

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0107563 (43) 공개일자 2014년09월04일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08F 36/04</i> (2006.01) <i>C08F 36/06</i> (2006.01) <i>C08F 4/54</i> (2006.01) <i>C08K 5/56</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7020437 (22) 출원일자(국제) 2012년12월20일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년07월21일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/076449 (87) 국제공개번호 WO 2013/092895 국제공개일자 2013년06월27일 (30) 우선권주장 1162301 2011년12월22일 프랑스(FR)	(71) 출원인 콩빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셸린 프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12 미셸린 러쉐르슈 에 페크니크 에스.에이. 스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브 하일르 10 (72) 발명자 틸리에 줄리앵 프랑스 에프-63040 클레르몽-페랑 세텍스 09 디지 피/피아이 - 에프35 - 라두 마뉘팍튀르 프랑세즈 데 프너마티크 미슐랭 롤랑 올리비에 프랑스 에프-92170 방브 뤼 장 조레 84 (74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 19 항

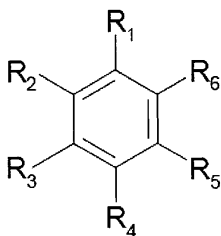
(54) 발명의 명칭 디엔의 입체특이적 중합을 위한 촉매 시스템의 활성화

(57) 요약

본 발명은, 적어도 다음 물질들을 기본으로 하는 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 "예비형성된" 유형의 활성화된 촉매 시스템에 관한 것이다:

- 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체,
- 유기 인산, 유기 카복실산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산의 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 염,
- 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 하나 이상의 알킬알루미늄(여기서, R은 알킬 라디칼을 나타내고, H는 수소원자를 나타낸다)으로 이루어진 하나 이상의 알킬화제,
- 알킬알루미늄 할라이드로 이루어진 하나 이상의 할로겐 공여체, 및
- 하나 이상의 화학식 I의 화합물.

화학식 I



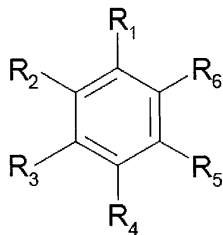
특허청구의 범위

청구항 1

적어도 다음 물질들을 기본으로 하는 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 "예비형성된" 유형의 활성화된 촉매 시스템:

- 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체(preformation conjugated diene monomer),
- 유기 인산, 유기 카복실산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산의 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 염(여기서, 상기 희토류 금속 염에 대한 상기 공액 디엔 단량체의 몰 비는 적어도 10이다),
- 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 하나 이상의 알킬알루미늄(여기서, R은 알킬 라디칼을 나타내고, H는 수소원자를 나타낸다)으로 이루어진 하나 이상의 알킬화제,
- 알킬알루미늄 할라이드로 이루어진 하나 이상의 할로젠 공여체, 및
- 화학식 I에 상응하는 하나 이상의 화합물.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

그룹 R_1 내지 R_6 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소원자, 직쇄 또는 분지쇄 포화 또는 불포화 지방족 알킬, 지환족 또는 방향족 라디칼로부터 선택되며, 단, 그룹 R_1 내지 R_6 중의 적어도 하나는 수소원자가 아니다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 예비형성 공액 디엔 단량체가 부타디엔, 이소프렌 및 이들의 혼합물로부터 선택됨을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 희토류 금속 염에 대한 상기 예비형성 공액 디엔 단량체의 몰 비가 10 내지 80, 보다 바람직하게는 15 내지 70의 값을 가짐을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 희토류 금속의 염이 불활성 탄화수소계 용매 중의 용액, 불활성 탄화수소계 용매 중의 현탁액 또는 심지어 불활성 탄화수소계 용매 중의 겔 형태이고, 상기 용매가 제1항에 정의된 화학식 I에 상응함을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 하나 이상의 희토류 금속의 염이 상기 희토류 금속(들)의 트리스[비스(2-에틸헥실)포스페이트], 트리스(버사테이트) 및 이들의 혼합물로부터 선택됨을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 희토류 금속 염이 네오디뮴 트리스[비스(2-에틸헥실)포스페이트], 네오디뮴 트리스(버사

테이트) 및 이들의 혼합물로부터 선택됨을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 시스템 중의 희토류 금속 염의 몰 농도가 0.005mol/L 내지 0.100mol/L 사이, 바람직하게는 0.010 내지 0.080mol/L, 보다 더 바람직하게는 0.020 내지 0.060mol/L임을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 알킬화제가 디이소부틸알루미늄 하이드라이드임을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류 금속 염에 대한 상기 알킬화제의 몰 비가 3 내지 20 사이, 보다 바람직하게는 4 내지 10임을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 할로젠 공여체가 디에틸알루미늄 클로라이드임을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류 금속 염에 대한 상기 할로젠 공여체의 몰 비가 0.5 내지 10 사이, 바람직하게는 2 내지 3.6, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 3.2임을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 I의 화합물이 톨루엔, 펜틸벤젠, 1,4-디메틸벤젠 및 이들의 혼합물로부터 선택됨을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 희토류 금속 염에 대한 상기 화학식 I의 화합물의 몰 비가 5 내지 1000 사이, 바람직하게는 50 내지 500의 범위, 보다 바람직하게는 100 내지 400임을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, n-헵탄, 톨루엔, 펜틸벤젠, 1,4-디메틸벤젠 및 이들의 혼합물로부터 선택된 용매를 포함함을 특징으로 하는, 촉매 시스템.

청구항 15

- 제1 단계에서, 화학식 I의 화합물을 임의로 포함하는 용매 중의 제1항 및 제4항 내지 제7항에 정의된 바와 같은 상기 희토류 금속 염의 현탁액 또는 용액 또는 겔을 제조하고,

용매가 화학식 I의 화합물을 포함하지 않는 경우, 제1항, 제12항 및 제13항에 정의된 바와 같은 화학식 I에 상응하는 화합물을 가하고,

- 제2 단계에서, 상기 선행 단계에서 수득된 혼합물에 제1항, 제2항 및 제3항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체를 가하고,

- 제3 단계에서, 제1항, 제8항 및 제9항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 알킬화제를 상기 선행 단계에서 수득된 혼합물에 가하여 알킬화된 염을 수득하고,

- 제4 단계에서, 제1항, 제10항 및 제11항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 할로젠 공여체를 상기 선행 단계에서 수득된 알킬화된 염에 가하는, 상기 연속 단계들을 포함함을 특징으로 하는, 제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 따르는 촉매 시스템의 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 기재된 촉매 시스템의 존재하에서 상기 디엔 단량체(들)를 불활성 탄화수소계 용매 중에서 중합시키는 것으로 이루어진, 디엔 엘라스토머의 합성 방법.

청구항 17

제1항, 제12항 및 제13항에 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물을 상기 하나 이상의 희토류 금속의 염에 첨가하는 단계를 포함하는,

다음 물질들을 기본으로 하는 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 "예비형성된" 유형의 촉매 시스템을 활성화시키는 방법:

- 제1항, 제2항 및 제3항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체,
- 제1항 및 제4항 내지 제7항에 정의된 바와 같은 유기 인산, 유기 카복실산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산의 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 염,
- 제1항, 제8항 및 제9항에 정의된 바와 같은 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 하나 이상의 알킬알루미늄(여기서, R은 알킬 라디칼을 나타내고, H는 수소원자를 나타낸다)으로 이루어진 하나 이상의 알킬화제,
- 제1항, 제10항 및 제11항에 정의된 바와 같은 알킬알루미늄 할라이드로 이루어진 하나 이상의 할로겐 공여체.

청구항 18

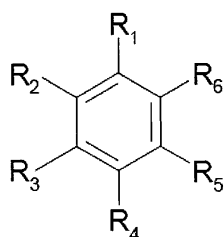
공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한, 제1항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 정의된 촉매 시스템의 용도.

청구항 19

상기 하나 이상의 희토류 금속의 염에 화학식 I의 화합물을 첨가하여, 다음 물질들을 기본으로 하는 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 "예비형성된" 유형의 촉매 시스템을 활성화시키기 위한, 화학식 I에 상응하는 화합물의 용도:

- 제1항, 제2항 및 제3항에 정의된 바와 같은 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체,
- 제1항 및 제4항 내지 제7항에 정의된 바와 같은 유기 인산, 유기 카복실산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산의 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 염,
- 제1항, 제8항 및 제9항에 정의된 바와 같은 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 하나 이상의 알킬알루미늄(여기서, R은 알킬 라디칼을 나타내고, H는 수소원자를 나타낸다)으로 이루어진 하나 이상의 알킬화제,
- 제1항, 제10항 및 제11항에 정의된 바와 같은 알킬알루미늄 할라이드로 이루어진 하나 이상의 할로겐 공여체.

화학식 I



상기 화학식 I에서,

그룹 R_1 내지 R_6 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소원자, 지방족 알킬, 지환족 또는 방향족 라디칼로부터 선택되며, 단, 그룹 R_1 내지 R_6 중의 적어도 하나는 수소원자가 아니다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌과 같은 디엔 엘라스토머의 중합, 특히 공액 1,4-시스 디엔의 입체특이적 중합에 사용될 수 있는 활성화된 촉매 시스템에 관한 것이다. 본 발명은, 또한 상기 촉매 시스템을 제조하는 방법, 상기 촉매 시스템을 사용하여 공액 디엔을 중합시키는 방법, 촉매 시스템을 활성화시키는 방법, 공액 1,4-시스 디엔의 입체특이적 중합을 위한 상기 촉매 시스템의 용도 및 마지막으로, 특정 촉매 시스템을 활성화시키기 위한 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1,4-시스 시퀀스(sequence)의 함량이 높은 폴리부타디엔 또는 폴리이소프렌의 제조를 위해,

[0003] - 탄화수소계 용매 중의 용액 형태의 희토류 금속 염,

[0004] - 알킬알루미늄으로 이루어진, 상기 염을 알킬화시키기 위한 제제 및

[0005] - 알킬알루미늄 할라이드

[0006] 를 기본으로 하는 촉매 시스템을 사용하는 것이 공지된 관행이다.

[0007] 이소프렌의 중합을 위해,

[0008] - 톨루엔 중의 용액 형태의 희토류 금속 염으로서의 비스(2-에틸헥실)인산의 네오디뮴 또는 프라세오디뮴 염,

[0009] - 알킬화제로서의 트리이소부틸알루미늄[여기서, (알킬화제/희토류 금속 염) 몰 비는 20이다] 및

[0010] - 알킬알루미늄 할라이드로서의 디에틸알루미늄 클로라이드

[0011] 를 포함하는 촉매 시스템을 사용하는 것은, 예를 들면, 문헌[참조: "Compte-rendu de l'Academie des Science d'U.R.S.S., volume 234, No. 5, 1977 (Y.B. Monakov, Y.R. Bieshev, A.A. Berg, S.R. Rafikov)"]으로부터 공지된 관행이다.

[0012] 예비형성된 촉매를 제조하기 위한 의도로, 중합될 소량의 디엔이 이러한 촉매 시스템으로부터 부재함을 주지해야 한다.

[0013] 문헌[참조: "Proceedings of China - U.S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Science Press, pp. 382-398, 1981 (O. Jun, W. Fosong, S. Zhiquan)"]을 또한 언급할 수 있다. 상기 문헌은 트리에틸알루미늄 또는 트리이소부틸알루미늄 및 화학식 $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$ 의 알킬알루미늄 할라이드와 조합된 비스(2-에틸헥실)인산의 네오디뮴 염의 용도를 교시하고 있다. 그러나, 이러한 시스템의 촉매 활성화는 만족스럽지 못한 것으로 관찰되었다.

[0014] 미국 특허 제US-A-3 794 604호는, 이의 제조 실시예에서,

[0015] - 공액 디엔 단량체로서의 부타디엔 또는 이소프렌,

[0016] - 벤젠 중의 용액 형태의 희토류 금속 염으로서의 세륨 옥타노에이트,

[0017] - 알킬제로서의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드[여기서, (알킬화제/희토류 금속 염) 몰 비는 실질적으로 20이다] 및

[0018] - 알킬알루미늄 할라이드로서의 에틸알루미늄 디클로라이드

[0019] 를 포함하는, 공액 디엔 단량체의 존재하에서 "예비형성된" 유형의 촉매 시스템을 기재하고 있다.

[0020] 이러한 촉매의 제조에 사용되는 용매는 벤젠, 즉 치환되지 않은 방향족 용매이며, 이는 위생 및 독성 문제를 가질 수 있음을 또한 주지해야 한다.

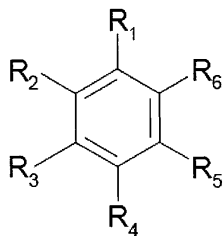
[0021] 일본 특허 제JP-A-60/23406호는 또한 부타디엔의 중합을 위해 특별히 의도된, 부타디엔의 존재하에서 "예비형성된" 유형의 촉매 시스템을 기재하고 있다. 상기 문헌의 제조 실시예에서 시험된 촉매 시스템은

[0022] - n-헥산 또는 사이클로헥산 중의 용액 형태의 희토류 금속 염으로서의 비스(2-에틸헥실)인산의 네오디뮴 염,

- [0023] - 알킬화제로서의 트리소부틸알루미늄 또는 디소부틸알루미늄 하이드라이드[여기서, (알킬화제/희토류 금속 염) 몰 비는 10 내지 30이다] 및
- [0024] - 알킬알루미늄 할라이드로서의 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드
- [0025] 를 포함한다.
- [0026] 지방족 또는 지환족 탄화수소, 방향족 또는 할로젠화 탄화수소와 같은 몇몇 용매들이 사용될 수 있음을 주지해야 한다. 높은 활성을 수득하기 위해 중합 촉매를 별도로 제조하는 이점이 증명되어 있다. 그러나, 이러한 시스템의 촉매 활성은 불충분하다.
- [0027] 산업적 활용의 관점에서 상기한 각종 촉매의 주요 특징 중의 하나는 촉매 활성, 즉, 시간 단위 당 및 촉매 몰 당(보다 정확하게는 희토류 금속, 즉, 네오디뮴 몰 당) 제조되는 중합체의 양이다. 구체적으로, 가능한 최소량의 촉매(보다 정확하게는 희토류 금속 염)를 사용함으로써 마이크로구조(예를 들면, 1,4-시스 단위의 함량) 또는 매크로구조(몰 질량 값 및 분포, 분지의 유무)와 같은 선택되는 특징을 갖는 중합체를 성공적으로 제조하는 것이 과제이다. 따라서, 중합체의 특징에 영향을 미치지 않으면서 이러한 계열의 촉매의 촉매 활성을 개선시키는 것을 목표로 하는 어떠한 해결책이라도 관심을 가질 만 하다.
- [0028] 공지된 촉매 시스템의 주요한 단점은, 공액 디엔의 중합, 특히 부타디엔의 단독중합 및 이소프렌의 단독중합을 위한 촉매 활성을 증가시키기 위한, 합성된 중합체의 특징에 영향을 미치지 않는 간단한 기술적 해결책이 없다는 것이다.

발명의 내용

- [0029] 본 출원인은, 예기치 못하게도, 적어도 다음 물질들을 기본으로 하는 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 "예비형성된" 유형의 활성화된 촉매 시스템이, 폴리부타디엔 및 폴리이소프렌과 같은 디엔 엘라스토머 제조용 촉매의 촉매 활성의 증가를 보여줌으로써 상기한 단점을 극복할 수 있음을 밝혀내었다:
- [0030] - 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체,
- [0031] - 유기 인산, 유기 카복실산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산의 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 염,
- [0032] - 화학식 AIR₃ 또는 HAIR₂의 하나 이상의 알킬알루미늄(여기서, R은 알킬 라디칼을 나타내고, H는 수소원자를 나타낸다)으로 이루어진 하나 이상의 알킬화제,
- [0033] - 알킬알루미늄 할라이드로 이루어진 하나 이상의 할로젠 공여체, 및
- [0034] - 화학식 I에 상응하는 하나 이상의 화합물.
- [0035] [화학식 I]



- [0036]
- [0037] 상기 화학식 I에서,
- [0038] 그룹 R₁ 내지 R₆은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소원자, 직쇄 또는 분지쇄 포화 또는 불포화 지방족 알킬, 지환족 또는 방향족 라디칼로부터 선택되며, 단, 그룹 R₁ 내지 R₆ 중의 적어도 하나는 수소원자가 아니다.
- [0039] 특히, 촉매의 제조시 화학식 I에 상응하는 화합물의 사용은 촉매 시스템의 촉매 활성을 증가시키는 동시에 수득되는 공액 폴리부타디엔의 마이크로구조 및 매크로구조의 특징을 유지한다.
- [0040] 본 발명의 주제는 또한 상기 촉매 시스템을 제조하는 방법이다.

- [0041] 본 발명은, 또한 시스-1,4 시퀀스의 함량이 높은 중합체를 야기하는 본 발명에 따르는 활성화된 촉매 시스템을 사용하여 디엔 엘라스토머를 중합시키는 방법에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명은, 또한 특정 촉매 시스템을 활성화시키는 방법에 관한 것이다.
- [0043] 본 발명의 주제는 또한 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 상기 촉매 시스템의 용도이다.
- [0044] 마지막으로, 본 발명은, 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합에 유용한 특정 촉매 시스템을 활성화시키기 위한 화학식 I의 화합물(들)의 용도에 관한 것이다.
- [0045] 본 발명의 또다른 주제, 특징, 측면 및 이점은 하기 설명 및 실시예 관독시 보다 명백하게 드러날 것이다.
- [0046] 말할 필요도 없이, 촉매 시스템의 성분들을 정의하는 데 사용되는 "기본으로 하는(based on)"이란 표현은 이러한 성분들의 혼합물 및/또는 이러한 성분들 간의 반응 생성물을 의미한다.
- [0047] 게다가, "a 내지 b 사이(between a and b)"라는 표현으로 나타낸 값의 범위는 a 초과 b 미만에 걸친 값의 범위(즉, 한계 a와 b가 제외됨)를 나타내는 반면 "a 내지 b(from a to b)"라는 표현으로 나타낸 값의 범위는 a에서 b에 걸친 값의 범위(즉, 엄격한 한계 a와 b를 포함함)를 의미한다.
- [0048] 본 발명의 목적을 위해, "예비형성된 유형의 촉매 시스템"이라는 용어는 희토류 금속에 대하여 5 내지 100몰당량의 비율로 도입된, 중합시키고자 하는 공액 디엔 단량체를 포함하는 시스템을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 예비형성 공액 디엔 단량체
- [0050] 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체를 포함한다.
- [0051] 본 발명에 따르는 촉매 시스템을 "예비형성"하는데 사용될 수 있는 공액 디엔 단량체로서, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(또는 이소프렌), 2,3-디(C₁ 내지 C₅ 알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들면, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 페닐-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔, 또는 4 내지 8개 사이의 탄소원자를 함유하는 기타의 다른 공액 디엔을 언급할 수 있다.
- [0052] 바람직하게는, 공액 디엔 단량체는 부타디엔, 이소프렌 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0053] 희토류 금속 염에 대한 공액 디엔 단량체의 몰 비는 100 미만, 바람직하게는 80 이하, 보다 바람직하게는 70이다. 이러한 비는 바람직하게는 적어도 10, 보다 바람직하게는 적어도 15이다. 따라서, 희토류 금속 염에 대한 공액 디엔 단량체의 몰 비는 5 내지 100 사이일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 80, 보다 더 바람직하게는 15 내지 70 범위의 값을 갖는다.
- [0054] 하나 이상의 희토류 금속의 염
- [0055] 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 유기 인산 또는 카복실산의 하나 이상의 희토류 금속(즉, 멘델레예프 원소 주기율 표에서 57 내지 71 사이의 원자 번호를 갖는 금속)의 하나 이상의 염을 포함한다.
- [0056] 본 발명에 따르면, 용어 "희토류 금속"은 란타늄, 이트륨 또는 스칸듐의 원소를 의미한다. 바람직하게는, 희토류 금속 원소는 원소 이트륨, 네오디뮴, 가돌리늄 및 사마륨으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 네오디뮴 또는 가돌리늄으로부터 선택된다.
- [0057] 본 발명에 따르면, 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 유기 인산, 유기 카복실산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산의 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 염을 포함한다. 본 발명의 특정 양태에 따르면, 하나 이상의 희토류 금속의 염은 이러한 또는 이들 희토류 금속의 유기 인산이다.
- [0058] 염이 카복실레이트인 경우, 이는 직쇄의 6 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄 지방족 카복실산 에스테르, 및 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹으로 치환되거나 치환되지 않은 6 내지 12개 사이의 탄소원자를 포함하는 방향족 카복실산 에스테르로부터 선택된다. 언급할 수 있는 예는 직쇄 또는 분지쇄의 네오데카노에이트(버사테이트), 옥타노에이트, 헥사노에이트, 또는 대안적으로 C₁ 내지 C₉ 알킬 그룹으로 치환되거나 치환되지 않은 나프테네이트를 포함한다. 카복실레이트 계열 중에서, 염은 바람직하게는 희토류 금속 2-에틸헥사노에이트, 나프테네이트 또는 네오데카노에이트이다.

- [0059] 염이 오가노포스페이트로부터 선택되는 경우, 이는 화학식 $(R_aO)(R_bO)PO(OH)$ 의 인산 디에스테르(여기서, R_a 및 R_b 는 동일하거나 상이할 수 있고, 직쇄의 6 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 직쇄 또는 분지쇄, 포화 또는 불포화 알킬 라디칼, 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들면, 산소로 임의로 차단된 아릴 또는 알킬아릴 라디칼을 나타낸다)를 포함한다. 이러한 인산 디에스테르 중에서, R_a 및 R_b 는 동일하거나 상이할 수 있고, 바람직하게는 n-부틸, 이소부틸, 펜틸, 아밀, 이소펜틸, 2,2-디메틸헥실, 1-에틸헥실, 2-에틸헥실, 톨릴 또는 노나페녹실 라디칼이다.
- [0060] 오가노포스페이트 계열 중에서, 염은 바람직하게는 희토류 금속 트리스[비스(2-에틸헥실)포스페이트]이다.
- [0061] 본 발명의 바람직한 구현 실시예에 따르면, 하나 이상의 희토류 금속의 염은 상기 희토류 금속(들)의 트리스[비스(2-에틸헥실)포스페이트], 트리스(버사테이트) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0062] 보다 바람직하게는, 상기 희토류 금속 염은 네오디뮴 트리스[비스(2-에틸헥실)포스페이트] 및 네오디뮴 트리스(버사테이트) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0063] 희토류 금속 염은, 염 및 이의 치환체의 성질에 따라, 분말, 불활성 탄화수소계 용매 중의 용액, 불활성 탄화수소계 용매 중의 현탁액 또는 심지어 불활성 탄화수소계 용매 중의 겔 형태일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 하나의 양태에 따르면, 희토류 금속 염은 실온에서 응집되는 경향이 경미한 비-흡습성 분말의 형태일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 희토류 금속 염이 불활성 탄화수소계 용매에 현탁되는 경우, 이 용매는 저분자량의 지방족 또는 지환족 용매, 예를 들면, 펜탄, 이소펜탄, 펜탄의 혼합물, C_6 분획, 이소아밀렌, 헥산, 헥산의 혼합물, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, n-헵탄, 헵탄의 혼합물 또는 이들 용매의 혼합물이다.
- [0066] 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 희토류 금속 염의 현탁액에 사용되는 용매는 파라핀유, 예를 들면, 액체 바셀린을 포함하는 고분자량 지방족 용매와 상기한 것들(예를 들면, 사이클로헥산 또는 메틸사이클로헥산)과 같은 저분자량 용매와의 혼합물일 수 있다. 이러한 현탁액은 염의 매우 미세한 균질 현탁액을 수득하도록 파라핀유 중에서 희토류 금속 염의 분산성 연마를 수행함으로써 제조된다.
- [0067] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 희토류 금속 염의 현탁액, 겔 또는 용액을 제조하는데 사용되는 용매는 상기한 화학식 I에 상응한다.
- [0068] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 0.005mol/L 내지 0.100mol/L 사이, 바람직하게는 0.010 내지 0.080mol/L, 보다 더 바람직하게는 0.020 내지 0.060mol/L의 희토류 금속 염의 몰 농도를 갖는다.
- [0069] 알킬화제
- [0070] 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 하나 이상의 알킬화제를 포함한다.
- [0071] 본 발명에 따르는 촉매 시스템에서 사용될 수 있는 알킬화제로서, 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 알킬알루미늄을 언급할 수 있으며, 여기서, R은 직쇄 또는 분지쇄 포화 알킬 라디칼을 나타내고, H는 수소원자를 나타낸다.
- [0072] 바람직하게는, 그룹 R은 C_1 - C_8 알킬 그룹, 보다 특히 n-프로필, 이소프로필, n-부틸 및 이소부틸 그룹을 나타낸다.
- [0073] 알킬알루미늄, 예를 들면,
- [0074] - 트리알킬알루미늄(알킬 라디칼은 C_2 - C_8 이다), 예를 들면, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄 또는 트리옥틸알루미늄 또는
- [0075] - 디알킬알루미늄 하이드라이드(알킬 라디칼은 C_2 - C_4 이다), 예를 들면, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드를 언급할 수 있다.
- [0076] 이러한 알킬화제는 바람직하게는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드임을 주지해야 한다.
- [0077] 희토류 금속 염에 대한 알킬화제의 몰 비는 2 내지 50 사이, 바람직하게는 3 내지 20 사이, 보다 더 바람직하게는 4 내지 10의 범위일 수 있으며, 이에 따라, 알킬화제가 더 적게 사용되는데, 이것이 시약의 소비 측면에서 반론의 여지가 없는 경제적 이점이다.

[0078] 할로겐 공여체

[0079] 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 알킬알루미늄 할라이드로 이루어진 하나 이상의 할로겐 공여체를 포함한다.

[0080] 본 발명에 따르는 촉매 시스템에서 사용될 수 있는 할로겐 공여체로서, 알킬알루미늄 할라이드를 언급할 수 있으며, 여기서, 직쇄 또는 분지쇄 포화 알킬 라디칼은 C₂-C₄이고, 할로겐은 염소 또는 브롬이다.

[0081] 바람직하게는, 할로겐 공여체는 디에틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 에틸알루미늄 디클로라이드 또는 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드로부터 선택된다.

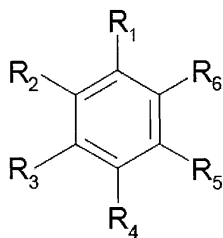
[0082] 바람직하게는, 할로겐 공여체는 디에틸알루미늄 클로라이드이다.

[0083] 희토류 금속 염에 대한 할로겐 공여체의 몰 비는 0.5 내지 5.0 사이, 바람직하게는 2.0 내지 3.6 사이, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 3.2 사이일 수 있다.

[0084] 방향족 화합물

[0085] 본 발명에 따르는 촉매 시스템은 하기 화학식 I에 상응하는 하나 이상의 화합물을 포함한다:

[0086] 화학식 I



[0087]

[0088] 상기 화학식 I에서,

[0089] 그룹 R₁ 내지 R₆은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소원자, 포화 또는 불포화 직쇄 또는 분지쇄 지방족 알킬, 지환족 또는 방향족 라디칼로부터 선택되며, 단, 그룹 R₁ 내지 R₆ 중의 적어도 하나는 수소원자가 아니다.

[0090] 바람직하게는, 그룹 R₁ 내지 R₆ 중의 적어도 하나는 포화 또는 불포화 직쇄 또는 분지쇄 지방족 알킬 라디칼이다.

[0091] 그룹 R₁ 내지 R₆ 중의 둘 이상은 사이클로헥타디엔과 같은 5개의 탄소원자를 함유하는 환 또는 6개의 탄소원자를 함유하는 방향족 또는 비-방향족 환과 같은 추가의 환을 형성하도록 함께 결합될 수 있다.

[0092] 예의 방법으로, 화학식 I의 화합물은 알킬 치환체를 갖는 톨루엔, 펜틸벤젠, 1,4-디메틸벤젠, 인덴, 2-메틸인덴, 2-에틸인덴, 2-프로필인덴, 1-벤질인덴, 2-페닐인덴, 1,1,5-트리메틸인덴, 플루오렌, 나프탈렌, 안트라센 및 페난트렌 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0093] 바람직하게는, 화학식 I의 화합물은 톨루엔, 펜틸벤젠 및 1,4-디메틸벤젠, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0094] 희토류 금속 염에 대한 화학식 I의 화합물의 몰 비는 5 내지 1000 사이, 바람직하게는 50 내지 500, 보다 더 바람직하게는 100 내지 400일 수 있다.

[0095] 촉매 시스템을 위한 용매

[0096] 이렇게 하여 제조되는 촉매 시스템은 불활성 탄화수소계 용매 중에서 사용될 수 있다. 이러한 용매는 저분자량 지방족 또는 지환족 용매, 예를 들면, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, n-헵탄 또는 이들 용매의 혼합물이다. 메틸사이클로헥산이 바람직하게 사용된다.

[0097] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 촉매 시스템을 위한 용매는 상기한 희토류 금속 염의 용액, 현탁액 또는 그렇지 않으면 겔을 제조하는데 사용되는 용매이다.

[0098] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 화학식 I의 화합물이 촉매 시스템을 위한 용매를 구성하며, 상기한 희토류 금속 염의 용액, 현탁액 또는 그렇지 않으면 겔을 제조하는데 사용된다. 바람직하게는, 당해 양태에 따르면, 촉매

시스템은 화학식 I의 화합물 이외의 어떠한 용매도 포함하지 않는다.

- [0099] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 촉매 시스템을 위한 용매는 화학식 I의 화합물과 지방족 용매의 혼합물이다.
- [0100] 따라서, 촉매 시스템을 위한 용매는 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, n-헵탄, 톨루엔, 펜틸벤젠 및 1,4-디메틸벤젠, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0101] 화학식 I의 화합물을 포함하는 촉매 시스템은, 이러한 화학식 I의 화합물을 함유하지 않는 유사한 촉매 시스템보다 더 높은 촉매 활성을 갖는 동시에 유사한 마이크로구조 및 매크로구조를 유지하는 것으로 관찰되었다.
- [0102] 제조 방법
- [0103] 본 발명의 주제는 또한 하기의 연속 단계들을 포함하는, 상기 촉매 시스템의 제조 방법이다:
- [0104] - 제1 단계에서, 화학식 I의 화합물을 임의로 포함하는 용매 중의 상기 정의된 바와 같은 희토류 금속 염의 현탁액 또는 용액 또는 겔을 형성하고,
- [0105] 상기 용매가 화학식 I의 화합물을 포함하지 않는 경우, 위에 정의된 바와 같은 화학식 I에 상응하는 화합물을 가하고,
- [0106] - 제2 단계에서, 상기 선행 단계에서 수득된 혼합물에 위에 정의된 바와 같은 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체를 가하고,
- [0107] - 제3 단계에서, 위에 정의된 바와 같은 하나 이상의 알킬화제를 상기 선행 단계에서 수득된 혼합물에 가하여 알킬화된 염을 수득하고,
- [0108] - 제4 단계에서, 하나 이상의 할로젠 공여체를 상기 선행 단계에서 수득된 알킬화된 염에 가한다.
- [0109] 바람직하게는, 희토류 금속 염을 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 임의로 함유하는 탄화수소계 용매와 접촉하여 배치하는 제1 단계는 15 내지 100℃ 사이의 온도에서 수행하며, 1분 내지 24시간 사이, 보다 바람직하게는 2분 내지 120분 사이 동안 지속한다.
- [0110] 바람직하게는, 공액 디엔 단량체를 제1 단계에서 수득된 혼합물에 가하는 제2 단계는 15 내지 100℃ 사이의 온도에서 수행하며, 1분 미만 동안 지속한다.
- [0111] 바람직하게는, 알킬알루미늄을 제2 단계에서 수득된 혼합물에 가하는 제3 단계는 15 내지 100℃ 사이의 온도에서 수행하며, 3분 내지 120분 사이 동안 지속한다.
- [0112] 바람직하게는, 할로젠 공여체를 제3 단계에서 수득된 혼합물 중의 알킬화된 염에 가하는 제4 단계는 15 내지 100℃ 사이의 온도에서 수행하며, 3분 내지 120분 사이 동안 지속한다.
- [0113] 본 발명에 따르는 활성화된 촉매 시스템의 제조 방법의 변형은 상기한 처음 두 개의 단계를 도치시키는데 있다. 어쨌든, 알킬화제와 접촉시키기 전에 희토류 금속 염을 화학식 I의 화합물과 접촉시키는 것이 중요하다.
- [0114] 중합 방법
- [0115] 본 발명은, 또한 불활성 탄화수소계 용매 중에서 디엔 단량체(들)를 상기 정의된 바와 같은 촉매 시스템의 존재 하에서 중합시키는 것으로 이루어진 디엔 엘라스토머의 합성 방법에 관한 것이다.
- [0116] 수득되는 디엔 엘라스토머는 4 내지 12개의 탄소원자를 함유하는 공액 디엔 단량체의 단독중합 또는 공중합체 의해 수득된 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다.
- [0117] 사용하기에 적합한 공액 디엔 단량체는 특히 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-비스(C₁ 내지 C₅ 알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들면, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔이다.
- [0118] 본 발명에 따르는 중합방법을 통해 수득된 디엔 엘라스토머는 높은 함량의 시스-1,4 시퀀스를 특징으로 한다.
- [0119] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 활성화된 촉매 시스템은 폴리부타디엔(BR) 또는 폴리이소프렌(IR)의 중합에 사용된다.
- [0120] 중합은 자체 공지된 방식으로, 바람직하게는, 예를 들면, 펜탄, 헥산, 헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산과 같은 지방족 또는 지환족 탄화수소 또는 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌과 같은 방향족 탄화수소일 수 있

는 불활성 탄화수소계 용매의 존재하에서 수행된다.

- [0121] 중합은 연속식으로 또는 배치(batch) 형태로 수행될 수 있다. 중합은 일반적으로 20 내지 120℃ 사이, 바람직하게는 30 내지 110℃ 범위의 온도에서 수행된다.
- [0122] 유리하게는, 화학식 I의 화합물을 포함하지 않는 촉매 시스템을 사용하는 방법과 비교하여, 본 발명에 따르는 방법은 하기 실시예에 의해 나타낸 바와 같이 높은 함량의 시스-1,4 시퀀스 및 제어된 분자량 분포를 특징으로 하는 디엔 엘라스토머를 개선된 촉매 활성으로 획득할 수 있게 만든다. 이러한 엘라스토머는, 예를 들면, 폴리이소프렌(IR) 또는 폴리부타디엔(BR)으로 이루어질 수 있다.
- [0123] 이러한 시스-1,4 시퀀스의 함량은 탄소-13 핵자기 공명 기술 및 적외선 분석 기술 둘 다에 따라 측정하며, 이는 96% 이상, 바람직하게는 적어도 96.5%의 범위내에 든다.
- [0124] 본 발명에 따르는 촉매 중합방법의 실시 변형에 따르면, 중합 반응에 사용되는 촉매 시스템의 도입과는 무관하게, 중합 매질을 추가 소정량의 화학식 AlR_3 및 HAIR_2 또는 $\text{R}'_n\text{AlR}'_{3-n}$ 의 하나 이상의 알킬알루미늄 화합물(여기서, R 및 R'는 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 탄소수 1 내지 12의 포화 또는 불포화 알킬 그룹을 나타내고, R'는 알릴성 그룹을 나타내며, n은 (1과 3을 포함한) 1 내지 3의 정수이다)로 보충할 수 있다. 이러한 변형은 특히 문서 제WO 2006/133 757호, 제EP 1 845 118호, 제WO 10/069 511호 및 제WO 10/069 805호에 기재되어 있다. 즉, 첨가가 중합 매질에서 동시에 일어나지는 않으며, 그 결과, 이는 중합 반응을 촉매하기 위해 사용되는 예비형성된 촉매 시스템의 도입에 대하여 그 전에 또는 그 후에, 또는 부분적으로 그 전에 및 부분적으로 그 후에 일어난다.
- [0125] 촉매 시스템의 알킬화제와 동일하거나 상이할 수 있는, 시차 방식(staggered manner)으로 첨가되는 이러한 알킬알루미늄 화합물에 대해서는, 상기 알킬화제에 대해 정의된 바와 같은 알킬알루미늄을 언급할 수 있다.
- [0126] 시차 방식으로 첨가되는 이러한 알킬화제는 바람직하게는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드로 이루어짐을 주지해야 한다. 유리하게는, (촉매 시스템에서의 시차 방식으로 첨가되는 알킬알루미늄 화합물/알킬화제) 몰 비는 1/20 내지 10/1의 범위이고, 유리한 구현 형태에 따르면, 1/10 내지 7/1, 보다 바람직하게는 1/1 내지 5/1의 범위이다.
- [0127] 중합 전에 알킬알루미늄 화합물을 첨가하면 라인 입구로 재생되는 중합 용매로 인한 불순물의 시간 경과에 따른 변동을 극복할 수 있으며, 이러한 변동의 결과로서, 촉매 시스템의 활성을 손상시키지 않을 수 있어, 획득되는 엘라스토머의 특징, 특히 분자량의 분산성을 최소화시킬 수 있음을 주지해야 한다.
- [0128] 활성화 방법
- [0129] 본 발명은, 또한 상기한 화학식 I의 화합물을 하나 이상의 희토류 금속의 염에 첨가하는 단계를 포함하는, 적어도 다음 물질들을 기본으로 하는 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 "예비형성된" 유형의 촉매 시스템을 활성화시키는 방법에 관한 것이다:
- [0130] - 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체,
- [0131] - 유기 인산, 유기 카복실산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산의 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 염,
- [0132] - 화학식 AlR_3 또는 HAIR_2 의 하나 이상의 알킬알루미늄(여기서, R은 알킬 라디칼을 나타내고, H는 수소원자를 나타낸다)으로 이루어진 하나 이상의 알킬화제,
- [0133] - 알킬알루미늄 할라이드로 이루어진 하나 이상의 할로젠 공여체.
- [0134] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "촉매 시스템을 활성화하는"은 화학식 I의 화합물을 함유하지 않는 촉매 시스템의 촉매 활성을 증가시키는 동시에 합성된 중합체의 마이크로구조 및 매크로구조 특징을 유지함을 의미한다. 바람직하게는, 이러한 증가는 소정의 시간 t, 예를 들면, 5분 후 시약의 전환 정도를 비교함으로써 측정할 수 있다.
- [0135] 용도
- [0136] 본 발명은, 또한 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 상기 활성화된 촉매 시스템의 용도에 관한 것이다.
- [0137] 마지막으로, 본 발명은, 하나 이상의 희토류 금속의 염으로 상기한 화학식 I의 화합물을 첨가하여, 다음 물질들

을 기본으로 하는 공액 디엔의 1,4-시스 입체특이적 중합을 위한 "예비형성된" 유형의 촉매 시스템을 활성화시키기 위한 상기 정의된 바와 같은 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다:

- [0138] - 하나 이상의 예비형성 공액 디엔 단량체,
- [0139] - 유기 인산, 유기 카복실산 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 산의 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 염,
- [0140] - 화학식 AlR_3 또는 $HAIR_2$ 의 하나 이상의 알킬알루미늄(여기서, R은 알킬 라디칼을 나타내고, H는 수소원자를 나타낸다)으로 이루어진 하나 이상의 알킬화제,
- [0141] - 알킬알루미늄 할라이드로 이루어진 하나 이상의 할로겐 공여체.
- [0142] 본 발명의 상기한 특징들 뿐만 아니라 기타의 특징들은 비제한적인 예시로서 제공된 본 발명의 구현 실시예를 관독함으로써 보다 명확히 이해될 것이다.
- [0143] 실시예
- [0144] 촉매 시스템의 형성
- [0145] 촉매 시스템은 250mL 슈타이니(Steinie) 병에서 제조하였다. 이러한 모든 제조는 불활성 질소 대기하에서 수행하였다. 이러한 제조에서 사용되는 모든 용매(메틸사이클로헥산 및 톨루엔)는 불활성 대기하에 무수(10분 동안 질소로 살포함) 상태이다. 모든 시약들은 Sigma-Aldrich, Strem 및 Fluka로부터 입수한다. 촉매 시스템 A-D, I-O, E, F, P 및 Q의 제조에 사용되는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 및 디에틸알루미늄 클로라이드 용액은 각각 1.014 및 0.500mol.L⁻¹의 농도로 메틸사이클로헥산 중에서 제조하였다. 실시예 G 및 H에서 사용되는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 및 디에틸알루미늄 클로라이드 용액은 각각 1.014 및 0.500mol.L⁻¹의 농도로 메틸사이클로헥산 중에서 제조하였다.
- [0146] 촉매 시스템 A(비교용)
- [0147] 48.6mL의 메틸사이클로헥산의 용액을 1.55g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(1.4mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 3.7mL의 부타디엔(42mmol, 30eq.)과 8.08mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(8.4mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 8.12mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(4.06mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.
- [0148] 촉매 시스템 B(본 발명에 따름)
- [0149] 48.6mL의 톨루엔(456mmol, 326eq.)의 용액을 1.55g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(1.4mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 용매화된 자색 고체 현탁액을 형성한다. 상기 현탁액에 3.7mL의 부타디엔(42mmol, 30eq.)과 8.08mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(8.4mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 8.12mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(4.06mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.
- [0150] 촉매 시스템 C(비교용)
- [0151] 25.4mL의 메틸사이클로헥산의 용액을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 2.36mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(2.45mmol, 3.5eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.
- [0152] 촉매 시스템 D(본 발명에 따름)
- [0153] 25.4mL의 톨루엔(239mmol, 342eq.)의 용액을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol,

1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 용매화된 자색 고체 현탁액을 형성한다. 상기 현탁액에 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 2.36mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(2.45mmol, 3.5eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.

[0154] 촉매 시스템 E(비교용)

[0155] 12.5mL의 메틸사이클로헥산의 용액을 사이클로헥산(0.44mmol, 1eq.) 중의 0.134mol.L⁻¹의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트) 겔 3.28mL에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.1mL의 부타디엔(13.2mmol, 30eq.)과 2.6mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(2.6mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 2.4mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(1.28mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 반투명한 갈색 용액을 수득한다.

[0156] 촉매 시스템 F(본 발명에 따름)

[0157] 12.5mL의 톨루엔(117mmol, 266eq.)의 용액을 사이클로헥산(0.44mmol, 1eq.) 중의 0.134mol.L⁻¹의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트) 겔 3.28mL에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.1mL의 부타디엔(13.2mmol, 30eq.)과 2.6mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(2.6mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 2.4mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(1.28mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 반투명한 갈색 용액을 수득한다.

[0158] 촉매 시스템 G(비교용)

[0159] 22mL의 메틸사이클로헥산의 용액을 헥산(0.80mmol, 1eq.) 중의 0.506mol.L⁻¹의 네오디뮴 트리스(버사테이트) 1.58mL에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 2mL의 부타디엔(24mmol, 30eq.)과 9.50mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(9.63mmol, 12eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.65mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.33mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 반투명한 갈색 용액을 수득한다.

[0160] 촉매 시스템 H(본 발명에 따름)

[0161] 22mL의 톨루엔(206mmol, 258eq.)의 용액을 헥산(0.80mmol, 1eq.) 중의 0.0506mol.L⁻¹의 네오디뮴 트리스(버사테이트) 1.58mL에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 2mL의 부타디엔(24mmol, 30eq.)과 9.50mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(9.63mmol, 12eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.65mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.33mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 반투명한 갈색 용액을 수득한다.

[0162] 촉매 시스템 I(본 발명에 따름)

[0163] 22.8mL의 메틸사이클로헥산과 1mL의 톨루엔(9.4mmol, 13eq.)으로 이루어진 용액을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 투명한 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 4.04mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(4.2mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.

[0164] 촉매 시스템 J(본 발명에 따름)

[0165] 18.8mL의 메틸사이클로헥산과 5mL의 톨루엔(46.9mmol, 67eq.)으로 이루어진 용액을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비

스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 투명한 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 4.04mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(4.2mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.

[0166] 촉매 시스템 K(본 발명에 따름)

[0167] 13.8mL의 메틸사이클로헥산과 10mL의 톨루엔(93.9mmol, 134eq.)으로 이루어진 용액을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 투명한 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 4.04mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(4.2mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.

[0168] 촉매 시스템 L(본 발명에 따름)

[0169] 11.8mL의 메틸사이클로헥산과 11.8mL의 톨루엔(111mmol, 159eq.)을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol, 1eq.)에 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 투명한 점성 용액을 형성한다. 이어서, 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 4.04mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(4.2mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.

[0170] 촉매 시스템 M(본 발명에 따름)

[0171] 11.8mL의 톨루엔(111mmol, 159eq.)과 11.8mL의 메틸사이클로헥산을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol, 1eq.)에 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 투명한 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 4.04mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(4.2mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.

[0172] 촉매 시스템 N(비교용)

[0173] 14.4mL의 메틸사이클로헥산으로 이루어진 용액을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 4.04mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(4.2mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 5mL의 메틸사이클로헥산과 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 연속해서 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.

[0174] 촉매 시스템 O(본 발명에 따름)

[0175] 14.4mL의 메틸사이클로헥산으로 이루어진 용액을 0.78g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.7mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 투명한 자색 겔을 형성한다. 상기 겔에 1.8mL의 부타디엔(21mmol, 30eq.)과 4.04mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(4.2mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 5mL의 톨루엔과 4.06mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(2.03mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 오렌지색/갈색 용액을 수득한다.

[0176] 촉매 시스템 P(본 발명에 따름)

[0177] 메틸사이클로헥산(32mmol, 73eq.) 중의 2.1mol/L⁻¹의 펜틸벤젠 15.25mL의 용액을 0.49g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.44mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간

동안 정치시켜 반투명한 자색 현탁액을 형성한다. 상기 현탁액에 1.1mL의 부타디엔(13mmol, 30eq.)과 2.6mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(2.63mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 2.4mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(1.28mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 반투명한 갈색 용액을 수득한다.

[0178] 촉매 시스템 Q(본 발명에 따름)

[0179] 15.25mL의 1,4-디메틸벤젠(124mmol, 282eq.)으로 이루어진 용액을 0.49g의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)(0.44mmol, 1eq.)에 가한다. 수득된 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음 12시간 동안 정치시켜 반투명한 자색 현탁액을 형성한다. 상기 현탁액에 1.1mL의 부타디엔(13mmol, 30eq.)과 2.6mL의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(2.63mmol, 6eq.)를 연속해서 가한다. 수득된 혼합물을 30℃에서 15분 동안 교반한다. 수득된 용액에 2.4mL의 디에틸알루미늄 클로라이드(1.28mmol, 2.9eq.)를 가하고, 수득된 혼합물을 60℃에서 70분 동안 교반하여, 네오디뮴 농도가 0.02mol.L⁻¹인 반투명한 갈색 용액을 수득한다.

[0180] 중합

[0181] 중합은 천공된 캡슐과 고무 격막이 장착된, 예비세척하여 건조시킨 250ml "슈타이니(Steinie)" 병에서 일어난다. 각각의 부타디엔 중합 반응은 불활성 대기(질소) 하에서 수행된다.

[0182] 실시예 A 내지 Q

[0183] 119ml의 메틸사이클로헥산의 용액을 중합 용매로서 반응기에 배치한 다음 10분 동안 질소로 살포하여 불순물을 제거한다. 16mL의 신선하게 증류시킨 부타디엔(10.4g), 메틸사이클로헥산(부타디엔 100g당 580 μmol) 중의 0.072mol.L⁻¹의 디이소부틸알루미늄 하이드라이드의 용액 0.8mL 및 1mL의 촉매 시스템 A 내지 Q(부타디엔 100g당 Nd 200 μmol)를 상기 용액에 연속해서 가한다. 이어서, 반응 혼합물을 90℃로 가열하고, 5분 동안 교반한다. 메탄올 1mL를 가하여 반응을 중지시킨 다음 0.2phr의 항산화제 6-PPD로 항산화시킨다. 60℃의 온도에서 24시간 동안 온화한 질소 스트림(300torr의 감압)의 존재하에 진공하에 건조시킴으로써 중합체를 수득한다.

[0184] 실시예 B1

[0185] 프로토콜은 촉매 시스템 B의 용적을 반으로 줄이는 것(부타디엔 100g당 Nd 100 μmol)을 제외하고는 상기한 바와 동일하다.

[0186] 네오디뮴 염의 화학적 성질, 이들의 형태 및 촉매 제형의 조성의 함수로서의 화학식 I의 화합물:톨루엔의 효과

	Nd를 갖는 리간드의 성질	Nd 염의 형태	알킬화제/Nd 비	톨루엔/Nd 비	5분 후의 전환율(%)
A	트리스(비스(2-에틸헥실)- 포스페이트	분말	6	0	60
B	트리스(비스(2-에틸헥실)- 포스페이트	분말	6	326	89
C	트리스(비스(2-에틸헥실)- 포스페이트	분말	3.5	0	81
D	트리스(비스(2-에틸헥실)- 포스페이트	분말	3.5	342	96
E	트리스(비스(2-에틸헥실)- 포스페이트	겔*	6	0	60
F	트리스(비스(2-에틸헥실)- 포스페이트	겔*	6	266	80
G	트리스(버사테이트)	용액**	12	0	51
H	트리스(버사테이트)	용액**	12	258	76

[0187]

[0188] * 사이클로헥산 중의 0.134mol.L⁻¹의 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트) 겔

[0189] ** 헥산 중의 0.506mol.L⁻¹의 네오디뮴 트리스(버사테이트) 용액

[0190] 상기 표는 실시예 B, D, F 및 H에 기재된 본 발명에 따르는 촉매 시스템이 대조 시험(각각 실시예 A, C, E 및 G)과 비교하여 촉매 활성의 상당한 증가를 야기하고, 이에 따라 중합 성능의 상당한 증가를 초래함을 보여준다.

[0191] 특히, 본 발명에 따르는 첨가제의 사용은, 사용되는 네오디뮴 염의 물리적 형태(실시예 B, D 및 F(분말, 겔)), 네오디뮴에 대한 알킬화제의 비(실시예 B 및 D) 및 네오디뮴 염(네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)

또는 네오디뮴 트리스(버사테이트)의 성질과 무관하게 효과적이다.

[0192] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물(톨루엔)의 양의 효과

실시예	톨루엔/Nd 비	5분 후의 전환률(%)
A	0	60
I	13	69
J	67	75
K	134	87
B	326	89

[0194] 상기 표는 촉매 활성의 증가가 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물의 양에 대해 조절 및 연동(index)될 수 있음을 보여준다.

[0195] 탄화수소계 용액을 네오디뮴 염과 접촉시키는 동안 지방족 용매 메틸사이클로헥산과 화합물 톨루엔 간의 첨가 순서의 효과

실시예	첫번째 첨가*	두번째 첨가**	5분 후의 전환률(%)
L	메틸사이클로헥산	톨루엔	82
M	톨루엔	메틸사이클로헥산	83

[0196] * 이는 네오디뮴 염과 탄화수소계 용액의 제1 성분을 접촉시키는 것에 상응한다.

[0198] ** 이는 네오디뮴 염과 탄화수소계 용액의 제1 성분의 접촉으로부터 유도된 혼합물을 탄화수소계 용액의 제2 성분과 접촉시키는 것에 상응한다.

[0199] 상기 표는 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물이 촉매 시스템의 제조 동안 네오디뮴 염을 용해 또는 분산시키는데 사용되는 탄화수소계 용매의 첨가 전 또는 후에 첨가될 수 있음을 보여준다.

[0200] 화학식 I의 화합물의 성질에 따라 유도되는 효과

실시예	첨가제	첨가제/Nd 비	5분 후의 전환률(%)
A	-	0	60
P	펜틸벤젠	73	70
Q	1,4-디메틸벤젠	282	78

[0202] 상기 표는 본 발명에 따르는 몇 가지 유형의 첨가제가 사용될 수 있음을 보여준다. 촉매 시스템에서의 이러한 첨가제의 존재는 네오디뮴 염을 기본으로 하는 촉매 시스템의 성능의 개선을 초래한다.

[0203] 중합 매질 중의 네오디뮴 농도의 효과

실시예	Nd 농도 (부타디엔 100g당 μmol)	톨루엔/Nd 비	5분 후의 전환률(%)
A	200	0	60
B1	100	326	75
B	200	326	90

[0205] 상기 표는 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물의 사용에 의한 촉매 활성의 개선이 촉매 시스템의 네오디뮴 농도와는 무관하게 가능함을 보여준다.

[0206] 매크로구조 및 마이크로구조의 요약 표

실시예	매크로 구조			마이크로 구조 (%)		
	Mn (g/mol)	Ip	점도	1.2	트랜스-1.4	시스-1.4
A (비교)	105727	1.97	2.12	0.6	1.5	97.9
B (본 발명)	90712	2.17	2.06	0.5	2.6	96.9
E (비교)	97478	2.00	1.96	0.6	2.0	97.4
F (본 발명)	99100	2.14	2.10	0.5	2.8	96.7
G (비교)	83347	2.23	1.85	0.7	1.7	97.6
H (본 발명)	87927	3.33	2.57	0.7	1.7	97.6
I (본 발명)	106627	1.94	nc	0.6	1.6	97.8
J (본 발명)	112822	1.93	nc	0.5	1.6	97.9
K (본 발명)	110783	1.94	nc	0.6	1.7	97.7
P (본 발명)	105013	2.45	2.24	0.6	0.9	98.5
Q (본 발명)	97788	1.97	2.18	0.6	1.4	98.0
C (비교)	133906	2	nc	0.5	<0.8	99.5
D (본 발명)	153856	2.36	nc	0.5	<0.8	99.5

[0207]

[0208] 본 발명에 따르는 화학식 I의 화합물을 촉매 시스템에 첨가하면 상기 시스템의 촉매 활성을 증가시킬 수 있다. 촉매의 입체특이성은 1,4-시스의 함량이 여전히 높기 때문에 손상되지 않는다. 매크로구조는 또한 여전히 유사하며, 가능하게는, 네오디뮴 트리스(비스(2-에틸헥실)포스페이트)의 경우에는 다분산 지수가 약 0.1 내지 0.2 포인트 정도로 약간 증가한다.

[0209] 사용되는 측정방법

[0210] 1. 고유 점도(inherent viscosity)의 측정

[0211] 고유 점도 η_{inh} 는 톨루엔 중에서 0.1g/dL에서 25℃에서 측정하며, 엘라스토머의 매크로구조를 특성확인한다.

[0212] 점도는 다음 식을 통해 계산한다:

[0213]
$$\eta = \frac{1}{C} \times \ln \left(\frac{T_1}{T_2} \right)$$

[0214] 여기서, η 는 고유 점도(dL/g)이고, C는 톨루엔 중의 중합체의 농도(g/dL)이고, T_1 은 중합체 용액의 유동 시간(s)이고, T_2 는 톨루엔의 유동 시간(s)이다.

[0215] 2. SEC에 의한 매크로구조의 특성확인

[0216] a) 측정의 원리:

[0217] 크기 배제 크로마토그래피(SEC)는 다공성 고정상으로 충전된 컬럼 상에서 팽윤된 상태에서 크기에 따라 거대분자를 물리적으로 분리할 수 있게 한다. 거대분자는 유체역학 체적에 의해 분리되며, 체적이 클수록 먼저 용출된다.

[0218] 절대적인 방법은 아니지만, SEC는 중합체의 분자량 분포를 평가할 수 있게 한다. 시판 칼리브레이션 제품으로 시작하여, 각종 수-평균(Mn) 및 중량-평균(Mw) 질량을 구할 수 있고, 다분산 지수를 계산할 수 있다($Ip=Mw/Mn$).

[0219] b) 중합체의 제조:

[0220] 분석 전에 중합체 샘플을 특별히 처리하지는 않는다. 이는 약 1g/L의 농도로 테트라하이드로푸란에 간단히 용해시킨다.

[0221] c) SEC 분석:

[0222] 케이스 c1): 사용되는 장치는 "Waters Alliance" 크로마토그래프이다. 용출 용매는 테트라하이드로푸란이고, 유량은 1ml/분이며, 시스템 온도는 35℃이고, 분석 시간은 90분이다. 브랜드명 "Styragel HT6E"의 두 개의 컬

럼 세트가 사용된다.

- [0223] 중합체 샘플의 용액의 주입 용적은 $100\mu\text{l}$ 이다. 검출기는 "Waters 2140" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 프로세싱하기 위한 소프트웨어는 "Waters Millenium" 시스템이다.
- [0224] 케이스 c2): 사용되는 장치는 "Waters, model 150C" 크로마토그래프이다. 용출 용매는 테트라하이드로푸란이고, 유량은 $0.7\text{ml}/\text{분}$ 이며, 시스템 온도는 35°C 이고, 분석 시간은 90분이다. 브랜드명 "Shodex KS807", "Waters Styragel HMW7" 및 두 개의 "Waters Styragel HMW6E"의 일련의 4개의 컬럼 세트가 사용된다.
- [0225] 중합체 샘플의 용액의 주입 용적은 $100\mu\text{l}$ 이다. 검출기는 "Waters model RI32X" 시차 굴절계이고, 크로마토그래피 데이터를 프로세싱하기 위한 소프트웨어는 "Waters Millenium" 시스템(버전 3.00)이다.
- [0226] 3. 근적외선(NIR)에 의한 마이크로구조(1,4-시스의 함량)의 특성확인
- [0227] "근적외선"(NIR)으로서 공지된 검정 기술을 사용하였다. 이는 마이크로구조가 ^{13}C NMR 기술을 통해 측정된 "대조군" 엘라스토머를 사용하는 간접 방법이다. 엘라스토머 중의 단량체의 분포와 이의 NIR 스펙트럼의 형태 간에 존재하는 정량적 관계(비어-램버트 법칙)가 사용된다. 이러한 기술은 2단계로 수행된다:
- [0228] 1. 칼리브레이션(calibration):
- [0229] "대조군" 엘라스토머의 각각의 스펙트럼을 획득한다. 마이크로구조를 소정의 스펙트럼에 결부시키는 수학적 모델을 확립하며, 이는 스펙트럼 데이터의 요인 분석에 기초한 PLS(partial least squares) 회귀법에 의해 수행한다. 하기의 두 가지 문헌이 이러한 "다변량" 데이터 분석법의 이론 및 실행의 상세한 처리를 제공한다.
- [0230] (1) P. Geladi and B.R. Kowalski, "Partial Least Squares-regression: a tutorial". Analytical Chimica Acta, Vol. 185, 1-17 (1986).
- [0231] (2) M. Tenenhaus, "La regression PLS - Theorie et pratique", Paris, Editions Technip (1998).
- [0232] 2) 측정:
- [0233] 샘플의 스펙트럼을 기록한다. 이어서, 마이크로구조의 계산을 수행한다.