

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C08F 297/00

(45) 공고일자 2000년 10월 16일

(11) 등록번호 10-0270296

(24) 등록일자 2000년 07월 31일

(21) 출원번호	10-1992-0024474	(65) 공개번호	특 1993-0012845
(22) 출원일자	1992년 12월 16일	(43) 공개일자	1993년 07월 21일
(30) 우선권주장	811219 1991년 12월 20일 미국(US)		
(73) 특허권자	셀 인터나초나아레 레사아치 마야츠샤피 비이부이 오노 알버어스 네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30		
(72) 발명자	린다 레이 체임버린 미합중국 텍사스주 77469 리치먼드시 탐슨 크로썹 드라이브 2010 카아마 요린 기블러 미합중국 텍사스주 77079 휴스턴시 사우스체스터 레인 410		
(74) 대리인	차순영, 차윤근		

심사관 : 김장강

(54) 선택적으로 수소화된 공역 디올레핀 중합체의 제조방법

요약

이는, 적당한 용매에서 유기 알칼리 금속중합개시제로 적어도 하나의 컨쥬게이트 디올레핀을 중합하거나 공중합하고, 이로써 리빙 중합체를 생산하고, 수소의 첨가로 중합을 종결하고, 이로써 알칼리 금속 수소화물을 생산하고, 및 탄화수소 리튬 및 알콕시 리튬 화합물의 부재하에 중합체를 적어도 하나의 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물의 존재하에 수소와 접촉시킴으로써 종결된 중합체의 컨쥬게이트 디올레핀 단위내 불포화 이중결합의 선택적인 수소첨가를 실행하는 것으로 구성되는 컨쥬게이트 디올레핀 중합체의 수소첨가를 위한 방법에 있어서의 개선점이다. 개선점은, 수소첨가 하기전에 촉매활성을 증가시키기 위한 약제로, 중합체를 처리하는 것으로 구성된다. 이때, 약제는 중합체내 존재하는 알칼리 금속 수소화물과 반응할 정도로 존재한다.

명세서

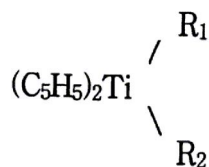
[발명의 명칭]

선택적으로 수소화된 공역 디올레핀 중합체의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 공역 디엔의 선택적으로 수소화된 중합체의 생산을 위한 개선된 방법 및 보다 특히 티타늄 수소화 촉매를 사용하는 상기 방법에 관한 것이다.

미국특허 제5,291,990호는, 먼저 적당한 용매내에서 유기 알칼리 금속 중합 개시제와 상기 단량체를 중합하거나 공중합하고, 이로써 리빙 중합체를 생산하는 것을 포함하는 공역 디올레핀 중합체의 수소화 방법을 서술한다. 리빙 중합체는 수소의 첨가에 의해 종결된다. 최종적으로, 종결된 중합체의 공역 디올레핀 단위내 불포화 이중결합의 선택적 수소화는, 바람직하게 하기 일반식의, 적어도 하나의 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물의 존재하에 수행된다:



여기서, R₁ 및 R₂는 같거나 다르고, 할로겐, C₁-C₆알킬 및 알콕시, C₆-C₈아릴옥시, 아르알킬, 시클로알킬, 실릴 및 카르보닐로 구성되는 군으로부터 선택된다. 수소화 단계는 탄화수소 리튬 및 알콕시 리튬 화합물의 부재하에 수행된다.

상기 방법은, 대부분 중합체의 수소화 공정에 상당히 유리한 반면, 약간의 불이익을 가지는 것으로 알려졌다. 분자량(겔 투과 크로마토그래피에 의해 결정된 실제 피이크 분자량)이 100,000이하인 저분자량 중합체의 경우 및/또는 용액내 중합체의 농도가 높은 경우, 상기 방법은, 과량의 알칼리 금속 및 특히 리튬 수소화물(LiH)이 수소화 촉매의 궁극적 탈안정화를 일으키므로써, 성공적인 수소화에 유해한 것으로 보이는 과량의 리튬 수소화물을 생산할 수 있다는 것이 알려졌다. 이 문제는 소량의 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물이 사용될 때 가장 분명하다. 중합체가 표준농도보다 높게(즉, 15-35% 이상) 용액내

에 존재하는, 보다 높은 분자량 중합체가 수소화될 때 이 문제가 또한 일어날 수 있다.

본 발명은 상기 서술된 방법에 대한 개선점이다. 알칼리 금속 수소화물, 일반적으로 LiH를 함유하는 중합체 용액이 시약과 반응한다. 일반적으로, 단지 소량의 시약만이 수소화 촉매 활성을 증가시키는데 필요하다. 과량의 수소화물이 시약과 반응하는 것이 절대적으로 필요한 것으로 밝혀졌다. 너무 많은 수소화물이 반응하면, 촉매 시스템은 중합체를 수소첨가하는데 효과적이지 않을 것으로 보인다. 수소화물:Ti의 몰비는 6:1이하로 감소하지 않아야 하는 것으로 밝혀졌다.

잘 알려진 바와 같이, 에틸렌성 불포화 또는 방향족 및 에틸렌성 불포화 모두를 함유하는 중합체는 하나 이상의 폴리올레핀, 특히 디올레핀을 그 자체로, 또는 하나 이상의 알케닐 방향족 탄화수소 단량체와 공중합함으로써 제조할 수 있다. 물론, 공중합체는 선형, 별 모양 또는 방사형 뿐만 아니라 랜덤, 테이퍼드, 블록 또는 이들의 조합일 수 있다.

잘 알려진 바와 같이, 에틸렌성 불포화 또는 방향족 및 에틸렌성 불포화 모두를 함유하는 중합체는 음이온성 개시제 또는 중합 촉매를 사용하여 제조할 수 있다. 상기 중합체는 과상(bulk), 용액 또는 유탁액 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 임의 경우에, 적어도 에틸렌성 불포화를 함유하는 중합체는, 일반적으로 부스르기, 분말, 펠릿 등과 같은 고체로서 회수될 것이다. 에틸렌성 불포화를 함유하는 중합체 및 방향족 및 에틸렌성 불포화 모두를 함유하는 중합체는, 물론 여러 공급자로부터 구입 가능하다.

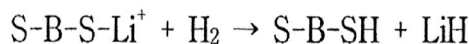
일반적으로, 용액 음이온성 기술이 사용될 때, 공역 디올레핀 중합체 및 공역 디올레핀 및 알케닐 방향족 탄화수소의 공중합체는 동시에 또는 연속적으로, 중합될 단량체 또는 단량체들을 1A족 금속, 그들의 알킬, 아미드, 실라놀레이트, 나프탈리드, 비페닐 및 안트라세닐 유도체와 같은 음이온성 중합 개시제와 접촉시켜 제조된다. -150℃ 내지 300℃ 범위 내의 온도에서, 바람직하게는 0℃ 내지 100℃ 범위 내의 온도에서, 적당한 용매내에서 유기 알칼리 금속(리튬, 나트륨 또는 칼륨과 같은) 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 특히 효과적인 음이온성 중합 개시제는 하기 일반식을 가지는 유기 리튬 화합물이다:

$$RLin$$

여기서, R은 1-20개의 탄소 원자를 가지는 지방족, 시클로지방족, 방향족 또는 알킬-치환 방향족 탄화수소 라디칼이고; n은 1-4의 정수이다.

음이온성으로 중합될 수 있는 공역 디올레핀은 1,3-부타디엔, 이소프렌, 피페릴렌, 메틸펜타디엔, 페닐 부타디엔, 3,4-디메틸-1,3-헥사디엔, 4,5-디메틸-1,3-옥타디엔 등과 같은 4-12개의 탄소 원자를 함유하는 상기 공역 디올레핀을 포함한다. 4-8개의 탄소 원자를 함유하는 공역 디올레핀이 상기 중합체에서 사용하기에 바람직하다. 공중합될 수 있는 알케닐 방향족 탄화수소는 스티렌, 다양한 알킬-치환 스티렌, 알콕시-치환 스티렌, 2-비닐 피리딘, 4-비닐 피리딘, 비닐 나프탈렌, 알킬-치환 비닐 나프탈렌 등과 같은 비닐 아릴 화합물을 포함한다.

본 발명의 방법에 따라 사용될 수 있는 중합체는 앞서 언급된 미합중국 특허 제5,291,990호에서 서술된 것 모두를 포함한다. 이들 모두의 생산에서, 통상적으로 사용되는 알코올 정지제 대신 수소 기체를 사용하여 중합을 종결시킨다. 리빙 중합체, 또는 보다 정확하게, 중합체 쇄의 리빙 말단은 거기에 수소를 첨가함으로써 종결된다. 모범적인 목적을 위해, 스티렌-부타디엔-스티렌(S-B-S) 블록 공중합체를 사용하여 이론적 종결 반응을 나타낸다:



위에서 보인 바와 같이, 리튬 수소화물이 종결 공정중에 형성된다는 이론이 세워졌다. 상기 LiH는 반응적인 중합 개시제가 아닌 것으로 밝혀졌다. 그것은 중합에 불활성이고, 따라서 알코올의 경우 가능한 것과 같은, 다음 중합 배치에 있어서의 분자량 조절을 방해하지 않는다.

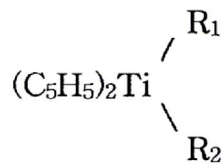
중합 반응의 말기에는, 대체로 기체를 중합 용액과 접촉시키고 격렬하게 혼합하는 것이 좋다. 이러한 접촉 및 격렬한 혼합은 중합체 용액을 함유하는 혼합 용기내에 스파저(sparger)를 통해 수소 기체를 첨가함으로써 실행될 수 있다. 반응이 일어나기에 충분한 접촉시간을 허용하는 접촉시간은 적어도 10초, 및 바람직하게는 20분이여야 한다. 이는 기체 접촉 장치의 효능, 기체 용해도, 용액 점도 및 온도에 의존한다. 대안적으로, 정적(statically) 혼합 플러그 흐름 반응기로 보내기에 앞서 수소를 용액내로 펌프시키는 연속 시스템이 사용될 수 있다. 또한 수소는 적당한 용액내에 용해되어 종결될 중합 용액에 첨가될 수 있다. 또다른 방법은 수소를 흡수 베드로 흡수시키고 나서, 중합체 용액을 흡수 베드를 통해 흐르게 하는 것이다. 수소 접촉은 또한 분해시 수소를 발생하는 물질, 즉 디이미드를 첨가하여 수행될 수 있다.

앞서 서술된 바와 같이, 본 공정의 수소화 단계는 상기에서 나타난 식의 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물의 존재하에 수행된다. 수소화 단계는 탄화수소 리튬 및 알콕시 리튬 화합물의 부재하에 수행된다. 사용될 수 있는 특정 비스(시클로펜타디에닐)화합물은 미합중국 특허 제5,291,990호에 기술되어 있다.

본 공정은 알케닐 방향족 탄화수소 중합체 블록은 전혀 수소화하지 않고, 공역 디올레핀 중합체 블록을 선택적으로 수소화 할 것이다. 50%이상의 수소화 백분율은 쉽게 얻어지나, 종종 소망되는 바와 같은 95% 이상의 수소화 백분율을 얻기 위해서는, 많은 중합체의 경우 알칼리 금속 수소화물(예컨대, 리튬 수소화물)대 티타늄의 비가 적어도 6:1이어야 하고, 30:1까지일 수 있다는 것이 밝혀졌다. 두 금속 사이의 빠른 충분한 상호 작용을 보증하기 위해 충분한 알칼리 금속 수소화물이 존재해야 한다. 그러나, 알칼리 금속 수소화물 및 특히 리튬 수소화물의 양은 중합을 위해 요구되는 개시제의 양에 의해 고정되기 때문에 종결 단계중에 생성된 너무 많은 금속 수소화물이 종종 존재하므로, 촉매 활성을 높이기 위해서는 또 다른 시약을 첨가하여 알칼리 금속 수소화물과 반응시키는 것이 유리하다.

따라서, 본 발명은 하기 (a)-(c)로 구성되는 선택적으로 수소화된 공역 디올레핀 중합체의 제조방법에 있어서, 하기의 개선점을 포함하는 것에 관한 것이다:

- (a) 적당한 용매내에서 유기-알칼리 금속 중합 개시제와 하나 이상의 공역 디올레핀을 중합하거나 공중합하여 리빙 중합체를 생산하는 단계;
- (b) 수소화 이전에 H_2 를 첨가하여 중합을 종결하고 알칼리 금속 수소화물을 생성시키는 단계; 및
- (c) 탄화수소 리튬 및 알콕시 리튬 화합물의 부재하에, 적어도 하나의 하기 일반식의 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물의 존재하에 중합체를 수소와 접촉시키므로써 상기 종결된 중합체의 공역 디올레핀 단위내에 불포화 이중 결합을 선택적으로 수소화하는 단계:



{상기 식에서, R_1 및 R_2 는 같거나 다르고, 할로겐기, C_1 - C_8 알킬 및 알콕시기, C_6 - C_8 아릴옥시기, 아르알킬, 시클로알킬기, 실릴기 및 카르보닐기로 구성되는 군으로 부터 선택된다}; 이때 본 발명의 개선점은 종결된 중합체 용액을 시약으로 처리하므로써, 종결된 중합체내 티타늄에 대한 알칼리 금속 수소화물의 비율 6:1까지 감소시키는 양으로 알칼리 금속 수소화물의 본래 형성된 양을 감소시키는 것을 포함한다. 중합 개시제는 바람직하게 유기 리튬 화합물 및 보다 바람직하게 sec-부틸리튬이다.

일반적으로, 100,000(및 중합체 용액의 고체 함량이 높다면 가능하게 더 높은) 이하의 분자량을 가진 중합체는 종결 후 존재하는 과량의 알칼리 금속(리튬) 수소화물을 매우 잘 가질 수 있다. 알칼리 금속(리튬) 수소화물 : 티타늄의 비가 이 공정에서 중요한 것으로 밝혀졌기 때문에, 첨가되는 티타늄의 양은 중합체 분자량 및 용액내 중합체의 농도뿐만 아니라 과량의 알칼리 금속(리튬) 수소화물의 양을 결정한다. 비는 6:1만큼일 수 있다.

연구 및 실험의 결과로서, 바람직하게 용액내 종결된 중합체는 최적의 수소화 수율에 도달하기 위해 하기 시약중 하나로 처리될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 상기 시약은 X가 할로겐이고 x가 0-3인 R_xSiX_{4-x} , 예컨대 사염화규소, 디플루오로디페닐실란, 디메틸-디클로로 실란, 및 육염화규소; 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 2-에틸-1-헥사놀; 카르복실산, 예컨대 2-에틸-1-헥사논산; 페놀, 예컨대 4-메틸-페놀; 물; 및 할로겐 함유 탄화수소, 예컨대 디브로모에탄 또는 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 일반적으로, 중합체 용액내 리튬 수소화물과 반응하여 효과적으로 촉매활성을 높이고 수소화 전환을 증가시키기 위해서는 단지 소량의 시약이 필요하다. 이러한 반응들은 빠르며, 이는 공정 순환시간에서의 임의의 지연을 제거하는 것을 돕는다.

중합체 용액은 적어도 어느 정도의 시약, 그러나 많아야 6:1의 알칼리 금속(리튬) 수소화물 대 티타늄의 비를 성취할 양으로 처리되어야 한다. 보다 많은 시약이 사용되어 알칼리 금속(리튬) 수소화물 대 티타늄의 비가 6:1의 값 아래로 낮춰진다면, 수소화 전환은 낮아진다. 일반적으로, 이것은 중합체 용액내 티타늄에 대한 시약의 몰비가 약 2:1이상은 아니어야 함을 의미하는데, 그것은 아마도 시약 분자상의 이용 가능한 반응 부위의 당량에 훨씬 덜 의존적일 수 있다는 것을 의미한다. 예컨대, 사염화규소는 할로겐 원자가 제거되어 수소에 의해 치환될 수 있는 반응 부위를 4개 가지는 것으로 보이는 반면, 디브로모에탄은 두개의 반응 부위를 가지는 것으로 보인다. 사용되는 시약에 따라, 반응 부위 모두가 사염화규소의 경우에서와 같이 입체적으로 이용 가능하거나 반응적이지는 않을 수 있다. 중합체의 분자량이 증가함에 따라 본 발명의 이점을 성취하는데 더 적은 시약이 필요할 것이고, 분자량이 작아짐에 따라 더 많은 시약이 필요할 것이다. 그 이유는, 중합체의 분자량이 증가함에 따라 중합체 중량 당 더 적은 양의 리튬 개시제가 요구된다는 점에 있다. 이것은 중합의 수소 종결 후 분자량당 더 적은 리튬 수소화물을 결과시킨다.

예컨대, 수소 종결을 사용하여 제조된 분자량 50,000의 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(용액내 20중량% 중합체)에서 리튬 수소화물의 양은 용액 기준으로 33ppm인 것으로 측정되었다. 사염화규소가 선택된 시약이고, 그것은 용액 기준으로 100ppm과 같은 양으로 사용했다. LiH:Ti의 몰비는 11:1이었고, $SiCl_4$:Ti의 몰비는 2.0:1이었다. 사염화규소를 사용한 수소화는, 사염화규소 없이 92%의 전환과 비교하여, 올레핀성 이중 결합의 96%의 전환으로 증가시켰다.

일반적으로, 수소화는 0-120°C, 바람직하게 60-90°C 범위내의 온도에서, 및 1bar(1psig)내지 84bar(1200psig), 바람직하게 8bar(100psig)내지 15bar(200psig) 범위내의 수소 분압하에서, 적당한 용매내에서 수행된다. 중합체 100g당 0.01mM내지 중합체 100g당 200mM 범위내의 촉매 농도, 바람직하게 중합체 100g당 0.04-1mM의 촉매가 일반적으로 사용되고, 수소화 조건에서의 접촉은 일반적으로 15분내지 1140분, 및 바람직하게 30분내지 360분 범위내의 시간기간동안 계속된다. 수소화를 위한 적당한 용매는, 다른 것들 중에서, n-헵탄, n-펜탄, 테트라히드로푸란, 시클로헥산, 시클로펜탄, 톨루엔, 헥산 및 벤젠을 포함한다. 수소화 후 중합체 용액내에 존재하는 소량의 수소화 촉매로 인하여 중합체로부터 수소화 촉매 및 촉매 잔여물을 분리할 필요는 없다. 그러나, 분리가 필요하다면, 그것은 선행 기술에서 잘 알려진 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 수소화는 배치공정, 연속공정, 및 반연속 공정과 같은 다른 방식으로 수행할 수 있다.

본 발명의 수소화 단계는, 비스(시클로펜타디에닐) 티타늄 디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디브로마이드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디아이오다이드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디플루오라이드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디카르보닐, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디메틸, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디에틸, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디부틸, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 비스(트리메틸실릴메틸), 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디벤질, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디헥실, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디메톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디에톡시드, 비스(시클로펜타

디에닐)티타늄 디부톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디펜톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디네오펜톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디페녹시드 및 이들의 모든 혼합물 및 보다 바람직하게 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드로 구성되는 군으로 부터 선택되는 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물의 존재하에 수행된다.

[실시예]

분자량 50,000(GPC에 의해 측정된 전체 피이크 분자량)의 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌(S-B-S-Li⁺) 블록 공중합체 272kg(600 lb.) 배치를 661리터(150갤론) 가압 반응기내에서 개시제로서 sec-부틸리튬을 사용하여 음이온성 중합에 의해 제조했다. 시클로헥산 및 디에닐 에테르의 혼합물에서 중합이 일어난다. 결과된 중합체 용액은 20중량%의 중합체를 함유했다. 중합 반응의 말기에 반응기 온도는 약 60℃였다. 반응기를 약 20분동안 수소로 스파지시켜 중합을 종결시켰다.

표 1에서 서술한 바와 같은 다양한 양의 시약을 수소화 및 티타늄 촉매 첨가전에 중합체 용액에 첨가했다. 실험적 수소화의 실행은 중합체 20중량%의 용액 1560g을 4리터 반응기에 옮기는 압력으로 구성되었다. 이 용액은 용액 기준으로 6.5mM의 LiH 또는 33ppm의 LiH를 함유했다. 활성을 촉진시키는 시약을 하기 표에 나타난 바와 같은 양으로 중합체 용액에 첨가했다. 반응기의 온도를 75℃로 유지했다. 이 온도에서, 촉매 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드(Cp₂TiCl₂) 0.125g 또는 0.5mM을 톨루엔 또는 시클로헥산 슬러리로서 반응기에 첨가했다. 시약을 첨가하지 않는다면 LiH:Ti의 몰비는 13:1일 것이다. 촉매의 첨가후에 반응기를 수소 기체로 140psig까지 가압했다. 반응을 3시간동안 실행하여 그 시간 동안에 표본을 반응기로부터 끌어내고, 양성자 NMR로 분석하여 올레핀의 최종% 전환을 측정했다. 분자 구조에 임의의 변화가 있으면, 최종 표본에 대하여 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 행하여 측정했다.

[표 1]

시약	용액 기준 양 ppm	시약:Ti 몰비	LiH:Ti 몰비	3 시간에서의 전환 (%)
대조군-시약 없음	0	0	13	92
디브로모에탄	64	1.1	12	95
디브로모에탄	244	4.0	5	12
사염화규소	100	2.0	11	96
디플루오로디페닐실란	122	1.7	11	99
2-에틸-1-헥사놀	50	1.2	11	96
2-에틸-1-헥사논산	10	0.2	13	97
메탄올	3	0.3	13	97
물	50	9	4	91

상기 표에 나타난 결과는, 시약을 첨가하지 않은 대조군 실험과 비교할 때, 본 발명의 시약으로 중합체 용액을 처리함으로써 올레핀성 이중 결합의 전환을 증가시킨다는 것을 가리킨다. 우리는, 244ppm의 디브로모에탄으로 수행된 실험이, 리튬 수소화물의 양이 너무 많이 감소되어 근본적으로 이 촉매 시스템을 사용한 효과적인 수소화를 위해 작동 가능한 범위 밖으로 상기 양이 낮아졌거나, 또는 시약:Ti의 몰비가 너무 높았기 때문에 열등한 결과를 얻었다고 생각한다. 물은 LiH:Ti의 비를 6:1이하로 감소시켰고, 따라서 %전환에 불리하게 작용했다. 그것은 사용된 물의 양이 너무 많이 높았기 때문인 것으로 믿어진다. 보다 낮은 양은 개선된 전환을 낳을 것이다.

(57) 청구의 범위

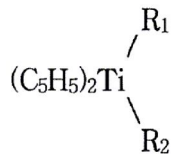
청구항 1

(a) 적절한 용매내에서 유기 알칼리 금속 중합 개시제로 하나이상의 공역 디올레핀을 중합하거나 공중합시켜 리빙 중합체를 생산하는 단계와,

(b) 수소화 단계 이전에 H₂를 첨가함으로써 중합을 종결시키고 알칼리 금속 수소화물을 생성시키는 단계, 및

(c) 탄화수소 리튬 및 알콕시 리튬 화합물의 부재하에, 상기 종결된 중합체를 하나 이상의 하기 일반식의 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물의 존재하에 수소와 접촉시키므로써, 상기 중합체의 공역 디올

레핀 단위내의 불포화 이중 결합을 선택적으로 수소화하는 단계:



{여기서, R_1 및 R_2 는 같거나 다르고, 할로겐기, C_1 - C_8 알킬 및 알콕시기, C_6 - C_8 아릴옥시기, 아르알킬, 시클로알킬기, 실릴기 및 카르보닐기로 구성되는 군으로부터 선택된다}를 포함하여 구성되는 선택적으로 수소화된 공역 디올레핀 중합체를 제조하는 방법에 있어서, 상기 종결된 중합체 용액을 $\text{R}_x\text{SiX}_{4-x}$ (X는 할로겐이고 x는 0내지 3임), 옥염화규소, 알콜, 페놀, 카르복실산, 물 및 할로겐-함유 탄화수소로 구성되는 군으로부터 선택되는 시약으로 처리함으로써, 종결된 중합체내에서 티타늄에 대한 알칼리 금속 수소화물의 비율 6:1까지 감소시킬 양으로 알칼리 금속 수소화물의 본래 형성된 양을 감소시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 티타늄에 대한 시약의 몰비가 2:1을 넘지 않도록 하는 범위내에서 시약을 첨가하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 중합체가 100,000이하의 분자량을 가지는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 시약을 사염화규소, 디플루오로디페닐 실란, 디메틸 디클로로실란, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 2-에틸-1-헥사놀, 2-에틸-1-헥사논산, 4-메틸 페놀, 디브로모에탄 및 물로 구성되는 군으로부터 선택하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 수소화는 0℃ 내지 120℃의 온도 및 1bar 내지 84bar의 압력에서 수행되고, 촉매 농도는 중합체 100g당 티타늄 0.01mM 내지 20mM이며, 접촉은 15분 내지 1440분 범위내의 시간기간동안 일어나는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 알칼리 금속 개시제가 유기 리튬 화합물인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 유기 리튬 화합물이 sec-부틸리튬인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 티타늄 화합물이 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디브로마이드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디아이오다이드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디플루오라이드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디카르보닐, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디메틸, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디에틸, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디부틸, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 비스(트리메틸실릴메틸), 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디벤질, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디헥실, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디메톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디에톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디부톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디펜톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디네오펜톡시드, 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디페녹시드 및 이들의 모든 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 티타늄 화합물이 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디클로라이드인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항중 어느 한 항에 있어서, 공중합체가 하나 이상의 공역 디엔 중합체 블록 및 하나 이상의 스티렌 또는 스티렌 유도체 블록을 가지는 블록 공중합체인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제9항중 어느 한 항에 있어서, 공역 디엔 단위내에 95% 이상의 불포화 결합이 수소화되는 방법.