



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월15일

(11) 등록번호 10-1706925

(24) 등록일자 2017년02월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 4/54 (2006.01) C08F 136/06 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01) C08F 36/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7031572

(22) 출원일자(국제) 2010년06월01일

심사청구일자 2015년05월29일

(85) 번역문제출일자 2011년12월29일

(65) 공개번호 10-2012-0031186

(43) 공개일자 2012년03월30일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/003306

(87) 국제공개번호 WO 2010/139449

국제공개일자 2010년12월09일

(30) 우선권주장

0902650 2009년06월02일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP08277306 A*

JP2005506404 A

WO2004074333 A2

JP05255422 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

미쉐린 러쉐르슈 에 폐크니크 에스.에이.

스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브
하일로 10

꽁빠니 제네날 드 에파블리세망 미쉘린

프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12

(뒷면에 계속)

(72) 발명자

코르티알 기욤

프랑스 63000 클레몽-페랑 뤼 리슈팡 26

르 플로슈 파스칼

사망

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김은희

(54) 발명의 명칭 공액 디엔 중합용 촉매계, 중합방법 및 수득된 관능성 중합체

(57) 요약

본 발명은 중합용 신규한 촉매계, 구체적으로는 쇄 말단에서 극성 관능기를 갖는 공액 디엔 중합체를 제조하기 위한 신규한 촉매계에 관한 것이다. 상기 촉매계는 회토류 금속의 금속 염 및 알킬화제로서의 유기금속 화합물(이는 상기 공액 디엔 중합 단계 동안 디엔 탄성중합체에 극성 관능기를 전달할 수 있는 주기율표의 제2족 또는 제13족로부터의 금속을 기본으로 한다)로 구성된다. 상기 신규한 촉매계는 쇄 말단에서 관능성 디엔 탄성중합체를 합성하는데 필요한 단계를 감소시키면서 유리하게는 100%에 근사하거나 100%인 최적의 관능화를 보장한다.

(73) 특허권자

에꼴레 폴리테크닉

프랑스 91120 팔레조 루트 드 사크레이

상뜨르 나시오날 드 라 리쉐르쉐 샹띠피끄

프랑스, 75794 파리 세텍스 16, 뤼 미셀-앙즈 3

(72) 발명자

에르바고 프랑소와

프랑스 91400 오르세 아브뉘 데 블뢰에 40

르 플로슈 엘렌

프랑스 91400 오르세 아브뉘 데 블뢰에 40

르 플로슈 클레망스

프랑스 91400 오르세 아브뉘 데 블뢰에 40

르 플로슈 폴

프랑스 91400 오르세 아브뉘 데 블뢰에 40

니에프 프랑수아

프랑스 92160 안토니 슈맹 뒤 풍 외 아네스 6

쥘리에 줄리앵

프랑스 63100 클레몽-페랑 뤼 드 블랑자 40

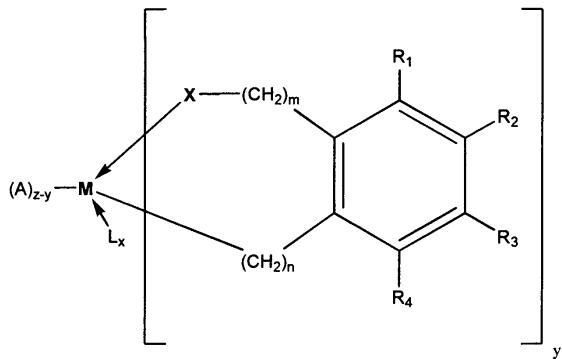
명세서

청구범위

청구항 1

- 하나 이상의 희토류 금속염 및
 - 주기율표의 제2족(column) 또는 제13족에 속하는 금속을 기본으로 하는, 화학식 I의 화합물에 상응하는 하나 이상의 유기금속 화합물
- 을 기본으로 하는 중합용 촉매계.

화학식 I



위의 화학식 I에서,

M은 주기율표의 제2족 또는 제13족에 속하는 금속이고;

R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일하거나 상이하며, 이들은 수소 원자이거나 선형 또는 분지형 알킬이거나, 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 치환기이고, 이들은 임의로 함께 결합하여, 5개 또는 6개의 원자들로 구성된 하나 이상의 환을 형성하거나, 또는 하나 이상의 방향족 환을 형성하고;

A는 C, H 또는 Si 원자를 기본으로 하는 알킬 라디칼이고;

X는 헤테로원자에 의해 화학식 I에서의 (CH₂)_m에 결합된 화학적 관능기이고;

L은 루이스 염기이고;

x는 0, 1, 2, 3 또는 4인 정수이고;

n 및 m은 서로 독립적으로, 각각 0 이상의 정수이되, n 및 m이 동시에 0은 아니고;

z는 M이 주기율표의 제2족에 속하는 경우 2이고, M이 주기율표의 제13족에 속하는 경우 3이며;

y는 1 내지 z의 범위의 0이 아닌 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 I에서, X가 -OR 및 -NRR'로부터 선택된 그룹이고, 여기서, R 및 R'는 서로 동일하거나 상이한 선형 또는 분지형 알킬이거나, 치환되거나 치환되지 않은 아릴 치환기임을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 I에서, y가 2 또는 3임을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기금속 화합물이, M이 마그네슘인 화학식 I의 화합물로부터 선택됨을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 유기금속 화합물이, M이 알루미늄인 화학식 I의 화합물로부터 선택됨을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 화학식 I에서, L이 피리딘 또는 테트라하이드로프란(THF)임을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 희토류 금속염이 화학식 $Ln(A')_3(B)_n$ 에 상응하며, 여기서

- Ln 은 란탄족, 이트륨 및 스칸듐으로부터 선택되고,
 - A' 는 할라이드, 카복실레이트, 오가노포스페이트, 알콜레이트, 아미드, 알킬 및 보로하이드레이트로부터 선택되고,
 - B 는 희토류 금속에 착화된 용매 분자이고,
 - n 은 0 내지 4의 정수임
- 을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 알킬알루미늄 및 알킬알루미늄 할라이드로부터 선택된 하나 이상의 제제를 포함함을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 예비형성용 공액 디엔을 포함함을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 희토류 금속에 대한 상기 화학식 I의 유기금속 화합물의 몰비가 1.5 내지 20 범위의 값을 가짐을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 희토류 금속에 대한 상기 알킬알루미늄의 몰 비가 2 내지 3 범위의 값을 가짐을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 희토류 금속에 대한 상기 예비형성용 공액 디엔의 몰 비가 10 내지 70 범위의 값을 가짐을 특징으로 하는, 촉매계.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 정의된 중합용 촉매계의 제조방법으로서, 상기 촉매계가 불활성 탄화수소계 용매 중에서 상기 희토류 금속염 및 상기 화학식 I의 유기금속 화합물을 직접 예비혼합시킴으로써 수득됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 정의된 중합용 촉매계의 제조방법으로서, 상기 촉매계가 불활성 탄화수소계 용매 중에서 상기 희토류 금속염 및 상기 화학식 I의 유기금속 화합물을 동일계에서 반응시킴으로써 수득됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

제9항에 정의된 중합용 촉매계의 제조방법으로서, 상기 촉매계가 불활성 탄화수소계 용매 중에서 상기 희토류 금속염 및 상기 화학식 I의 유기금속 화합물을 예비형성용 공액 디엔의 존재하에 예비형성시킴으로써 수득됨을 특징으로 하는, 방법.

청구항 16

촉매계를 종합될 하나 이상의 공액 디엔 단량체와 연속식 또는 뱃치식 반응시킴을 포함하는, 쇄 말단 관능화 디엔 탄성중합체의 제조방법으로서, 상기 촉매계가 제1항 또는 제2항에서 정의한 바와 같음을 특징으로 하는, 쇄 말단 관능화 디엔 탄성중합체의 제조방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

발명의 내용

[0001]

본 발명은 희토류를 기본으로 하는 신규한 촉매계, 상기 촉매계의 제조방법, 상기 촉매계를 사용하는 것으로 이루어진 관능화 공액 디엔 중합체의 제조방법, 및 이러한 중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 희토류를 기본으로 하는 촉매계에서 조촉매로서 사용되는 주기율표의 제2족(column)에 속하는 2가 금속을 기본으로 하는 신규한 유기금속 화합물을, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

연료 절감 및 환경 보호 요구가 우선 사항이 되므로, 타이어 구성물, 예를 들면, 언더레이어(under layer), 사이드월(sidewall) 또는 트레드(tread)로 혼입되는 다양한 반가공 제품의 제조에서 사용할 수 있는 고무 조성물 형태로 사용할 수 있도록 하고 구름 저항(rolling resistance)이 크게 감소된 타이어를 수득하도록 하기 위해 기계적 특성이 우수하고 이력(hysteresis)이 가능한 한 낮은 혼합물을 제조하는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 달성하기 위해, 탄성중합체 내로 상기 고무 조성물에서 사용되는 충전재(충전재들)에 대한 상호작용 기능을 도입하도록 관능화제, 커플링제 또는 별형(star)-분지화제에 의해 중합 말기에 디엔 중합체 및 공중합체의 구조를 개질시키는 것이 제안되어 왔다.

[0003]

이들 해법들 중의 압도적인 다수가 기본 블랙에 대해 활성인 관능화 중합체의 사용에 우선적으로 집중하였는데, 이는 상기와 같이 개질된 중합체와 기본 블랙 사이의 우수한 상호작용을 수득하기 위함이다.

[0004]

보다 최근에, 실리카에 대해 활성인 개질된 탄성중합체가 상기한 바와 같이 개질된 중합체와 실리카 사이의 우수한 상호작용을 수득할 목적으로 개발되었다.

[0005]

디엔 탄성중합체가, 특히 본 출원인에 의한 특허 문헌인 EP 1 355 960 A1 또는 EP 1 509 557 B1에 기술된 바와 같이, 희토류를 기본으로 하는 촉매계의 존재하에 단량체들의 중합체 의해 수득되는 경우, 관능화 디엔 탄성중합체에 예상되는 용도에 적합한 관능기를 갖는 제제를 사용한 관능화를 예상할 수 있다.

[0006]

이러한 관능화 단계에 사용될 수 있는 관능화제로서, 알칼리 금속의 유기 화합물을 기본으로 하는 촉매의 존재

하에 음이온성 중합으로부터 생성된 디엔 탄성중합체를 관능화하기 위해 선행 기술에서 사용된 것들을 예상할 수 있다.

[0007] 카본 블랙과의 상호작용에 관한 상기 선행 기술을 설명함으로써, 예를 들면, 특히 문헌인 US-B-4,550,142에 기술된 바와 같은 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 또는 주석의 할로겐화 유도체와 같은 제제에 의한 디엔 탄성 중합체의 쇄-말단 개질, 또는 카본 블랙에 대해 활성인 관능기들의 중합체 쇄에 따른 그래프팅을 언급할 수 있다.

[0008] 실리카와의 상호작용에 관한 상기 선행 기술을 설명함으로써, 예를 들면, 하나 이상의 비가수분해된 알콕시 잔사를 갖는 알콕시실란에 의해 관능화된 디엔 중합체를 포함하는 고무 조성물을 기술하는 US-A-5,066,721을 언급 할 수 있다. 본 출원인 명의의 특히 문헌 EP 0 692 492 A1 및 EP 0 692 493 A1에서, 에폭시화 알콕시실란과 같은 관능화제를 사용하여 디엔 탄성중합체를 알콕시실란 그룹에 의해 관능화하는 방법이 기술되어 있다. 문헌 EP 0 778 311 A1은 쇄 말단에 실란을 관능기를 함유하는 디엔 중합체, 또는 중합 말기에 사이클릭 폴리실록산과 리빙 중합체와의 반응에 의해 수득되는 실란을 말단을 갖는 폴리실록산 블록을 기술한다.

[0009] 희토류를 기본으로 하는 촉매계를 사용하여 관능화 중합체를 합성하는 방법은 사용된 관능화제의 선택에 따라, 변화된 구조의 쇄 말단에 화학적 관능기를 갖는 디엔 탄성중합체를 생성시키는 이점을 갖는다.

[0010] 그러나, 한 가지 단점은 상기 합성법이 여러 단계를 포함한다는 것인데, 이는, 예를 들면, 보다 다수의 반응기들의 사용과 이에 따른 복잡한 설비와 관련되어 상기 중합체를 대규모로 제조하는 동안 보다 높은 비용이 소요 되게 할 수 있다.

[0011] 또 다른 단점은 상기 관능화제의 순도 조절인데, 이는, 경우에 따라, 성장하는 중합체 쇄 말단의 탈활성화 또는 종결 반응을 일으켜 비관능화 탄성중합체 쇄의 비율을 더 높이거나 낮추는 원인이 될 수 있다.

[0012] 본 발명은 제한된 수의 반응 단계를 사용함으로써, 그리고 관능화 쇄의 최적 비율을 생성시킴으로써 상기 단점을 극복할 것을 제안한다.

[0013] 본 발명자들은 연구하는 동안 주기율표의 제2족에 속하는 2가 금속 또는 주기율표의 제13족에 속하는 3가 금속을 기본으로 하는 유기금속 화합물을 조촉매로서 포함하는, 희토류 금속염을 기본으로 하는 신규한 촉매계를 발견하였으며, 이는 쇄-말단 관능화 디엔 탄성중합체를 합성하기 위한 단계들의 수를 제한할 수 있으면서 최적의 관능화, 즉 100%이거나 이에 근사한 관능화를 보장할 수 있다.

[0014] 중합시키기 위한, 보다 특히 관능화 디엔 탄성중합체를 제조하기 위한 촉매계의 사용은 관능화제와 반응하는 후속 단계를 배제할 수 있다. 이와 같이 수득한 관능화 디엔 탄성중합체는 100%에 이르는 고도의 관능화도를 가지며, 강화용 충전제를 포함하여 타이어용으로 사용하고자 하는 고무 조성물에서 유리하게 사용될 수 있다.

[0015] 그러므로, 본 발명의 제1 주제는 희토류 금속염 및 주기율표의 제2족 또는 제13족에 속하는 금속을 기본으로 하는 유기금속 화합물을 기본으로 하는 촉매계이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 주제는 희토류 금속 염을 기본으로 하는 상기 촉매계의 제조방법이다.

[0017] 본 발명의 주제는 또한 희토류 금속 염을 기본으로 하는 상기 촉매계의 존재하에 하나 이상의 공액 디엔 단량체의 중합에 의해 관능화 디엔 탄성중합체를 제조하는 방법이다.

[0018] 본 발명의 또 다른 주제는 희토류 금속 염을 기본으로 하는 촉매계의 존재하에 하나 이상의 공액 디엔 단량체의 중합에 의해 수득할 수 있는 관능화 디엔 탄성중합체이다.

[0019] 본 발명의 주제는 또한 희토류 금속 염을 기본으로 하는 상기 촉매계에서 조촉매로서 사용될 수 있는 신규한 화합물 부류이다.

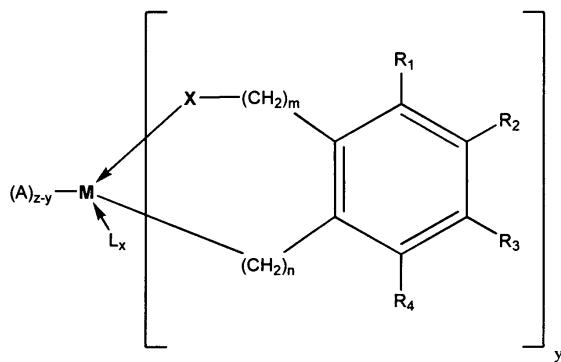
[0020] 본 발명의 주제는 또한 이들 신규한 화합물의 제조방법이다.

[0021] 물론, 상기 촉매계의 구성분을 한정하는데 사용되는 표현 "~을 기본으로 하는"은 이들 성분들의 혼합물 및/또는 이들 성분들 사이의 반응 생성물을 의미하는 것으로 이해된다. 더욱이, "a 및 b 사이의"라는 표현에 의해 나타낸 값들의 임의 범위는 a보다 크고 b보다 작은 범위의 값들(즉, 한계값인 a 및 b는 배제됨)을 나타내는 반면, "a 내지 b"라는 표현으로 나타낸 값들의 임의 범위는 a로부터 b까지의 값들(즉, 한계치 a 및 b 포함)을 의미한다. 또한, "관능화 중합체"라는 표현은 쇄 말단에 관능기를 함유하는 중합체를 의미하는 것으로 이해된다.

[0022] 따라서, 본 발명의 제1 주제는 희토류 금속 염, 및 주기율표의 제2족 또는 제13족에 속하는 금속을 기본으로 하

며 화학식 I의 화합물에 상응하는 유기금속 화합물을 기본으로 하는 촉매계이다.

[0023] [화학식 I]



[0024]

[0025] 위의 화학식 I에서,

[0026]

M은 주기율표의 제2족 또는 제13족에 속하는 금속이고;

[0027]

R₁, R₂, R₃, R₄는 서로 동일하거나 상이하며, 이들은 수소 원자이거나 선형 또는 분지형 알킬이거나, 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 치환기이고, 이들 치환기는 임의로 함께 결합하여(R_i가 이후 R_{i+1}에 결합하여) 5개 또는 6개의 원자들로 구성된 하나 이상의 환을 형성하거나, 또는 하나 이상의 방향족 환을 형성하고;

[0028]

A는 C, H 또는 Si 원자를 기본으로 하는 알킬 라디칼이고;

[0029]

X는 헤테로원자에 의해 (CH₂)_m에 결합된 화학적 관능기이고;

[0030]

L은 루이스 염기이고;

[0031]

x는 0, 1, 2, 3 또는 4인 정수이고;

[0032]

n 및 m은 서로 독립적으로, 각각 0 이상의 정수이되, n 및 m이 둘 다 0은 아니고;

[0033]

z는 M이 주기율표의 제2족에 속하는 경우 2이고, M이 주기율표의 제13족에 속하는 경우 3이고;

[0034]

y는 1 내지 z의 0이 아닌 정수이다.

[0035] 화학식 I에서, M은 바람직하게는 마그네슘 또는 알루미늄이다.

[0036]

R₁, R₂, R₃ 또는 R₄가 알킬 치환기인 경우, 이는 바람직하게는 C₁-C₁₂, 보다 바람직하게는 C₁-C₆ 알킬 치환기이다.

[0037]

R₁, R₂, R₃ 또는 R₄가 아릴 치환기인 경우, 이는 바람직하게는 C₆-C₁₂, 보다 바람직하게는 C₆-C₁₀ 아릴 치환기이다.

[0038]

R₁, R₂, R₃ 또는 R₄가 함께 결합하여 탄소수 5 또는 6의 환을 형성하는 경우, 수득된 단위는 바람직하게는 2 내지 4개의 공액 방향족 환, 보다 바람직하게는 2 내지 3개의 환으로 구성된다.

[0039]

바람직하게는 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 수소 원자이다.

[0040]

화학식 I에서, A는 보다 특히 탄소수 1 내지 8의 라디칼이고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 8의 라디칼이다. 바람직하게는, A는 에틸, n-부틸, i-부틸, n-헥실, n-옥틸, -CH₂-Si(CH₃)₃ 또는 -CH-[Si(CH₃)₃]₂ 라디칼이다.

[0041]

화학식 I에서, X는 바람직하게는 -OR 그룹 및 -NRR' 그룹으로부터 선택되고, 여기서 R 및 R'는 서로 동일하거나 상이한 선형 또는 분지형 알킬이거나, 또는 치환되거나 치환되지 않은 방향족 치환기이다.

[0042]

R 또는 R'가 알킬 치환기인 경우, 이는 바람직하게는 C₁-C₆, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알킬 치환기이다.

[0043]

R 또는 R'가 아릴 치환기인 경우, 이는 바람직하게는 C₆-C₁₂, 보다 바람직하게는 C₅-C₆ 아릴 치환기이다.

[0044]

바람직하게는, R 및 R'는 메틸, 에틸, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸 또는 3급-부틸 그룹이다.

- [0045] 화학식 I에서, n은 0 이상, 바람직하게는 1 이상 3 미만의 정수이고, 보다 특히 1이며, m은 0 이상, 바람직하게는 0 이상 3 미만, 보다 바람직하게는 0 또는 1이고, m은 보다 바람직하게는 1이다.
- [0046] 화학식 I에서, y는 1 내지 z의 0이 아닌 정수이고, y는 바람직하게는 2 또는 3이다.
- [0047] 화학식 I에서, L은 루이스 염기이다. 본 발명에 따라, 루이스 염기는 특히 아민 또는 에테르로부터 선택된다. 바람직하게는, 루이스 염기는 피리딘 또는 테트라하이드로푸란(THF)이다.
- [0048] 화학식 I의 화합물에 상응하는 본 발명에 따르는 화합물은 유사한 조성의 알루미늄 염의 응집물 형태일 수 있다.
- [0049] 화학식 I의 유기금속 화합물 및 이의 제조방법의 설명은 과학 문헌, 특히 문헌[참조: Marcel Schreuder Groettheijt *et al.*, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, 1-5, 527; 또는 Peter R. Markies *et al.*, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1991, 289-312, 402]에서 찾아볼 수 있다.
- [0050] 화학식 I의 이들 화합물은 본 발명에 따르는 희토류 금속 염을 기본으로 하는 촉매계에서 알킬화제로서 작용한다.
- [0051] 본 발명에 따르는 바람직한 화합물은 주기율표의 제2족으로부터의 원소를 기본으로 하는 화학식 I의 화합물이다. M이 마그네슘이고 y가 2인 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다. 이들 중에서, 예를 들면, 디(오르토-N,N'-알킬아미노알킬벤질)마그네슘 및 비스(오르토-메톡시벤질)마그네슘을 언급할 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따르는 촉매계의 또 다른 구성 요소는 희토류 금속의 염이다. 표현 "희토류 금속"은 본 발명에 따라 란탄족, 또는 이트륨 또는 스칸듐으로부터 선택된 임의의 원소를 의미하는 것으로 이해된다. 바람직하게는, 상기 희토류 원소는 이트륨, 네오디뮴, 가돌리늄 또는 사마륨으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 네오디뮴 또는 가돌리늄이다.
- [0053] 본 발명에 따르는 희토류 금속염은 화학식 $Ln(A')_3(B)_n$ 으로 나타낼 수 있으며, 상기 화학식에서 Ln은 희토류 원소이고, A'는 할라이드, 카복실레이트, 오가노포스페이트, 알콜레이트, 아미드, 알킬 또는 보로하이드라이드로부터 선택되며, B는 희토류 금속에 착화된 하나 이상의 용매 분자이고, n은 0과 3 사이의 정수이다.
- [0054] B의 정의에서 "착화된 용매"라는 표현은 특히 에테르, 아민, 포스페이트 및 티오에테르를 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들면, 아민으로서, 트리알킬아민 및 방향족 아민의 부류, 예컨대 피리딘 또는 기타 피페라진 및 이의 유도체가 언급될 수 있다. 포스페이트로서, 예를 들면, 트리-n-부틸 포스페이트가 언급될 수 있다. 티오에테르로서, 디메틸 설플레이트와 같은 디알킬 설플레이트의 부류가 언급될 수 있다. 에테르로서, 예를 들면, 디에틸에테르, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-디-n-프로록시에탄, 1,2-디-n-부톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 테트라하이드로피란이 언급될 수 있다. 보다 특히, B는 에테르, 바람직하게는 테트라하이드로푸란(THF)이다.
- [0055] A'가 할라이드인 경우, 이는 바람직하게는 클로라이드이다. 그러면, B는 바람직하게는 THF의 분자이고, n은 2이다.
- [0056] A'가 카복실레이트인 경우, 이는 직쇄 중에 6개 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 지방족 카복실산의 에스테르, 및 치환되거나 치환되지 않은 탄소수 6 내지 12의 방향족 카복실산의 에스테르로부터 선택된다. 예를 들면, 선형 또는 분지형 네오데카노에이트(베르사테이트), 옥토에이트 또는 헥사노에이트, 또는 기타 치환되거나 치환되지 않은 나프테네이트를 언급할 수 있다. 카복실레이트 부류 중에서, A'는 바람직하게는 희토류 2-에틸헥사노에이트, 나프테네이트 또는 네오데카노에이트이다.
- [0057] A'가 오가노포스페이트로부터 선택되는 경우, 이는 화학식 $(R'O)(R''O)PO(OH)$ 의 인산 디에스테르를 포함하며, 상기 화학식에서 R' 및 R''는 동일하거나 상이하며 알킬, 아릴 또는 알킬아릴 라디칼이다. 이들 인산 에스테르 중에서, R' 및 R''은 동일하거나 상이하며, 바람직하게는 n-부틸, 이소부틸, 펜틸, 아밀, 이소펜틸, 2,2-디메틸헥실, 1-에틸헥실, 2-에틸헥실, 톨릴 또는 노나페녹실 라디칼이다. 오가노포스페이트의 부류 중에서, 상기 염은 보다 바람직하게는 희토류 비스(2-에틸헥실)포스페이트이다.
- [0058] A'가 알콜레이트로부터 선택되는 경우, 알콜의 알콜레이트, 또는 지방족 또는 사이클릭 탄화수소로부터 유도된, 특히 직쇄 중의 탄소수가 1 내지 10인, 보다 특히 탄소수가 4 내지 8인 선형 또는 분지형 지방족 탄화수소로부터 유도된 폴리올의 알콜레이트가 포함된다. 예를 들면, 네오펜타놀레이트를 언급할 수 있다.
- [0059] A'가 아미드 부류로부터 선택되는 경우, 이는 특히 디알킬아미드, N,N-비스(디알킬실릴)아미드 및 N,N-비스(트

리알킬실릴)아미드를 포함하며, 상기 알킬 그룹은 탄소수가 1 내지 5이다.

- [0060] A'가 디알킬아미드로부터 선택되는 경우, B는 바람직하게는 THF이고, n은 바람직하게는 1이다. A'는 바람직하게는 디이소프로필아미드 및 디메틸아미드이다.
- [0061] A'가 N,N-비스(트리알킬실릴)아미드로부터 선택되는 경우, n은 바람직하게는 0이다. A'는 바람직하게는 화학식 $-N[Si(CH_3)_3]$ 의 N,N-비스(트리메틸실릴)아미드이다.
- [0062] A'가 N,N-비스(디알킬실릴)아미드로부터 선택되는 경우, B는 바람직하게는 THF이고, n은 바람직하게는 2 또는 3이다. A'는 바람직하게는 화학식 $-N[SiH-(CH_3)_2]$ 의 N,N-비스(디메틸실릴)아미드이다.
- [0063] A'가 알킬의 부류로부터 선택되는 경우, A'는 바람직하게는 (트리알킬실릴)알킬, 예컨대 (트리메틸실릴)메틸 또는 비스(트리메틸실릴)메틸이다.
- [0064] A'가 보로하이드라이드로부터 선택되는 경우, A'는 바람직하게는 테트라하이드로보레이트이고, B는 바람직하게는 THF이며, n은 바람직하게는 2 또는 3이다.
- [0065] 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따라, 희토류 금속 염은 희토류 오가노포스페이트, 아미드, 알킬 또는 보로하이드라이드로부터 선택된다. 보다 특히, 희토류 금속 염은 희토류 트리스[디(2-에틸헥실)포스페이트], 희토류 트리[N,N-비스(트리메틸실릴)아미드] 또는 희토류 트리스(보로하이드라이드)로부터 선택된다.
- [0066] 본 발명의 한 양태에 따라, 희토류 금속 염은 희토류 금속의 혼합물의 염이거나 하나 이상의 희토류 금속의 몇 개의 염들의 혼합물일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 한 실시양태에 따라, 촉매계는 알킬알루미늄 또는 알킬알루미늄 할라이드 형태의 하나 이상의 추가의 화합물을 포함할 수 있으며, 알킬화제 및/또는 할로겐 공여체로서 작용한다. 이를 화합물 중에서, 하기 화합물들이 언급될 수 있다:
- 트리알킬알루미늄(여기서, 알킬 라디칼은 C₂-C₈ 알킬 라디칼이다), 예를 들면, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 또는 트리옥틸알루미늄;
 - 디알킬알루미늄 하이드라이드(여기서, 알킬 라디칼은 C₂-C₄ 알킬 라디칼이다), 예를 들면, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드;
 - 알킬알루미늄 할라이드(여기서, 알킬 라디칼은 C₂-C₄ 알킬 라디칼이고, 할로겐은 염소 또는 브롬이다), 예를 들면, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 에틸알루미늄 디클로라이드 또는 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드.
- [0068] 화학식 I의 유기금속 화합물을 포함하는 촉매계와 배합되고 상기 금속이 마그네슘인 경우, 이러한 알킬알루미늄 형 제제는 바람직하게는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 또는 트리이소부틸알루미늄 하이드라이드로 이루어짐이 언급될 것이다.
- [0069] 화학식 II의 유기금속 화합물을 포함하는 촉매계와 배합되는 경우, 이러한 알킬화제는 바람직하게는 알킬알루미늄 및 알킬알루미늄 할라이드(예: 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 또는 트리이소부틸알루미늄 하이드라이드 및 디에틸알루미늄 클로라이드)로 이루어진 혼합물임이 언급될 것이다.
- [0070] 본 발명의 또 다른 양태에 따라, 본 발명에 따르는 촉매계는 또한 예비형성용 공액 디엔을 포함할 수 있다. 본 발명에 따르는 촉매계를 예비형성하는데 사용될 수 있는 예비형성용 공액 디엔으로서, 2-메틸-1,3-부타디엔(또는 이소프렌), 2,3-디(C₁ 내지 C₅ 알킬)-1,3-부타디엔(예: 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, 2,4-헥사디엔, 또는 탄소수 4 내지 8의 임의의 기타 공액 디엔을 언급할 수 있으며, 바람직하게는 1,3-부타디엔이 사용된다.
- [0071] 본 발명의 또 다른 실시양태는 이를 두 실시양태의 조합으로 이루어진다.
- [0072] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 촉매계에서, 상기 (화학식 I의 유기 금속화합물/희토류 금속) 몰 비는 1.5 내지 20(한계값이 포함됨), 보다 바람직하게는 2 내지 12의 값을 가질 수 있다.
- [0073] 바람직하게는, 본 발명에 따르는 촉매계가 상기 정의한 바와 같은 추가의 알킬알루미늄형 화합물을 포함하는 경

우, 상기 (알킬화제/희토류 금속) 몰 비는 2 내지 20(한계값이 포함됨), 보다 바람직하게는 2 내지 6인 값을 가질 수 있다.

[0077] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따르는 촉매계가 상기 정의한 바와 같은 추가의 할로겐 공여체 화합물을 포함하는 경우, 본 발명에 따르는 촉매계에서, 상기 (할로겐/희토류 금속) 몰 비는 만족스러운 촉매 활성을 관찰하기 위해 2 내지 3.5, 보다 바람직하게는 2.6 내지 3의 값을 가질 수 있다.

[0078] 또한 바람직하게는, 본 발명에 따르는 촉매계가 예비형성용 공액 디엔을 포함하는 경우, 상기 (예비형성용 공액 디엔/희토류 금속) 몰 비는 보다 우수한 촉매 활성 및 감소된 분자량 분포를 관찰하기 위해 10 내지 70, 보다 바람직하게는 30 내지 70 범위의 값을 가질 수 있다.

[0079] 또 다른 바람직한 특징에 따라, 본 발명에 따르는 촉매계는 희토류 금속 농도가 0.002mol/1 이상, 바람직하게는 0.010 내지 0.1mol/1의 범위, 보다 유리하게는 0.015 내지 0.06 mol/1의 범위이다.

[0080] 본 발명의 또 다른 주제는 상술한 촉매계의 제조방법이다.

[0081] 촉매계가 특정하게는 임의의 사용 전에 예비형성되는 본 발명에 따르는 방법의 제1의 바람직한 실시양태에 따라, 예비형성용 공액 디엔을 포함하는 다양한 촉매 구성분들을 불활성 탄화수소계 용매 중에서 0 내지 30분의 기간 동안 임의로 주변 온도보다 높은 온도에서, 일반적으로 10 내지 80°C에서 접촉시킨 다음, 상기 촉매 구성분들을 상기 예비형성용 공액 디엔의 존재하에 에이징시켰다.

[0082] 불활성 탄화수소계 용매로서, 예를 들면, 방향족 용매(예: 톨루엔) 또는 지방족 또는 지환족 용매(예: 펜탄, n-펜탄, 이소펜탄, 헥산 혼합물, n-헥산, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 헵탄 혼합물 또는 n-헵탄 혼합물)를 언급할 수 있다.

[0083] 본 발명에 따르는 방법의 제2 실시양태에 따르면, 상기 촉매계는 유리하게는 0 내지 30분에 걸쳐서 10 내지 80 °C 범위의 온도에서 예비혼합물을 형성시키고 상기 정의한 바와 같은 불활성 탄화수소계 용매 내로 화학식 I의 화합물 및 임의의 알킬화제 및/또는 할로겐화제를 도입한 다음, 상기 예비혼합물에 희토류 금속 염을 첨가함으로써 제조된다.

[0084] 본 발명에 따르는 방법의 제3 실시양태에 따르면, 상기 촉매계는 특정하게는 동일반응계에서 형성된다. 즉, 모든 촉매 구성성분, 용매, 희토류 금속 염, 화학식 I의 화합물, 중합될 단량체 및 임의의 알킬화제 및/또는 할로겐화제를 중합 적전에 상기 반응기에 임의 순서로 도입한다.

[0085] 본 발명의 또 다른 주제는 하나 이상의 공액 디엔 단량체를 희토류(들)의 금속 염을 기본으로 하는 상기 촉매계의 존재하에 중합시킴으로써 관능화된 디엔 탄성중합체를 제조하는 방법이다.

[0086] 본 발명의 한 특징에 따라, 상기 중합반응은 바람직하게는 0 내지 100°C 범위의 온도에서 불활성 탄화수소계 중합 용매(예: 펜탄, n-펜탄, 이소펜탄, 헥산 혼합물, n-헥산, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 헵탄 혼합물 또는 n-헵탄 혼합물) 중에서 또는 용매 없이 수행될 수 있다.

[0087] 용매 중에서 수행되는 본 발명의 방법의 한 가지 유리한 특징에 따르면, 중합 반응 전에 용매/단량체(들) 중량 비는 유리하게는 1 내지 10, 바람직하게는 4 내지 7 범위의 값을 갖는다. 상기 중합방법은 연속식 방법 또는 뱃치식 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0088] 본 발명에 따르는 방법의 또 다른 유리한 특징에 따르면, 상기 촉매계는 중합될 단량체 100g당 5 내지 5000 μ mol, 바람직하게는 100g당 50 내지 500 μ mol의 농도로 상기 반응 매질 중에 존재한다.

[0089] 본 발명에 따르는 방법에 의해 제조될 수 있는 디엔 탄성중합체로서, 임의의 비닐방향족 화합물과 함께 탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체 하나 이상을 단독중합 또는 공중합시켜 수득한 임의의 단독중합체 또는 공중합체를 언급할 수 있다.

[0090] 적합한 공액 디엔 단량체(들)은 특히 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디(C_1 내지 C_5 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, 및 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 및 2,4-헥사디엔이다.

[0091] 적합한 비닐방향족 화합물은, 예를 들면, 스티렌, 오르토-, 메타-, 파라-메틸스티렌, 시판중인 "비닐-톨루엔" 혼합물, 파라-3급-부틸스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠, 및 비닐나프탈렌이다.

[0092] 공중합체는 99 내지 20중량%의 디엔 단위와 1 내지 80중량%의 비닐 방향족 단위를 함유할 수 있다. 탄성중합체

는 사용된 중합 조건에 따라, 특히 개질제 및/또는 무작위제(randomizing agent)의 존재 또는 부재에 따라, 그리고 사용된 개질제/무작위제의 양에 따라 임의의 미세구조를 가질 수 있다. 탄성중합체는, 예를 들면, 블록, 랜덤, 순차적 또는 미세순차적 탄성중합체일 수 있으며, 이들은 커플링제 및/또는 별형-분지제로 커플링 및/또는 별형-분지화될 수 있다.

[0093] 특히 바람직하게는, 상기 디엔 탄성중합체는 폴리부타디엔(BR) 및 합성 폴리이소프렌(IR)으로 이루어진 고도의 불포화 디엔 탄성중합체로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

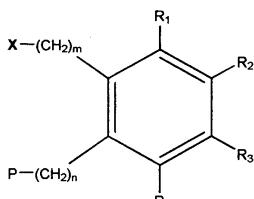
[0094] 본 발명에 따르는 방법에서 사용된 촉매계는, 특히, 관능화제와 반응시키는 추가의 단계를 수반하지 않으면서 화학식 I의 유기금속 화합물로부터 유래된 극성 방향족 관능기에 의해 쇄 말단에서 관능화된 디엔 탄성중합체를 수득할 수 있게 한다. 더욱이, 상기 디엔 탄성중합체의 관능화도는 높다. 이는 75 내지 100%, 바람직하게는 90 내지 100%, 심지어 실질적으로는 100%인 값에 도달할 수 있다.

[0095] 본 발명에 따르는 방법에서 사용되는 촉매계는 유리하게는 다분산도가 1 내지 3 범위의 값인 공액 디엔 중합체, 예를 들면, 폴리부타디엔을 수득할 수 있게 함이 언급될 것이다. 보다 특히, 본 발명에 따르는 방법에서 사용된 촉매계는 유리하게는 다분산도가 1 내지 2.5, 바람직하게는 다분산도가 1 내지 1.5(크기 배제 크로마토그래피(SEC) 기술에 의해 측정됨, 별첨 2 참조)이고 75%, 심지어 90% 내지 100% 범위의 값, 심지어 실질적으로 100%인 값에 도달할 수 있는 높은 관능화도를 갖는 부타디엔의 단독중합체를 수득할 수 있게 한다.

[0096] 본 발명에 따르는 촉매계의 존재하에 하나 이상의 공액 디엔의 중합에 의해 수득된 관능화 디엔 탄성중합체가 또한 본 발명의 주제이다. 이들 중에서, 본 발명의 주제는 보다 특히 쇄 말단에서 극성 방향족 관능기를 함유하는 관능화 디엔 탄성중합체이다.

[0097] 이들 탄성중합체는 하나 이상의 쇄 말단에 화학식 I의 유기금속 화합물로부터 유래된 화학식 II로 나타낼 수 있는 극성 관능기를 포함함을 특징으로 한다:

[0098] [화학식 II]



[0099]

[0100] 위의 화학식 II에서,

[0101] - P는 디엔 탄성중합체를 나타내며;

[0102] - R₁, R₂, R₃, R₄, n, m 및 X는 화학식 I에서 상기 정의한 바와 같다.

[0103] 본 발명의 하나의 바람직한 양태에 따르면, 탄성중합체 쇄의 75% 내지 100%, 보다 더 바람직하게는 90% 내지 100%가 상기 쇄 말단에서 관능화되며, 심지어 실질적으로 탄성중합체 쇄 100%가 관능화된다.

[0104] 본 발명에 따르는 관능화 디엔 탄성중합체는 충전재에 대한 상호작용을 촉진시킴으로써 이력 특성을 개선시킨 강화된 고무 조성물에서 유리하게 사용될 수 있다. 상기 관능기는 사용된 강화용 충전재의 유형에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 이어서, 이러한 고무 조성물은 구름 저항을 감소시키려는 견지에서 자동차용 타이어로서의 용도에 특히 적합하다.

[0105] 이러한 강화된 고무 조성물은 또한 본 발명의 주제이다. 이들 고무 조성물은 본 발명에 따르는 촉매계의 존재하에 하나 이상의 공액 디엔을 중합시켜 수득한 하나 이상의 관능화 디엔 탄성중합체를 포함한다. 이러한 탄성중합체는 타이어용 고무 조성물에서 통상적으로 사용되고 천연 고무로부터 선택된 하나 이상의 탄성중합체, 임의로 커플링되고/되거나 별형-분지되고/되거나 부분적으로 또는 완전히 관능화된 합성 디엔 탄성중합체, 합성 디엔 탄성중합체 이외의 합성 탄성중합체, 또는 탄성중합체 이외의 중합체와의 블렌드로서 임의로 사용될 수 있다.

[0106] 고무 조성물에 존재하는 강화용 충전재는 무기 충전재(예: 실리카), 유기 충전재(예: 카본 블랙), 또는 이들 충

전재의 혼합물로부터 선택된다.

[0107] 이들 조성물은 또한, 특히 자동차 타이어용 고무 조성물에 일반적으로 존재하는 다양한 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들면, 고무/충전재 결합제(filler tie agent), 비강화용 충전재, 다양한 가공 조제 또는 기타 안정제, 가소제, 안료, 산화방지제, 피로방지제, 항-오존 왁스, 점착 촉진제, 강화용 수지 또는 가소화 수지, 황 및/또는 퍼옥사이드 및/또는 비스말레이미드를 기본으로 하는 가교결합제, 일산화아연 및 스테아르산을 포함하는 가교결합 활성제, 구아니딘 유도체, 증량제 오일, 하나 이상의 실리카 피복제가 언급될 것이다.

[0108] 본 발명의 상술한 특징 및 기타 특징은 또한 첨부된 별첨과 관련하여 비제한적으로 예시된 본 발명의 몇 가지 예시되는 실시양태의 하기 설명을 숙지함으로써 보다 잘 이해될 것이다.

0109] 실시예

[0110] 모든 유기 금속 합성은 슈렌크(Schlenk) 기술 또는 글러브박스(glovebox)를 사용하여 불활성 아르곤 대기하에 수행된다. 이들 합성 동안 사용되는 모든 용매는 통상적인 기술(나트륨 상 또는 분자 체 상에서의 증류)에 따라 건조되고 불활성 대기하에 유지된다. 예를 들면, 상기 펜탄 및 THF는 나트륨/벤조페논 상에서 새로 증류된다. 모든 반응물들은 시그마-알드리히(Sigma-Aldrich), 아크로스 오가닉스(Acros Organics), 스트램(Strem) 및 플루카(Fluka)로부터 입수한다.

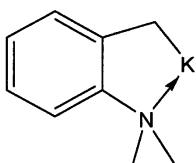
[0111] 합성

0112] 란타나이드 염의 합성

[0113] $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 은 문헌에 기술된 과정에 따라 제조하였다[참조: S. Cendrowski-Guillaume, M. Nierlich, M. Lance, M. Ephritikhine, *Organometallics*, 1998, 17, 786].

[0114] 툴루엔 유도체의 칼륨 염의 합성

[0115] 오르토-디메틸아미노벤질 칼륨 $[\text{K}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{o}-\text{NMe}_2]_3$ 의 합성

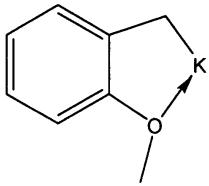


[0116]

[0117] 13.4g의 오르토-디메틸아미노톨루엔(또는 *N,N*-디메틸-*o*-톨루이딘)($M = 135 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; 99 mmol)을 40ml의 헥산과 20ml의 디에틸 에테르의 혼합물 중에서 희석시킨다. 주변 온도에서, 질소하에 교반하면서, 40ml의 부틸리튬 용액(헥산 중의 2.5M)을 첨가한다. 3시간 후, 1당량의 $^{\text{t}}\text{BuOK}$ 를 아르곤하에 수 분획으로 나누어 첨가하였다. 상기 용액을 가열하면 황색 침전이 나타난다. 밤새 계속 교반한다. 상기 용액을 여과하고, 상기 황색 침전을 헥산의 혼합물로 3회 세척한다($3 \times 40\text{ml}$). 진공하에 건조시킨 후, 상기 고체를 제분하고 진공하에 밤새 다시 건조시킨다. 오르토-디메틸아미노벤질 칼륨의 황색 분말 14.9g을 수득한다(수율 = 80%). ^1H NMR ($\text{THF}-\text{d}_8$, 22 °C): $\delta = 2.03$ 및 2.57 ($2 \times 1\text{H}$, s, KCH_2-), 2.67 (s, 6H , $-\text{NMe}_2$), 5.11 (t, 1H , $\text{J}_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$, 방향족 CH), 6.04 (d, 1H , $\text{J}_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$, 방향족 CH), 6.16 (t, 1H , $\text{J}_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$, 방향족 CH), 6.26 (t, 1H , $\text{J}_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$, 방향족 CH).

[0118]

오르토-메톡시벤질 칼륨의 합성



[0119]

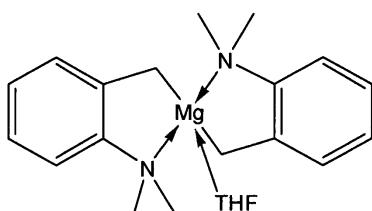
[0120]

12.4ml의 2-메틸아니솔(100 mmol) 및 41ml의 BuLi(2.5M)를 사용하여, 오르토-디메틸아미노벤질 칼륨의 합성에 사용된 과정과 유사한 과정을 사용하였다. 오르토-메톡시벤질 칼륨의 황색 분말 13.5g을 수득하였다(수율 = 84%). ^1H NMR (THF- d^8 , 22°C): δ = 1.97; 2.20 ($2 \times$ 1H, s, KCH_2-), 3.61 (s, 3H, -0Me), 4.8 (m, 1H, 방향족 CH), 5.87 (d, 1H, 방향족 CH), 5.99 (t, 1H, 방향족 CH), 6.00 (t, 1H, 방향족 CH).

[0121]

마그네슘을 기본으로 하는 관능화된 조촉매의 합성

[0122]

비스(오르토- N,N -디메틸아미노벤질)마그네슘의 합성

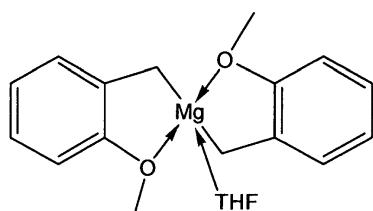
[0123]

[0124]

아르곤하에, 0.20g의 MgCl_2 (2.1mmol) 및 0.70g의 오르토- N,N -디메틸아미노벤질 칼륨(4.0mmol)을 슈랭크 플라스크 내로 도입한다. 약 25ml의 THF를 진공하에 -78°C 에서 재응축시킨다. 상기 혼합물을 주변 온도에서 30분 동안 교반한 다음, 정적 진공하에 5시간 동안 50°C 에서 환류 가열한다. 이어서, 불용성 MgCl_2 결정들이 사라진다. 50°C 에서 하룻밤이 지난 후, 상기 혼합물을 원심분리하고, KCl 의 회백색 원심분리 펠릿을 회수하고, 상기 오렌지색 용액을 1 내지 2ml로 농축시킨 다음, 약 0.5ml의 석유 에테르를 첨가한다. 무색 결정들이 상기 적색 용액에 나타난다. 상기 결정들 중의 하나를 XRD 분석(별첨 4)하면 비스(오르토- N,N -디메틸아미노벤질)마그네슘 착물(THF)의 단량체성 구조를 나타낸다. $M = 0.30\text{g}$ (수율 = 42%). ^1H NMR (THF- $d8$, 22°C): δ = 7.00 (d, 2H, $\text{CH}(6)$, $J_{(\text{C}-\text{H})} = 7$ Hz), 6.90 (d, 2H, $\text{CH}(3)$, $J_{(\text{C}-\text{H})} = 7$ Hz), 6.75 (t, 2H, $\text{CH}(4)$, $J_{(\text{C}-\text{H})} = 7$ Hz), 6.55 (t, 2H, $\text{CH}(5)$, $J_{(\text{C}-\text{H})} = 7$ Hz), 3.65 (t, 4H, 유리 비-중수소화 THF), 2.65 (s, 12H, C(8) 및 C(9), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.80 (m, 4H, 유리 비-중수소화 THF), 1.17 (s, 4H, C(1), $\text{Mg}-\text{CH}_2-$). ^{13}C NMR (THF- $d8$): δ = 152.8 (C(2)), 148.4 (C(7)), 128.9 (C(6)), 125.9 (C(4)), 118.9 (C(5)), 118.4 (C(3)), 45.7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 ($\text{Mg}-\text{CH}_2-$).

[0125]

비스(오르토-메톡시벤질)마그네슘의 합성



[0126]

[0127]

0.50g의 MgCl_2 (5.3mmol) 및 0.84g의 오르토-메톡시벤질 칼륨(5.2 mmol)을 사용하여, 비스(오르토- N,N -디메틸아미노벤질)마그네슘(THF)의 합성에 사용된 과정과 유사한 과정을 사용하였다. 비스(오르토-메톡시벤질)마그네슘(THF) 분말 0.35g을 수득하였다(수율 = 40%). 상기 생성물은 단일 결정 형태로 분리될 수 없다.

[0128] **중합**[0129] **과정**

[0130] 미리 세척 건조시키고 캡이 장착되며 기밀되고 누출되지 않게 밀봉된 "스타이니(Steinie)" 병을 중합 반응기로서 사용한다. 부타디엔 중합 반응을 50 내지 60°C의 온도에서 불활성 대기(질소)하에 수행한다.

[0131] 각각의 중합을 위해, 메틸사이클로헥산을 상기 병 내로 중합 용매로서 도입한다. 상기 메틸사이클로헥산을 10분 동안 질소로 스파징하여 휘발성 불순물을 제거한다.

[0132] 중량비 5 내지 7의 "중합 용매 (메틸사이클로헥산)/단량체(부타디엔)"이 사용된다(이 중량 비는 이후 S/M으로 지칭된다).

[0133] 네오디뮴계 전구체, 즉 네오디뮴 트리스(보로하이드라이드), 및 관능성 조촉매는 공기 민감성 화합물이다. 이러한 이유로, 이들은 밀봉된 유리 앰플에 의해 도입된 다음, 중합 반응의 개시시 파괴된다.

[0134] 네오디뮴으로 이루어진 촉매 기재의 양과 알킬화제의 양은 μmol 및 μMcm (단량체 100g당 μmol) 단위로 나타낸다. 메탄올(1ml) 또는 아세틸아세톤(과량 사용됨)을 사용하여 상기 중합 반응을 중지시킨다. N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-*p*-페닐렌디아민(GPPD) 및 AO2246을 수득된 중합체 용액을 위한 보호제로서 사용한다(탄성중합체 100g당 각각 0.2g의 중량으로 사용). 이어서, 폴리부타디엔을 상기한 바와 같이 수득된 중합체 용액으로부터 칼슘 타몰레이트의 존재하에 스텀 스트리핑 및 100°C에서 를 상의 건조 또는 약한 질소 스트림이 있는 진공하에 60°C에서 오븐 건조에 의해 추출하거나, 50°C에서 질소 퍼징하에 부분적 진공 텔휘발화에 의해 추출한다.

[0135] **대조용 시험**

[0136] 스타이니 병 속으로 35ml의 메틸사이클로헥산 용매, 5.0g의 부타디엔, 180 μmol 의 부틸옥틸 마그네슘, 및 20 μmol 의 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 을 함유하는 하나의 밀봉된 유리 앰플을 연속적으로 도입한다.

[0137] 상기 앰플은 기계적 교반의 작용하에 파괴되며, 이후 상기 반응 매질을 60°C의 온도로 가열한다. 20분 후, 중합 반응을 메탄올의 첨가에 의해 중지하고, 중합체를 응고시키며 항산화처리한 다음, 건조시킨다. 이에 따라, 5.0g의 폴리부타디엔이 수득된다. 상기 중합체의 특성 분석은 하기 표에 나타내었다.

[0138] **시험 1**

[0139] 스타이니 병 속으로 35ml의 메틸사이클로헥산 용매, 5.2g의 부타디엔, 및 각각 21 μmol 의 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 및 174 μmol 의 비스(오르토-*N,N*-디메틸아미노벤질)마그네슘을 함유하는 2개의 밀봉된 유리 앰플을 연속적으로 도입한다.

[0140] 상기 앰플은 기계적 교반의 작용하에 파괴되며, 이후 상기 반응 매질을 60°C의 온도로 가열한다. 20분 후, 중합 반응을 메탄올의 첨가에 의해 중지하고, 중합체를 응고시키며 항산화처리한 다음, 건조시킨다. 이에 따라, 5.2g의 폴리부타디엔이 수득된다. 상기 중합체의 특성 분석은 하기 표에 나타내었다.

[0141] **시험 2**

[0142] 스타이니 병 속으로 70ml의 메틸사이클로헥산 용매, 7.8g의 부타디엔, 및 각각 20 μmol 의 $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ 및 181 μmol 의 비스(오르토-*N,N*-디메틸아미노벤질)마그네슘을 함유하는 2개의 밀봉된 유리 앰플을 연속적으로 도입한다.

[0143] 상기 앰플은 기계적 교반의 작용하에 파괴되며, 이후 상기 반응 매질을 55°C의 온도로 가열한다. 7분 후, 중합 반응을 메탄올의 첨가에 의해 중지하고, 상기 중합체를 응고시키며 항산화처리한 다음, 건조시킨다. 이에 따라, 7.8g의 폴리부타디엔이 수득된다. 상기 중합체의 특성 분석은 하기 표에 나타내었다.

[0144]

결과들의 표

참조	Nd(BH ₄) ₃ (THF) ₃		조축미		Nd/Mg 비	S/M (min.)	평균 활성 kg/mol[Nd]/h	M _n g/mol ^b (I _p)	1,2 ^c 1,4-트렌스 ^c	1,4-시스 ^c	판능화부 분비% ^d
	Nd μmol (μMcm)	종류 ^a μmol (μMcm)	Nd ¹⁰³ μmol (μMcm)	Mg μmol (μMcm)							
대조용	20 (400)	BOMAG	180	9	5.4	100% (20)	750	29 250 (1.33)	46.1	29.4	24.5 na ^e
시험 1	21 (404)	Mg(RN) ₂	174	8.3	5.2	100% (20)	780	27 500 (1.28)	46.6	28.7	24.7 100%
시험 2	20 (256)	Mg(RN) ₂	181	9.1	6.9	100% (7)	3 343	30 000 (1.33)	42.1	33.3	24.6 100%

^a : BOMAG = 부틸옥틸 마그네슘: Mg(RN)₂ = 비스(오르트-*N*-디메틸아미노렌질) 마그네슘^b : M_n 및 I_p는 크기 비제 크로마토그래피에 의해 측정된다(별첨 1)^c : 상기 미세구조는 균적의 선 방법에 의해 측정된다(별첨 2)^d : 디메틸아미노렌질 그룹에 의해 판능화한 쇄의 비율은 ¹³C NMR에 의해 측정된다(별첨 3)^e : na는 "적용 불가"를 나타낸다.

[0145]

별첨 1:
크기 배제 크로마토그래피(SEC) 기술에 의해 수득한
폴리부타디엔의 분자량 분포의 측정

[0146]

a) 측정 원리

[0147]

크기 배제 크로마토그래피(SEC)는 다공성 겔이 채워진 컬럼을 통해 용액 중의 거대분자들을 이들의 크기에 따라 분리할 수 있다. 상기 거대 분자들을 이들의 유체역학적 용적에 따라 분리되며, 가장 용적이 큰 것이 먼저 용출된다.

[0148]

SEC는 절대적 측정법이 아니면서 중합체의 분자량 분포를 파악할 수 있게 한다. 상업적 보정 제품으로부터, 다양한 수평균 분자량(M_n) 및 중량평균 분자량(M_w)이 측정될 수 있으며, 다분산도(I_p = M_w/M_n)가 무어(Moore) 보정을 통해 계산될 수 있다.

[0150] b) 중합체 제조:

[0151] 분석 전에 상기 중합체 샘플을 어떠한 특정한 처리도 하지 않는다. 이를 단순히 (테트라하이드로프란 + 1용적%의 디이소프로필아민 + 1용적%의 트리에틸아민 + 1용적%의 중류수)에 용해시켜 약 1g/1의 농도가 되게 한다. 이어서, 상기 용액은 주입 전에 0.45 μ m의 다공도를 갖는 필터를 통해 여과한다.

[0152] c) SEC 분석:

[0153] 사용된 장치는 워터스 얼라이언스(Waters Alliance) 크로마토그래프이다. 용출 용매는 (테트라하이드로프란 + 1용적%의 디이소프로필아민 + 1용적%의 트리에틸아민)이고, 유량은 0.7ml/min이며, 시스템의 온도는 35°C이고, 분석 시간은 90분이다. 상표명이 스티라겔(Styragel) HMW7, 스티라겔 HMW6E 및 2개의 스티라겔 HT6E인 일련의 4개의 워터스 컬럼 세트를 이용한다.

[0154] 중합체 샘플의 용액의 주입 용적은 100 μ l이다. 검측기는 워터스 2410 시차 쿨절계이고, 상기 크로마토그래프 데이터용 작동 소프트웨어는 워터스 앰파워(Waters Empower) 시스템이다.

[0155] 계산된 평균 분자량은 하기 미세구조를 갖는 폴리부타디엔에 대해 생성된 보정 곡선과 관련된다: 11중량%의 1,2-형 단위 및 48중량%의 트랜스-1,4-형 단위.

별첨 2:

근적외선 분광광도계(NIR)에 의한 상기 제조된 중합체의 미세구조의 측정

[0156]

"근적외선"(NIR)으로서 공지된 검정 기술이 사용되었다. 이는 "대조용" 탄성중합체를 사용하는 간접적인 방법이며, 이의 미세구조는 ^{13}C NMR 기술에 의해 측정된다. 탄성중합체 중의 단량체들의 분포와 상기 탄성중합체의 NIR 스펙트럼의 형태 사이에 존재하는 정량적 관계(비어-램버트 법(Beer-Lambert law))를 사용한다. 상기 기술은 2개의 스테이지로 수행된다:

[0158] 1) 보정:

[0159] - "대조용" 탄성중합체의 각각의 스펙트럼을 획득한다.

[0160] - 소정의 스펙트럼을 갖는 미세구조를 연결시키는 수학적 모델이 수립되며, 이는 스펙트럼 데이터의 계승적 분석을 기초로 하는 PLS(부분 최소 제곱) 회귀 방법을 사용한다. 하기 2개의 문헌은 이러한 "다변수" 데이터 분석 방법의 이론 및 실행을 심도 있게 다룬다:

[0161] (1) P. GELADI and B. R. KOWALSKI, "Partial Least Squares regression: a tutorial", *Analytica Chimica Acta*, vol. 185, 1-17 (1986).

[0162] (2) M. TENENHAUS, "La regression PLS-Theorie et pratique" [PLS regression - Theory and Practice] Paris, Editions Technip (1998).

[0163] 2) 측정:

[0164] - 샘플의 스펙트럼을 기록한다.

[0165] - 미세 구조를 계산한다.

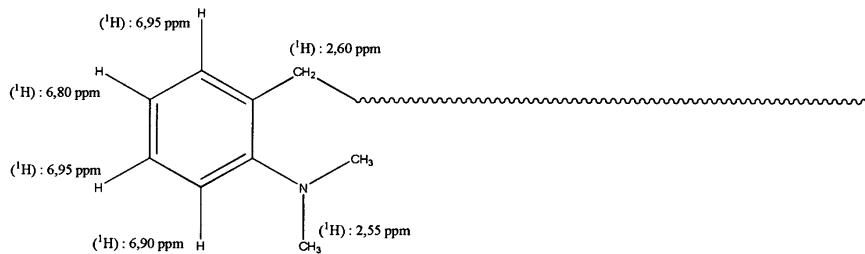
별첨 3:

NMR 동정에 의한 상기 제조된 중합체의 특성 분석 및
쇄 말단에 존재하는 관능기들의 정량화

[0166]

[0167] 상기 중합체들은 BBI ^1H -X 5mm 탐침이 장착된 브루커(Bruker) AV500 분광광도계를 사용하여 ^1H 및 ^{13}C NMR에 의해 분석한다. 상기 분석에 사용되는 용매는 CS_2 와 C_6D_{12} 의 혼합물이다. 보정은 화학적 이동이 7.12ppm인 CS_2 의 양성자화 불순물로부터 출발하여 수행한다.

[0168] 상기 ^1H 및 ^2D NMR 스펙트럼은 상기 제조된 폴리부타디엔의 쇄 말단에서 디메틸아미노벤질 그룹의 존재를 확인한다. 양성자의 각각의 유형의 화학적 이동이 획득되며, 이에 대한 정보는 하기 도에 나타내었다.



[0169]

[0170] 관능성 쇄 개수의 정량화는 하나의 양성자에 대해 적분되는 6.80ppm에서의 방향족 양성자의 신호로부터 수행되거나, 8개의 양성자에 대해 적분되는 2.7ppm과 2.3ppm 사이의 브로드 피크(상기 방향족 환의 알파 위치에서의 -N(CH₃)₂ 그룹 및 CH₂ 그룹)로부터 수행된다. 이들 값은 폴리부타디엔의 시스-1,4-단위, 트랜스-1,4-단위 및 1,2-단위의 특징적 신호의 적분치에 관한 것이다. 상기 두 가지 계산방법은 서로 통계학적으로 동일한 값을 생성시킨다.