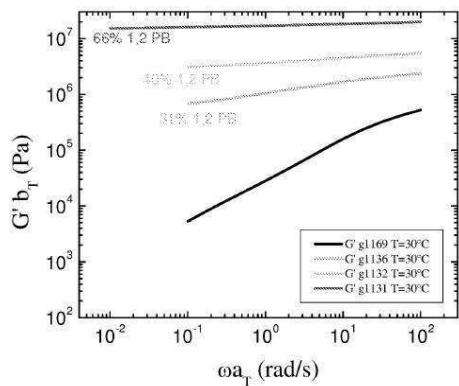
도면 11



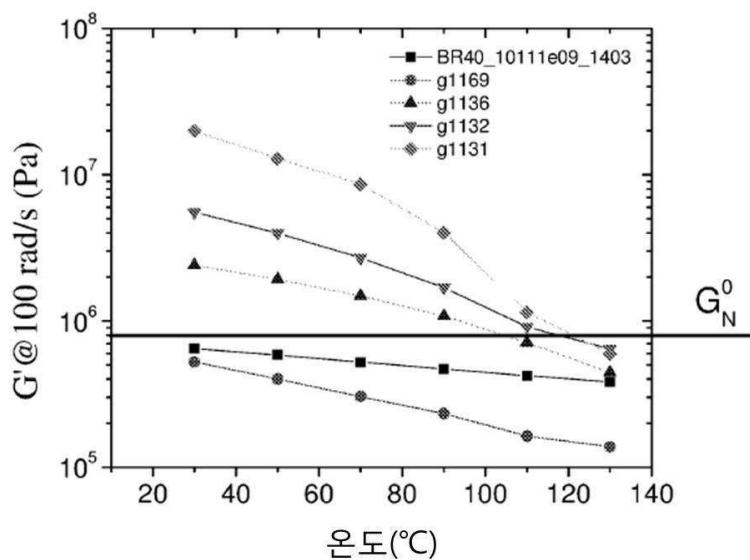
도면 12a



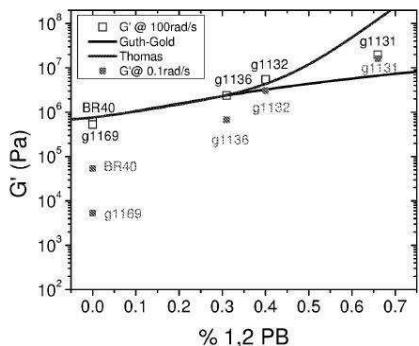
도면12b



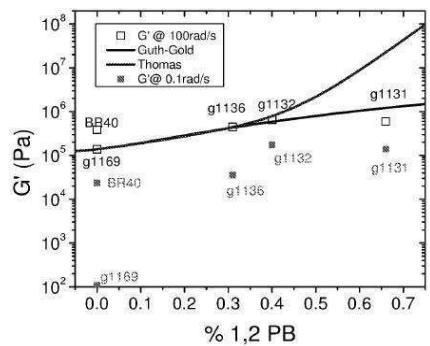
도면13



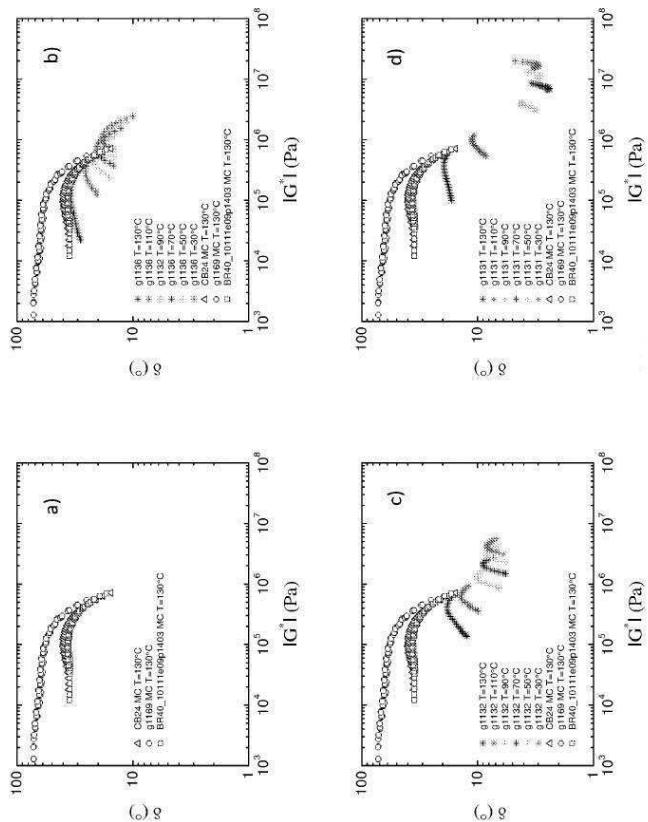
도면14a



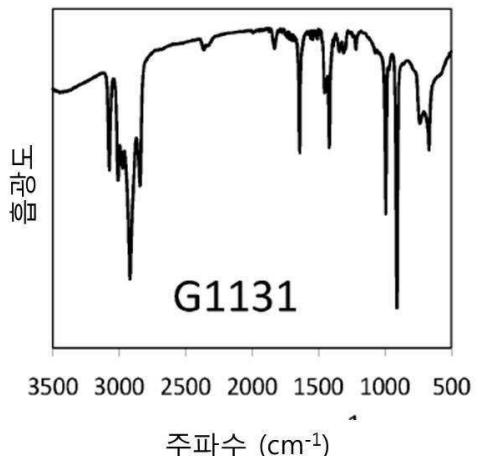
도면 14b



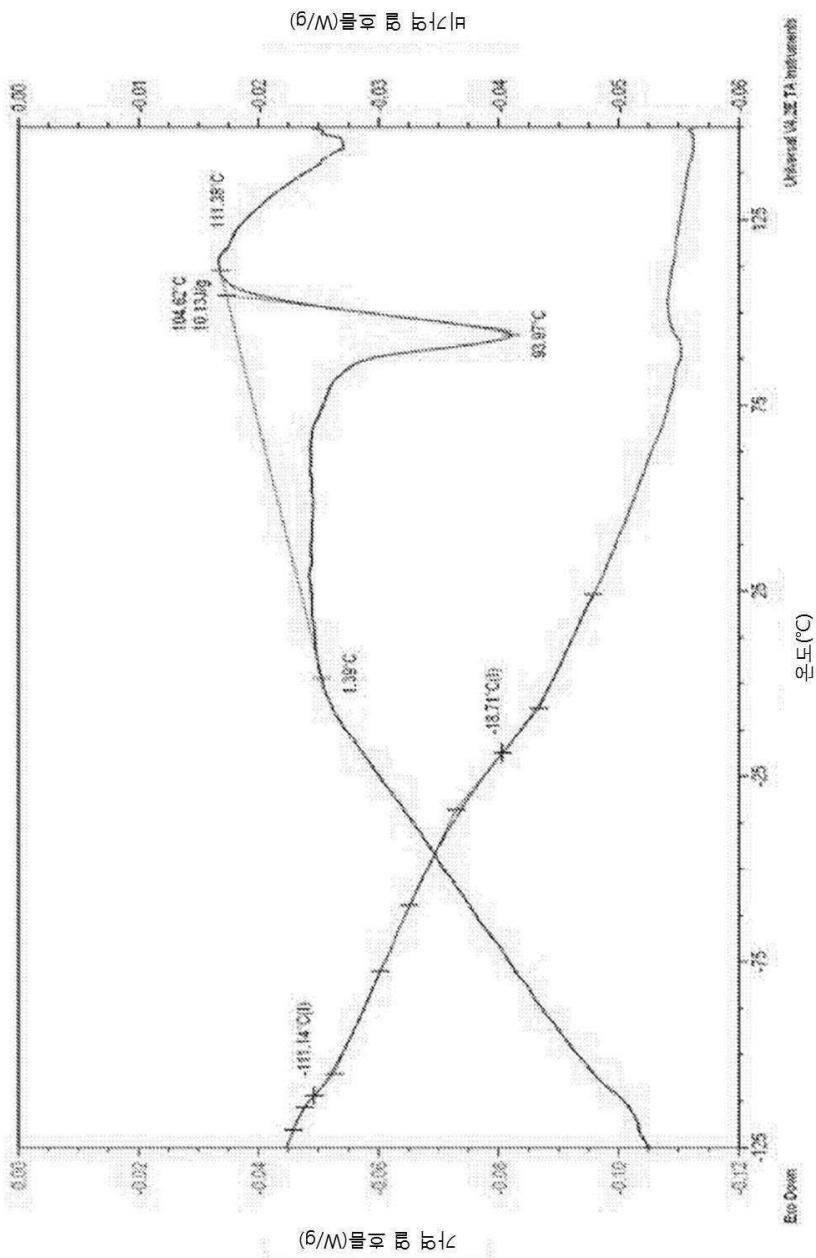
도면 15



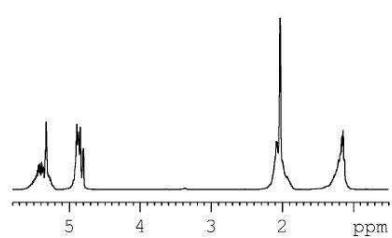
도면16



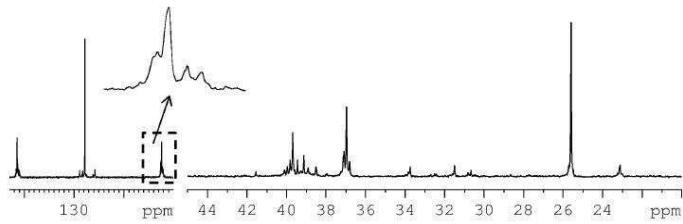
도면17



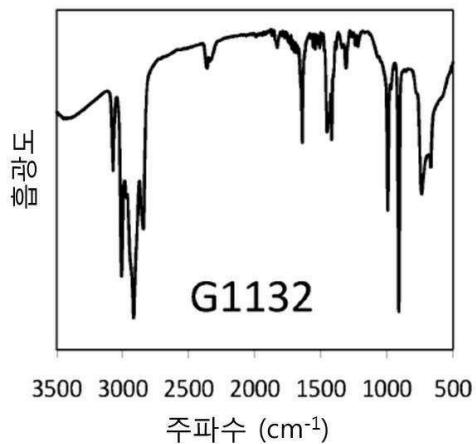
도면18



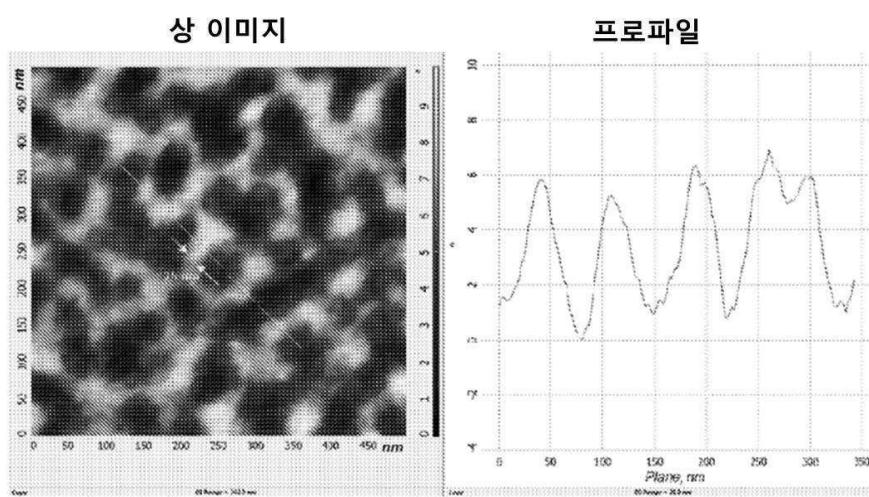
도면19



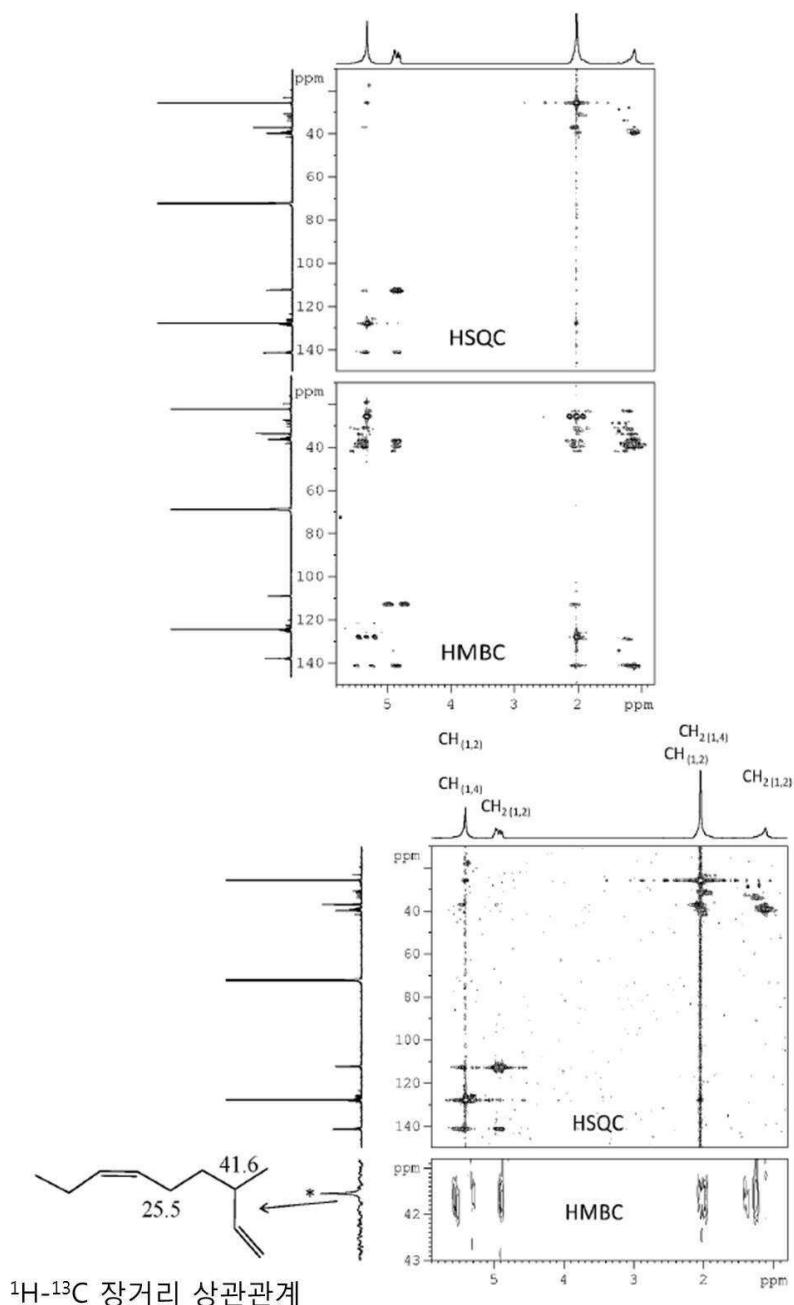
도면20



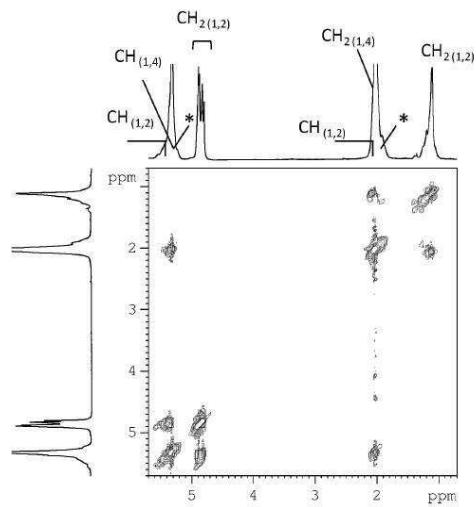
도면21



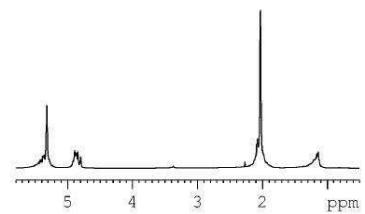
도면22



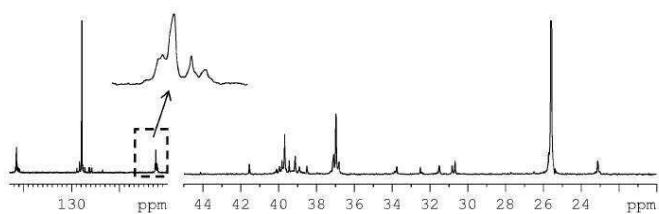
도면23



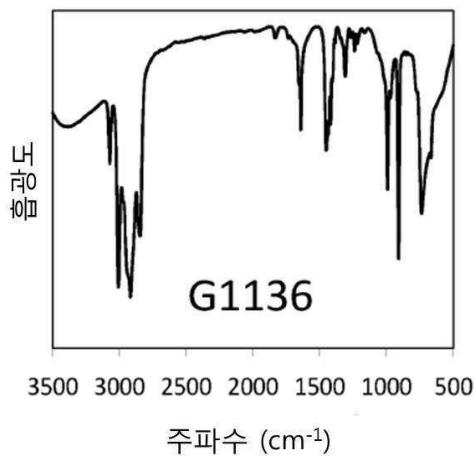
도면24



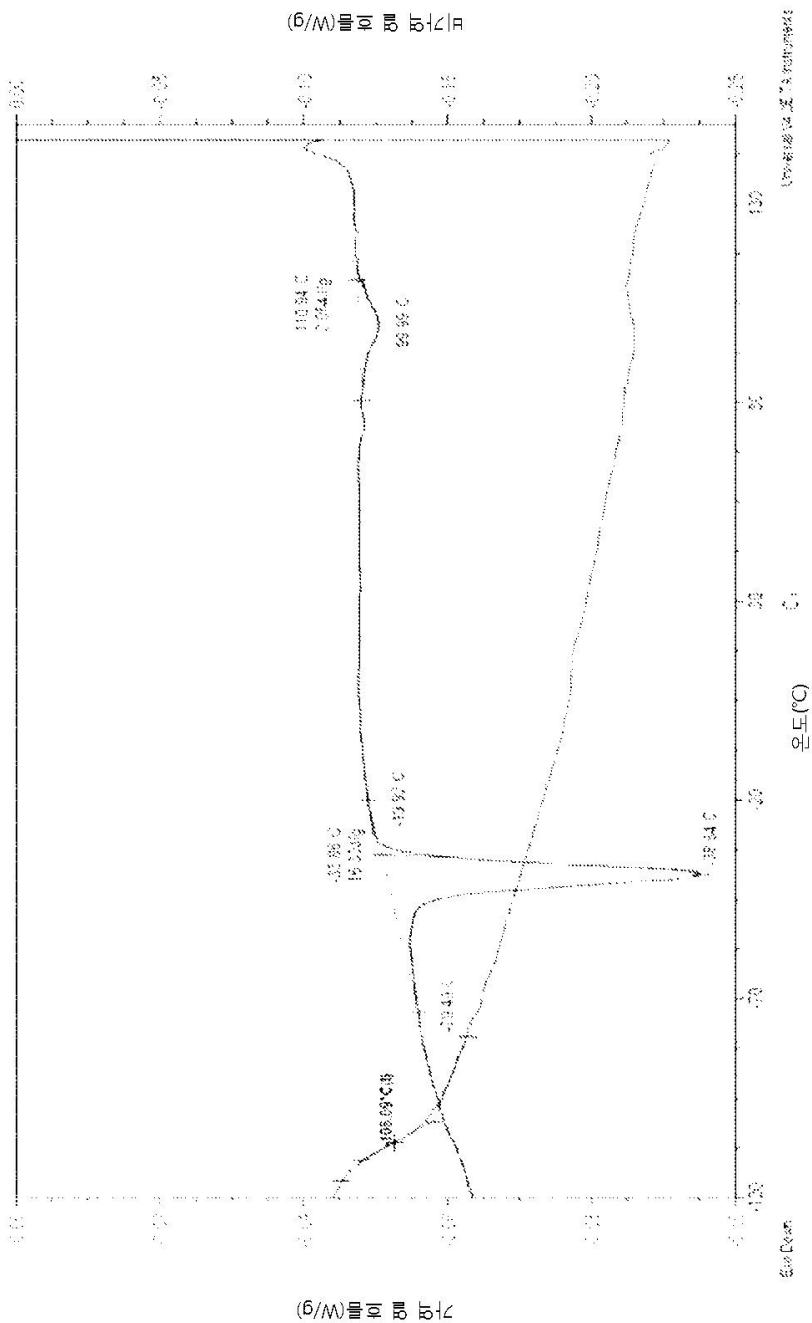
도면25



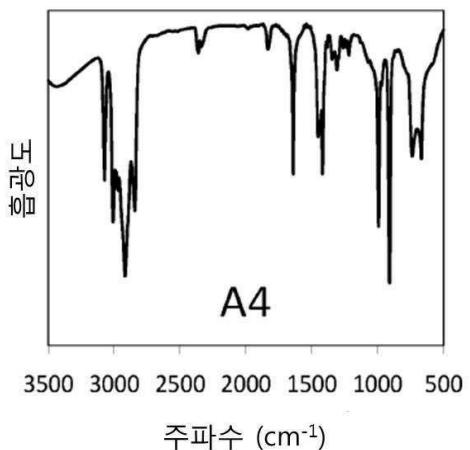
도면26



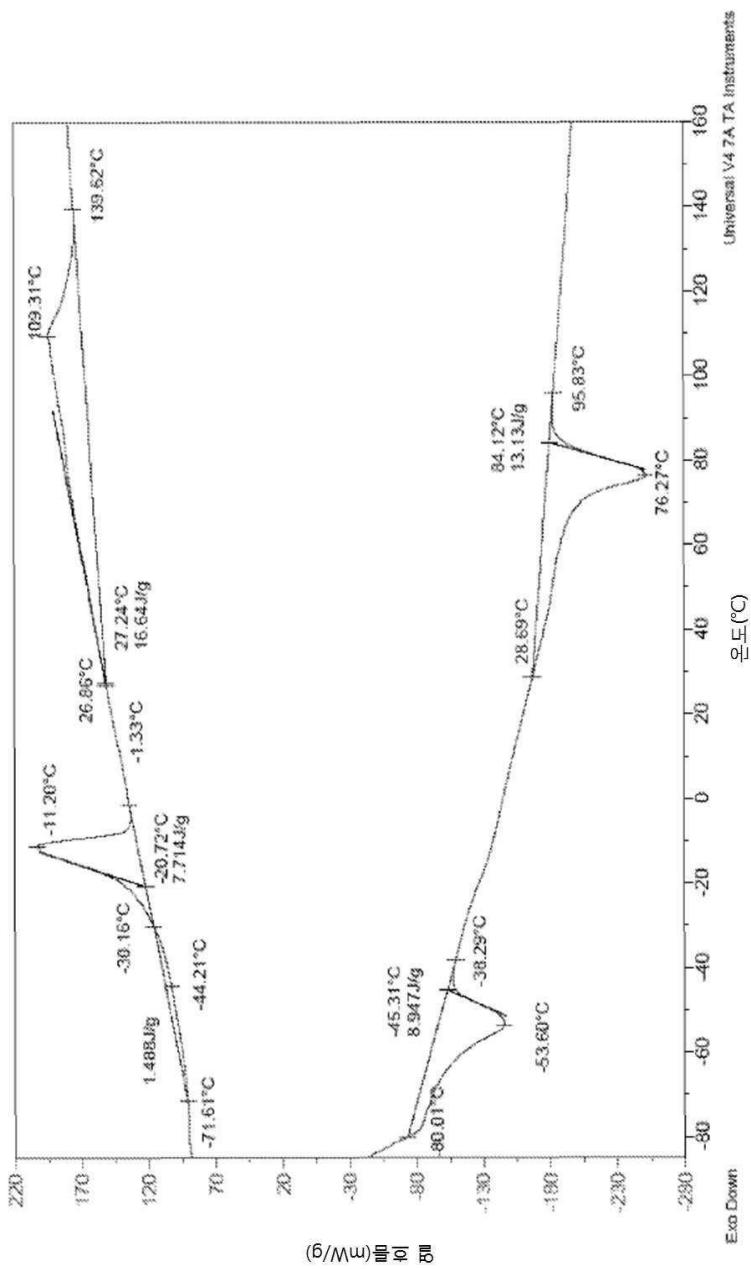
도면27



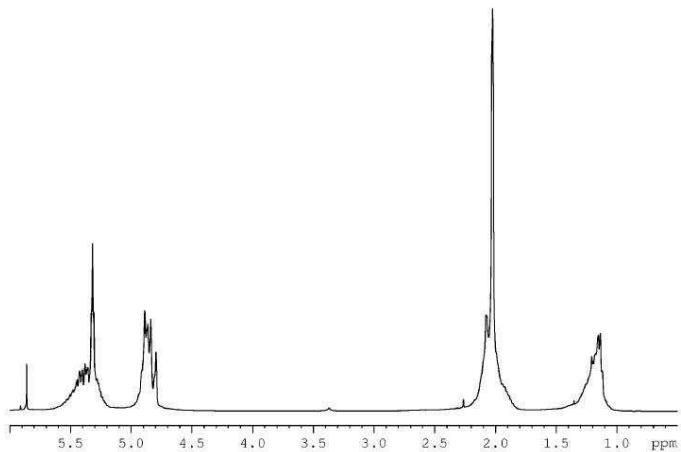
도면28



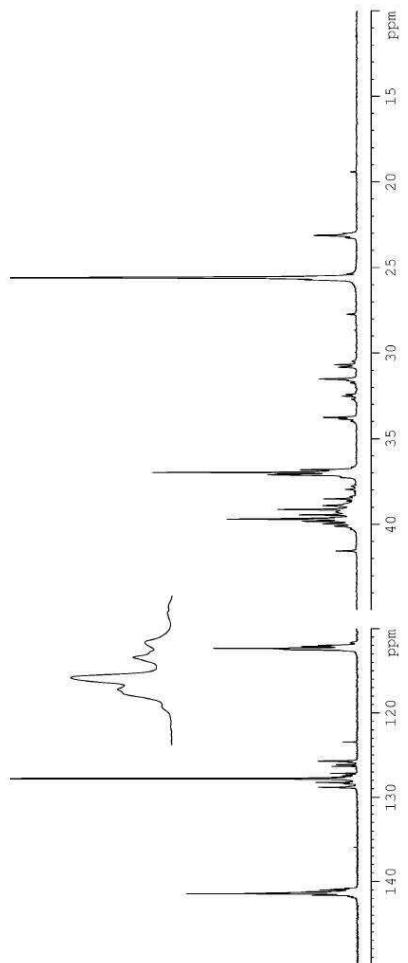
도면29



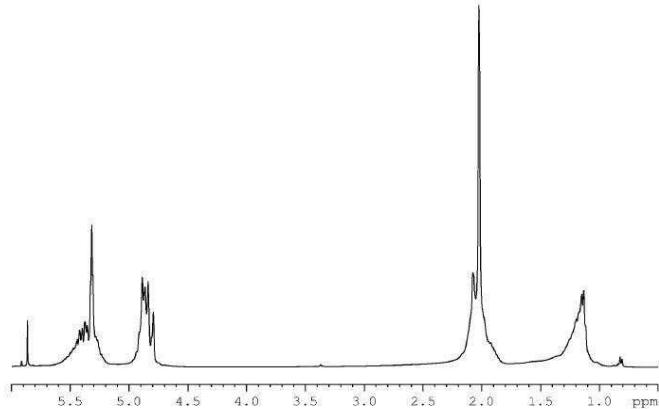
도면30



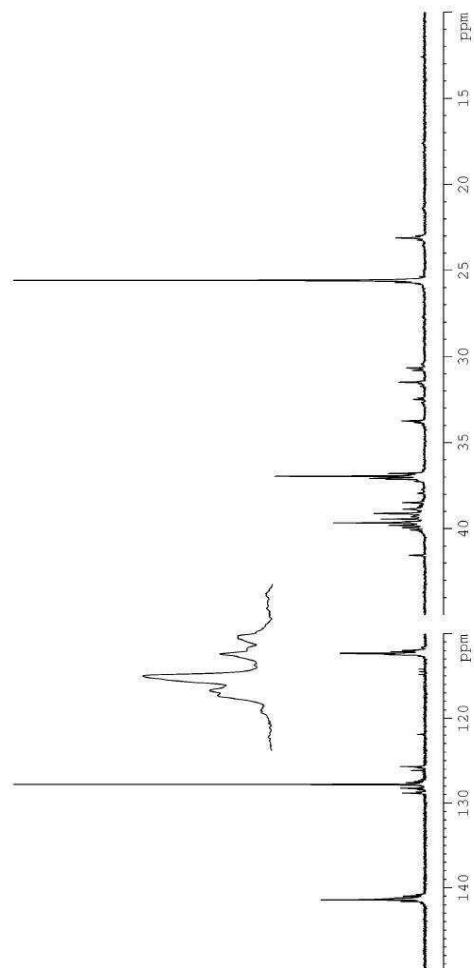
도면31



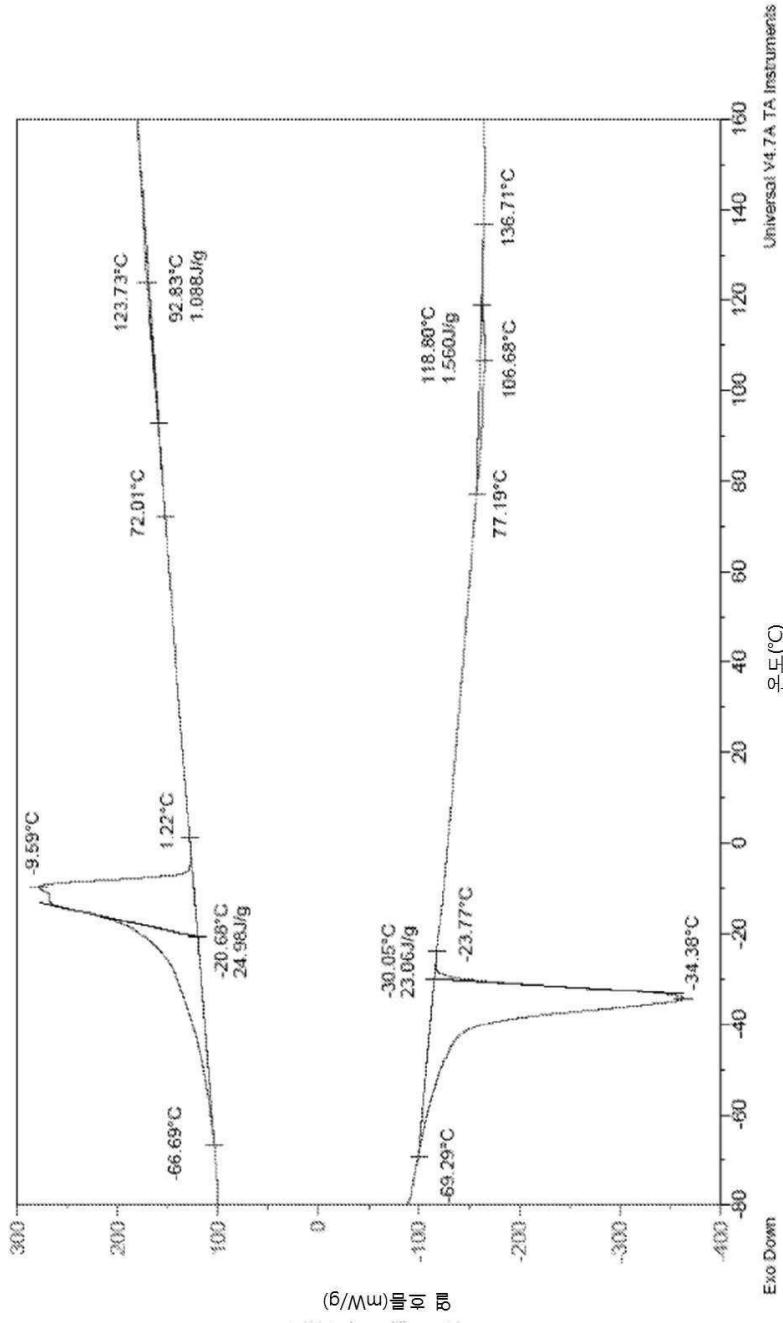
도면32



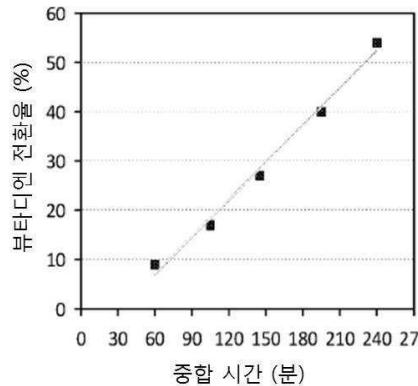
도면33



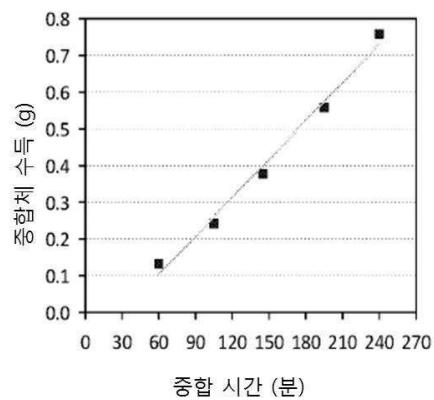
도면34



도면35

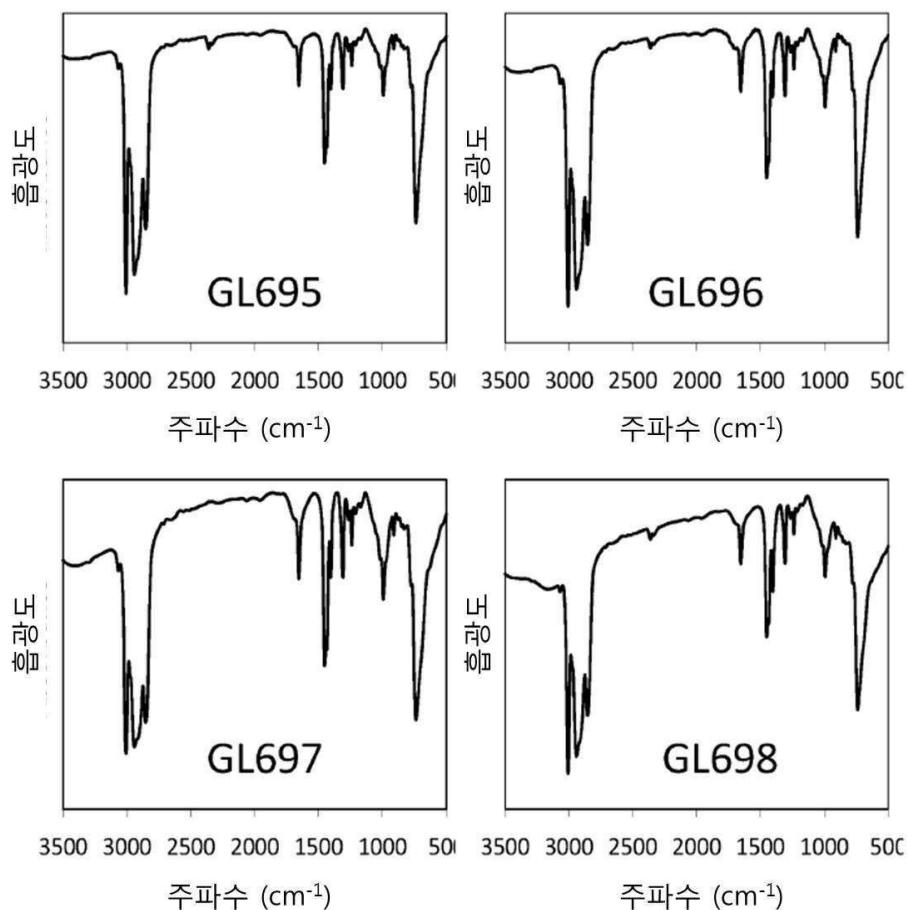


| 샘플 | 시간 (분) | 전환율 (%) |
|-------|--------|---------|
| GL694 | 60 | 9 |
| GL695 | 105 | 17 |
| GL696 | 145 | 27 |
| GL697 | 195 | 40 |
| GL698 | 240 | 54 |



| 샘플 | 시간 (분) | 수득 (g) |
|-------|--------|--------|
| GL694 | 60 | 0.133 |
| GL695 | 105 | 0.242 |
| GL696 | 145 | 0.377 |
| GL697 | 195 | 0.558 |
| GL698 | 240 | 0.759 |

도면36



【심사관 직권보정사항】

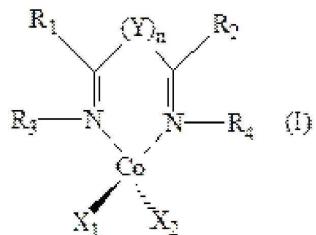
【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물로부터 선택되는 방법:



여기서:

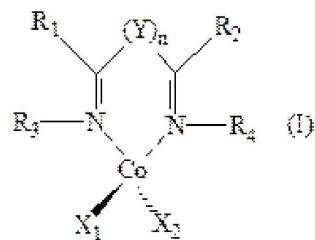
- n 은 0 또는 1이고;
 - Y 는 $-CR'R''$ 기를 나타내며, 여기서 R' 및 R'' 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 또는 선형 또는 분지형

C_1-C_{20} 알킬 기; 또는 선택적으로 치환된 2가 방향족 기를 나타내고;

- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되고; 또는 R_1 및 R_2 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 4 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로 치환된 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 헤테로원자를 포함하고;
- R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기; 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- 또는 R_2 및 R_4 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤�테로원자를 포함하고;
- 또는 R_1 및 R_3 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤�테로원자를 포함하고;
- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기, $-OCOR_5$ 기 또는 $-OR_5$ 기로부터 선택되고 여기서 R_5 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로부터 선택됨.

【변경후】

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (I)을 가지는 코발트의 비스-이민 착물로부터 선택되는 방법:



여기서:

- n 은 0 또는 1이고;
- Y 는 $-CR'R''$ 기를 나타내며, 여기서 R' 및 R'' 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기; 또는 선택적으로 치환된 2가 방향족 기를 나타내고;
- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기로부터 선택되고; 또는 R_1 및 R_2 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 4 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 헤�테로원자를 포함하고;
- R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기; 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- 또는 R_2 및 R_4 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤�테로원자를 포함하고;

있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼합원자를 포함하고;

- 또는 R_1 및 R_3 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼합원자를 포함하고;

- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, $-OCOR_5$ 기 또는 $-OR_5$ 기로부터 선택되고 여기서 R_5 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택됨.

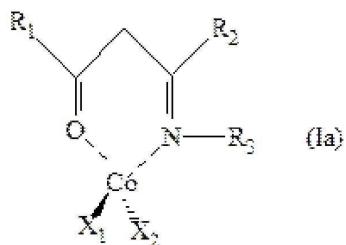
【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 11

【변경전】

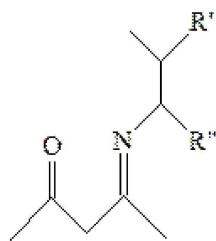
제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ia)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물로부터 선택되는 방법:



여기서:

- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

- R_3 는 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기; 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되거나; 또는 R_3 는 다음의 화학식을 가지는 케토이민 기를 나타냄:

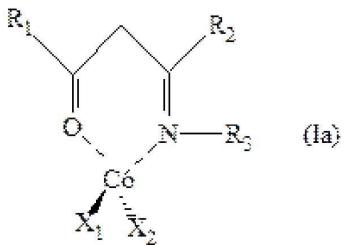


여기서 R' 및 R'' 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기, $-OCOR_4$ 기 또는 $-OR_4$ 기로부터 선택되고 여기서 R_4 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로부터 선택됨.

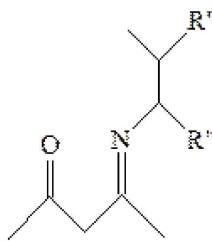
【변경후】

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ia)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물로부터 선택되는 방법:



여기서:

- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- R_3 는 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기; 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되거나; 또는 R_3 는 다음의 화학식을 가지는 케토imin 기를 나타냄:



여기서 R' 및 R'' 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, $-OCOR_4$ 기 또는 $-OR_4$ 기로부터 선택되고 여기서 R_4 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로부터 선택됨.

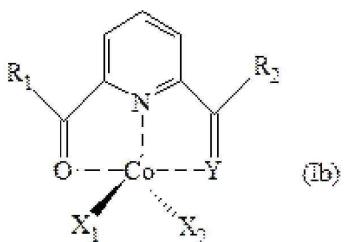
【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ib)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물로부터 선택되는 방법:



여기서

- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 선택적으로 할로겐

화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

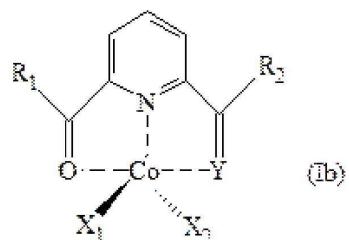
- Y는 산소 원자를 나타내거나; 또는 $-N-R_3$ 기 여기서 R_3 는 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

- 또는, Y가 a $-N-R_3$ 기를 나타내는 경우, R_2 및 R_3 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 헤테로원자를 포함하고;

- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기, $-OCOR_4$ 기 또는 $-OR_4$ 기로부터 선택되고 여기서 R_4 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} , 알킬 기로부터 선택됨.

【변경후】

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ib)을 가지는 코발트의 옥소-질소화된 착물로부터 선택되는 방법:



여기서

- R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

- Y는 산소 원자를 나타내거나; 또는 $-N-R_3$ 기 여기서 R_3 는 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;

- 또는, Y가 a $-N-R_3$ 기를 나타내는 경우, R_2 및 R_3 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 헤테로원자를 포함하고;

- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, $-OCOR_4$ 기 또는 $-OR_4$ 기로부터 선택되고 여기서 R_4 는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택됨.

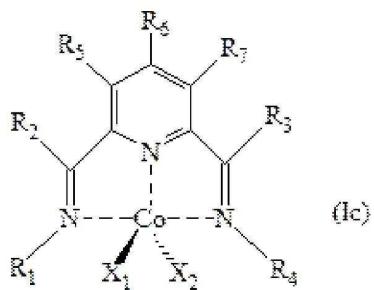
【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 13

【변경전】

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ic)을 가지는 코발트의 비스-이민-페리딘 착물로부터 선택되는 방법:

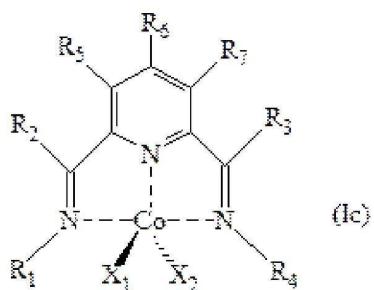


여기서:

- R₂ 및 R₃는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- R₁ 및 R₄는 서로 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택되고;
- 또는 R₁ 및 R₂는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼테로원자를 포함하고;
- 또는 R₃ 및 R₄는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼테로원자를 포함하고;
- R₅, R₆ 및 R₇는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택되고;
- 또는 R₅ 및 R₆는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼테로원자를 포함하고;
- 또는 R₆ 및 R₇은 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 혼테로원자를 포함하고;
- X₁ 및 X₂는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 알킬 기, -OCOR₈ 기 또는 -OR₈ 기로부터 선택되고 여기서 R₈은 선형 또는 분지형 C₁-C₂₀, 알킬 기로부터 선택됨.

【변경후】

제9항에 있어서, 여기서 상기 적어도 하나의 이민 질소를 포함하는 코발트 착물은 일반 화학식 (Ic)을 가지는 코발트의 비스-이민-페리딘 착물로부터 선택되는 방법:



여기서:

- R_2 및 R_3 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기로부터 선택되고;
- R_1 및 R_4 는 서로 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택되고;
- 또는 R_1 및 R_2 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤테로원자를 포함하고;
- 또는 R_3 및 R_4 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤�테로원자를 포함하고;
- R_5 , R_6 및 R_7 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자를 나타내거나, 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 선택적으로 할로겐화된 알킬 기, 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 선택적으로 치환된 아릴 기, 아릴알킬 기로부터 선택되고;
- 또는 R_5 및 R_6 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤�테로원자를 포함하고;
- 또는 R_6 및 R_7 는 선택적으로, 이들이 결합될 다른 원자와 함께 서로 결합되어, 선택적으로 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로 치환된, 3 내지 6개의 탄소 원자를 포함하는, 포화, 불포화, 또는 방향족 사이클을 형성할 수 있고, 상기 사이클은 선택적으로 다른 헤�테로원자를 포함하고;
- X_1 및 X_2 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자를 나타내거나; 또는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기, $-OCOR_8$ 기 또는 $-OR_8$ 기로부터 선택되고 여기서 R_8 은 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬 기로부터 선택됨.

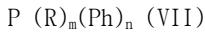
【직권보정 5】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 18

【변경전】

제9항에 있어서, 상기 모노텐레이트 방향족 포스핀은 일반 화학식 (VII)을 가지는 방향족 포스핀으로부터 선택되는 방법:



여기서:

- R 은 선형 또는 분지형 C_1-C_{16} , 알킬 기, C_3-C_{16} , 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 알릴 기, 선택적으로 치환된 폐닐로부터 선택되고;
- Ph 는 선택적으로 치환된 폐닐이고;
- 서로 상이한 m 및 n 은 1 또는 2이고, $m+n = 3$ 임.

【변경후】

제9항에 있어서, 상기 모노텐레이트 방향족 포스핀은 일반 화학식 (VII)을 가지는 방향족 포스핀으로부터 선택되는 방법:

P (R)_m(Ph)_n (VII)

여기서:

- R은 선형 또는 분지형 C₁-C₁₆ 알킬 기, C₃-C₁₆ 선택적으로 치환된 사이클로알킬 기, 알릴 기, 선택적으로 치환된 페닐로부터 선택되고;
- Ph는 선택적으로 치환된 페닐이고;
- 서로 상이한 m 및 n은 1 또는 2이고, m+n = 3임.