



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07F 15/04 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년06월15일 10-0729433 2007년06월11일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2006-0065117 2006년07월11일 2006년07월11일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자 금호석유화학 주식회사
 서울특별시 종로구 신문로1가 57번지 금호빌딩

(72) 발명자 곽광훈
 대전 유성구 전민동 청구나라아파트 108-1105

 김필성
 대전 유성구 신성동 대림두레아파트 101-907

 한신
 대전 유성구 송강동 송강그린아파트 313-1203

 최형규
 대전 유성구 궁동 448-5번지 코아빌 402호

(74) 대리인 백남훈
 이학수

(56) 선행기술조사문헌 KR1020010002762 A US4387262 B	US4362650 B US5095162 A
---	----------------------------

심사관 : 신건일

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 높은 용해도를 갖는 단분자 니켈 카르복실레이트 및 이를이용한 디엔 중합용 촉매

(57) 요약

본 발명은 높은 용해도를 갖는 니켈 카르복실레이트 및 이를 이용한 디엔 중합용 촉매에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 비수용액상에서 리간드교환법으로 단분자의 니켈 카르복실레이트 화합물을 제조하고, 상기 니켈 카르복실레이트 화합물, 할로겐 화합물 및 유기금속화합물을 일정성분비로 함유한 촉매를 이용하여 디엔 중합을 수행하면, 니켈의 활성도를 높일 수 있고, 1,4-시스의 함량이 94% 이상이며, 겔이 없는 폴리디엔의 제조가 가능하여 타이어, 골프공, 산업용 고무용품 뿐만 아니라 고충격 폴리스티렌(High-impact polystyrene, HIPS)과 같은 폴리스티렌 개질제로 사용이 용이한 디엔 중합용 촉매에 관한 것이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

다음 화학식 1로 표시되는 니켈 카르복실레이트 화합물 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A는 탄소수 8 ~ 20의 카르복실레이트, X는 H₂O 또는 탄소수 1 ~ 20의 알킬알코올을 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 A는 네오데칸오에이트, 옥토에이트 및 나프터네이트 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 니켈 카르복실레이트 화합물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 X는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 및 옥탄올 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 니켈 카르복실레이트 화합물.

청구항 4.

불소 착화합물, 유기금속화합물을 포함하여 이루어진 디엔 중합용 촉매에 있어서,

상기 촉매에, 다음 화학식 1의 니켈 카르복실레이트 화합물을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 디엔 중합용 촉매 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, A는 탄소수 8 ~ 20의 카르복실레이트, X는 H₂O 또는 탄소수 1 ~ 20의 알킬알코올을 나타낸다.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 1) 다음 화학식 1의 니켈 카르복실레이트 화합물 1 몰, 2) 불소 착화합물 3 ~ 30 몰, 및 3) 유기금속화합물 2 ~ 20 몰을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 디엔 중합용 촉매.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 상기 불소 착화합물은 불화수소 또는 삼불화보론 착화합물인 것을 특징으로 하는 디엔 중합용 촉매.

청구항 7.

제 4 항에 있어서, 상기 유기금속화합물은 다음 화학식 2의 알킬알루미늄, 화학식 3의 알킬마그네슘 및 화학식 4의 알킬리튬 중에서 선택된 것을 특징으로 디엔 중합용 촉매.

[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2, 3 및 4에서, R²는 수소원자 또는 탄소수 1 ~ 10의 알킬, 탄소수 1 ~ 10의 알콕시기, 탄소수 5 ~ 10의 시클로알킬, 아릴 및 탄소수 5 ~ 15의 아릴알킬을 나타낸다.

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 유기금속화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 디소부틸알루미늄하이드라이드, 디부틸마그네슘, 디에틸마그네슘 및 *n*-부틸리튬 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 디엔 중합용 촉매.

청구항 9.

제 4 항에 있어서, 상기 디엔은 1,3-부타디엔 또는 이소프렌인 것을 특징으로 하는 디엔 중합용 촉매.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 높은 용해도를 갖는 니켈 카르복실레이트 및 이를 이용한 디엔 중합용 촉매에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 비수용액상에서 리간드교환법으로 단분자의 니켈 카르복실레이트 화합물을 제조하고, 상기 니켈 카르복실레이트 화합물, 할로젠 화합물 및 유기금속화합물을 일정성분비로 함유한 촉매를 이용하여 디엔 중합을 수행하면, 니켈의 활성도를 높일 수 있고, 1,4-시스 함량이 94% 이상이며, 겔이 없는 폴리디엔의 제조가 가능하여 타이어, 골프공, 산업용 고무용품 뿐만 아니라 고충격 폴리스티렌(High-impact polystyrene, HIPS)과 같은 폴리스티렌 개질제로 사용이 용이한 디엔 중합용 촉매에 관한 것이다.

니켈 카르복실레이트 화합물의 제조방법은 일반적으로 수용액이나 알코올 용액하에서 알칼리 금속 카르복실레이트 염과 수용액 염화니켈과 반응시켜 일어난다[미국특허 제4244842호; Mehrotra, R. C.; Bohra, R. "Metal Carboxylates" Academic Press, 1983]. 이런 조건에서 반응시키기 때문에 주로 올리고머 형태의 니켈 카르복실레이트가 생성된다. 이런 화합물을 부타디엔이나 이소프렌 중합에 사용할 시, 겔형성과 수율 저하를 일으키며 활성이 낮다. 특히 나이트레이트, 클로라이드, 셀레이트류와 같은 니켈 염의 종류는 생성물에 함유되어 있을 때 제거가 쉽지 않다[*Macromolecules* **2002**, *35*, 4875-9].

중래 니켈 카르복실레이트를 사용하여 높은 1,4-시스를 갖는 폴리부타디엔을 제조하는 방법을 예를 들면, (1) 니켈 카르복실레이트 화합물, (2) 불소 화합물 및(3) 알킬알루미늄 화합물로 이루어진 촉매와 비극성용매 존재하에 1,4-시스-폴리부타디엔을 제조하는 방법이 다음에 개시되어있다.

일반적으로 높은 시스-1,4 함량을 갖는 폴리부타디엔을 제조하는 방법으로는 미국특허 제 3,170,905호에 개시된 바와 같은 액상에서 부타디엔과 촉매를 접촉시키는 방법이 알려져 있다. 이때, 촉매로는 카르복실산의 니켈염 및 니켈의 유기착화합물 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물, 불소 보론화합물 및 이들의 착물 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물 및 주기율표 II 내지 III군의 금속과 알칼리금속의 유기금속화합물 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물로 이루어진 것을 사용한다.

그러나, 이와 같은 방법은 높은 수율로 고 시스-1,4 함량을 갖는 부타디엔 폴리머를 제조하는 데 효과적이기는 하지만, 촉매가 완전하게 탄화수소 용매에 용해되지 못하고, 이들이 불순물로 작용하여 중합도를 감소시키는 문제점이 있었다.

그리고, 미국특허 제 3,725,492호에는 매우 낮은 분자량을 갖는 1,4-시스-폴리부타디엔을 니켈 화합물과 할로젠 화합물, 그리고 유기알루미늄을 촉매로 이용하여 1,3-부타디엔 중합으로부터 제조하는 방법에 대해 개시되어 있다. 그러나, 이 경우 시스 함량이 높지 않다.

미국특허 제 6727330호에는 카르복실산의 니켈염, 불소 보론화합물과 알칼리금속의 유기금속화합물로 이루어진 촉매를 이용한 부타디엔 중합시 생성되는 겔형성을 막기 위해 무기물 염기와 아민화합물 혹은 카르복실산으로 이루어진 중합종결제를 이용하여 겔 형성을 억제하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명자들은 고 1,4-시스 함량을 갖는 폴리디엔을 제조하는 데 사용될 수 있고, 활성이 높으며, 겔 형성이 없는 신규의 촉매를 개발하기 위해서 연구 노력하였다. 그 결과, 상기와 같은 단점 형성이 이량체 이상의 올리고머로부터 발생하는 것이라는 것임을 발견하고 단분자 형태의 신규의 니켈 카르복실레이트 화합물을 제조하고, 상기 니켈 카르복실레이트 화합물, 할로젠 화합물 및 유기금속화합물을 함유하여 이루어진 촉매를 디엔 중합에 적용하면, 상기 니켈 카르복실레이트 화합물은 배위수인 6을 만족시킨 화합물로 단분자의 구조를 나타내어, 니켈 화합물의 영김 현상을 방지할 수 있고, 활성도가 높으며, 이로부터 형성된 폴리디엔의 겔 형성을 억제할 수 있다는 것을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 활성과 용해도가 높은 단분자 형태의 니켈 카르복실레이트 화합물과, 이를 함유하여 겔의 형성이 없으면서 분자량분포가 좁고, 용액점도가 낮으며, 시스 함량이 94% 이상인 디엔 중합용 촉매를 제공하는 데 그 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 니켈 카르복실레이트 화합물에 그 특징이 있다.



상기 화학식 1에서, A는 탄소수 8 ~ 20의 카르복실레이트, 바람직하기로는 A는 버스테이트(네오데칸오에이트), 옥토에이트 및 나프터네이트 중에서 선택된 것이 좋으며, X는 H₂O 또는 탄소수 1 ~ 20의 알킬알코올, 바람직하기로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 및 옥탄올 중에서 선택된 것을 사용하는 것이 좋다.

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 배위수인 6을 만족시킨 화합물로 단분자의 구조의 니켈 카르복실레이트 화합물과, 상기 니켈 카르복실레이트 화합물, 할로겐 화합물 및 유기금속화합물을 함유하여 이루어진 촉매에 관한 것으로, 상기 촉매를 디엔 중합에 적용하여, 니켈 화합물의 영김 현상을 방지할 수 있고, 활성도가 2×10^7 g/Nimol 이상으로 높으며, 이로부터 형성된 폴리디엔의 겔 형성 억제 가능성이 높고, 높은 1,4-시스 함량을 갖는 폴리디엔의 제조에 적합하다.

본 발명에 따른 니켈 카르복실레이트 화합물을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

상기 화학식 1로 표시되는 니켈 카르복실레이트 화합물은 배위수 6을 만족하는 단분자 구조를 갖는 화합물이다.

이러한 화합물의 제조방법은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 본 발명은 클로로벤젠과 같은 유기용매하에서 니켈 카르복실레이트(NiA_2X_2) 또는 니켈 알콕사이드와, 카르복실산의 리간드 교환법에 의해 제조한다. 상기 제조에 사용되는 사용량은 당량 범위내에서 조절하는 것이 바람직하며, 반응조건에서 니켈이온 대 카르복실산의 비율은 1:1 ~ 1:5를 유지하는 것이 좋다.

한편, 상기 1) 화학식 1의 NiA_2X_2 니켈 카르복실레이트 화합물 1 몰, 2) 불소 착화합물 3 ~ 30 몰; 및 3) 유기금속화합물 2 ~ 20 몰을 포함하여 이루어진 디엔 중합용 촉매에 기술구성상의 또 다른 특징이 있다.

상기 불소 착화합물은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 바람직하기로는 불화수소 또는 삼불화보론 착화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 불소 착화합물은 니켈 카르복실레이트 화합물 1 몰에 대하여 3 ~ 30 몰 범위로 함유하는 것이 바람직한 바, 상기 함유량이 3 몰 미만이면 반응속도가 떨어지고 분자량이 매우 커지며, 30 몰비를 초과하는 경우에는 올리고머만 생성되거나 저 분자량의 고분자가 주로 생성되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 상기 유기금속화합물은 다음 화학식 2의 알킬알루미늄, 화학식 3의 알킬마그네슘 및 화학식 4의 알킬리튬 중에서 선택된 것을 사용하는 것이 바람직한 바, 구체적으로 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 디이소부틸알루미늄하이드라이드, 디부틸마그네슘, 디에틸마그네슘 및 *n*-부틸리튬 중에서 선택 사용할 수 있다.

[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 2, 3 또는 4에서, R^2 는 수소원자 또는 탄소수 1 ~ 10의 알킬, 탄소수 1 ~ 10의 알콕시기, 탄소수 5 ~ 10의 시클로알킬, 아릴 및 탄소수 5 ~ 15의 아릴알킬을 나타낸다.

상기 유기금속화합물은 1 몰에 대하여 2 ~ 20 몰 범위로 함유하는 바, 상기 함유량이 2 몰 미만이면 올리고머나 저분자량 고분자가 생성되고 20 몰을 초과하는 경우에는 반응속도가 매우 낮고, 분자량이 매우 높은 고분자 생성되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

이러한 촉매는 상기 성분을 함유하여 통상의 촉매를 제조하는 방법으로 수행되는 바, 비극성 용매중에서 $-30 \sim 60$ °C의 온도에서 5분 ~ 2시간 동안 숙성하여 사용하거나, 부타디엔과 용매가 들어 있는 반응기에 촉매성분을 순차적으로 가하여 사용할 수 있다. 상기 순차적으로 가하여 사용하는 경우 순서는 특별한 의미를 가지지 않는다.

상기에서 제조된 촉매를 이용하여 디엔 중합을 수행하는 바, 본 발명은 구체적인 일례로 폴리부타디엔을 제조하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

먼저 상기에서 제조된 촉매와, 비극성용매의 존재하에서 디엔을 20 ~ 200 °C의 온도로 30분 ~ 3시간 동안 중합시킨다. 상기 중합온도 및 시간은 통상적인 디엔중합 형성을 위한 범위로 상기 조건을 벗어나는 경우에는 중합이 형성되지 않거나, 과도한 중합으로 인한 역효과가 우려되므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 상기 비극성 용매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 구체적으로 펜탄, 헥산, 헵탄, 사염화탄소, 벤젠, 톨루엔 및 비극성 혼합용매 등을 사용할 수 있다. 폴리부타디엔의 제조 시 반응원료로 사용되는 1,3-부타디엔과 비극성용매의 비율은 1 : 2 ~ 10 중량비를 유지하는 것이 바람직하며, 상기 비극성용매의 사용량이 2 중량비 미만이면 반응온도 및 분자량 조절이 어렵고, 고분자용액 이송에 문제가 발생하고, 10 중량비를 초과하는 경우에는 반응속도가 저하되므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 촉매의 제조 시, 디엔을 첨가할 수도 있는데, 디엔의 첨가에 의해 촉매의 활성을 유지할 수 있고, 침전의 생성을 막을 수 있으며, 최종적인 폴리부타디엔의 물성을 조절할 수 있다. 상기 디엔은 니켈 카르복실레이트 화합물 1 몰에 대하여 2 ~ 10 몰비를 사용하는 바, 상기 사용량이 2 몰비 미만이면 촉매의 침전이 발생하기 쉽고, 10 몰비를 초과하는 경우에는 고분자가 생성될 가능성이 있어 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

이외에도, 1,3-부타디엔의 중합반응을 완료시키기 위해서는 통상적으로 사용되는 반응정지제인 폴리옥시에틸렌글리콜포스페이트와 산화방지제인 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸을 첨가하여 사용할 수 있는 바, 상기 반응정지제와 산화방지제는 1,3-부타디엔에 대하여 각각 0.1 ~ 0.5 중량%와 0.3 ~ 1.0 중량% 범위로 사용할 수 있다.

상기 중합으로 제조된 폴리부타디엔은 1,4-시스 함량이 94% 이상이고, 분자량이 100,000 ~ 2,000,000이며, 무니점도 ($ML_{1+4}, 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)가 10 ~ 100 정도인 폴리부타디엔을 얻을 수 있다.

이하, 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 : $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 제조

클로로벤젠(80 mL), 니켈 아세테이트(3.2 g), 물(0.5 g), 옥탄산($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$, 8.6 g)을 250-mL 둥근플라스크에 넣고 교반을 하면서 비점까지 가열하여 3시간 반응을 시켰다. 이때, 딥-스탁 증류기를 이용해 반응 부산물을 제거하였다. 반응 후 클로로벤젠을 로타리-진공증류장치(50 °C)를 통하여 제거한 후, 겔투과크로마토그래피를 이용해 단량체인 초록색의 생성물을 얻었다. 질량, 적외선 및 자외선-가시광선 분광기를 통하여 구조를 확인하였으며, 그 결과를 다음 도 1과 도 2에 각각 나타내었다.

MS-MALDI m/z : calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_6\text{Ni}$ (M)⁺, 380.7; found 380. **UV-Visible**(λ_{max} , CH_2Cl_2): 680 nm.

실시예 2 : 촉매 제조

반응에 사용된 지글러-나타 촉매는 상기 실시예 1에서 제조된 단분자 니켈 옥토에이트(0.05% 톨루엔 용액), 삼불화보론 에틸에테르(1.5% 톨루엔 용액) 및 트리에틸알루미늄(0.8% 톨루엔 용액)이며, 단분자 100 g당 7.0×10^{-5} 몰의 니켈 촉매를 사용하였다.

반응촉매의 숙성은 질소를 충분히 불어넣어 준 후 고무마개로 밀봉한 100 mL 둥근 플라스크에 니켈 옥토에이트, 삼불화보론 에틸에테르 및 트리에틸알루미늄을 1:10:6 몰비로 순차적으로 가한 후 20 °C에서 1시간 동안 숙성시킨 다음 사용하였다.

중합과정은 2 L 압력 반응기에 질소를 충분히 불어 넣어준 후 헵탄, 상기에서 숙성된 지글러-나타 촉매와 단량체인 부타디엔 (100 g)을 가하고 60 °C에서 2시간 반응시켰다.

이때 중합용매는 단량체 함량에 대하여 5배이며, 반응 후 산화방지제로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸(0.5 g), 반응종결제로 폴리옥시에틸렌 포스페이트(0.2 g) 및 에탄올(3 mL)을 가하여 반응을 종결하였다.

실시예 3

반응에 사용된 지글러-나타 촉매는 상기 실시예 1에서 제조된 단분자 니켈 옥토에이트(0.05% 톨루엔 용액), 삼불화보론 에틸에테르(1.5% 톨루엔 용액) 및 트리에틸알루미늄(0.8% 톨루엔 용액)이며, 단분자 100 g당 4.0×10^{-5} 몰의 니켈 촉매를 사용하였다.

반응촉매의 숙성은 질소를 충분히 불어넣어 준 후 고무마개로 밀봉한 100 mL 둥근 플라스크에 니켈 옥토에이트, 삼불화보론 에틸에테르 및 트리에틸알루미늄을 1:10:6 몰비로 순차적으로 가한 후 20 °C에서 1시간 동안 숙성시킨 다음 사용하였다.

중합과정은 2 L 압력 반응기에 질소를 충분히 불어 넣어준 헥산 중합용매, 상기에서 숙성된 지글러-나타 촉매, 그리고 단량체인 부타디엔(100 g)을 가하고 60 °C에서 2시간 반응시켰다.

이때에 중합용매는 단량체 함량에 대하여 5배이며, 반응 후 산화방지제로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸(0.5 g), 반응종결제로 폴리옥시에틸렌 포스페이이트(0.2 g) 및 에탄올(3 mL)을 가하여 반응을 종결하였다.

비교예 1 : 다량체 니켈 나프테네이트

쇼덤 나프테닉 염(ca. mw 463, 9.26 g)을 물 (50 g)에 녹인 후, 염화 니켈 수용액 (50 mL, 0.2 M)에 천천히 상온에서 투입한 후, 교반을 1시간 동안 실시한다. 초록색 생성물을 톨루엔 (100 mL)을 이용하여 추출하였다. 추출 용액을 로타리-진공 증류장치(50 °C)를 통하여 건조한 후, 질량, 적외선 및 자외선-가시광선 분광기를 통하여 구조 분석을 실시하였으며, 그 결과를 다음 도 3 및 도 4에 각각 나타내었다.

MS-MALDI m/z : 1269.2, 1205.54, 1057.7, 844.3, 785.6, 576.4; **UV-Visible (λ_{max} , CH₂Cl₂):** 670 nm.

비교예 2 : 다량체 니켈 옥토에이트

쇼덤 옥탄오에이트 염(ca. mw 339, 6.18 g)을 물 (50 g)에 녹인 후, 염화 니켈 수용액 (50 mL, 0.2 M)에 천천히 상온에서 투입한 후, 교반을 1시간 동안 실시한다. 초록색 생성물을 톨루엔 (100 mL)을 이용하여 추출하였다. 추출 용액을 로타리-진공증류장치(50 °C)를 통하여 건조한 후, 질량, 적외선 및 자외선-가시광선 분광기를 통하여 구조 분석을 실시하였다.

MS-MALDI m/z : 997.5, 783.3, 577.6, 387.5, 365.7; **UV-Visible (λ_{max} , CH₂Cl₂):** 670 nm.

비교예 3

반응에 사용된 지글러-나타 촉매는 비교예 1에서 제조된 소량의 1,3-부타디엔을 함유하고 있는 Ni(나프테네이트)₂ (0.05% 톨루엔 용액), BF₃OEt₂ (1.5% 톨루엔 용액)와 AlEt₃ (0.8% 톨루엔 용액)이며, 단량체 100 g당 7.0×10^{-5} 몰의 니켈촉매를 사용하였다. 반응촉매의 숙성은 질소로 충분히 불어넣어 준 후 고무마개로 밀봉한 100 mL 둥근 플라스크에 Ni(나프테네이트)₂, BF₃OEt₂ 및 AlEt₃을 1:10:6 몰비 되도록 순차적으로 첨가한 다음, 20 °C에서 1시간 숙성시킨 후 사용하였다.

중합과정은 2L-압력반응기를 질소로 충분히 불어넣어 준 후 헥산 중합용매, 상기와 같이 숙성된 지글러-나타 촉매 및 단량체인 1,3-부타디엔 (100 g)을 첨가하고, 60 °C에서 2시간 동안 반응시켰다.

이때, 중합용매와 단량체의 비는 5이었으며, 반응 후 산화방지제로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸(0.5 g), 반응종결제로 폴리옥시에틸렌 포스페이이트(0.2 g) 및 에탄올(3 mL)을 가하여 반응을 종결하였다.

비교예 4

반응에 사용된 지글러-나타 촉매는 비교예 1에서 제조된 소량의 1,3-부타디엔을 함유하고 있는 Ni(나프테네이트)₂ (0.05% 톨루엔 용액), BF₃OEt₂ (1.5% 톨루엔 용액)와 AlEt₃ (0.8% 톨루엔 용액)이며, 단량체 100 g당 5.0 × 10⁻⁵ 몰의 니켈촉매를 사용하였다. 반응촉매의 숙성은 질소로 충분히 불어넣어 준 후 고무마개로 밀봉한 100 ml 둥근 플라스크에 Ni (나프테네이트)₂, BF₃OEt₂ 및 AlEt₃을 1:10:6 몰비 되도록 순차적으로 첨가한 다음, 20 °C에서 1시간 숙성시킨 후 사용하였다.

중합과정은 2L-압력반응기를 질소로 충분히 불어넣어 준 후 헥산 중합용매, 상기와 같이 숙성된 지글러-나타 촉매 및 단량체인 1,3-부타디엔 (100 g)을 첨가하고, 60 °C에서 2시간 동안 반응시켰다.

이때, 중합용매와 단량체의 비는 5이었으며, 반응 후 산화방지제로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸(0.5 g), 반응종결제로 폴리옥시에틸렌 포스페이트(0.2 g) 및 에탄올(3 mL)을 가하여 반응을 종결하였다.

비교예 5

반응에 사용된 지글러-나타 촉매는 비교예 2에서 제조된 니켈 옥토에이트(0.05% 톨루엔 용액), 삼불화보론에틸에테르 (1.5% 톨루엔 용액) 및 트리에틸알루미늄(0.8% 톨루엔 용액)이며, 단분자 100 g당 7.0 × 10⁻⁵ 몰의 니켈 촉매를 사용하였다.

반응촉매의 숙성은 질소를 충분히 불어 넣어 준 후 고무마개로 밀봉한 둥근 플라스크 (100 mL)에 니켈 옥토에이트, 삼불화보론 에틸에테르 및 트리에틸알루미늄을 1:10:6 몰비로 순차적으로 가한 후 20 °C에서 1시간 동안 숙성시킨 다음 사용하였다.

중합과정은 2 L 압력 반응기에 질소를 충분히 불어 넣어준 후 헵탄 중합용매, 상기에서 숙성된 지글러-나타 촉매, 그리고 단량체인 부타디엔(100g)을 가하고 60 °C에서 2시간 반응시켰다.

이때에 중합용매는 단량체 함량에 대하여 5배이며, 반응 후 산화방지제로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸(0.5 g), 반응종결제로 폴리옥시에틸렌 포스페이트(0.2 g) 및 에탄올(3 mL)을 가하여 반응을 종결하였다.

다음 표 1은 실시예 2 ~ 3 및 비교예 3 ~ 5에서 사용된 촉매의 조성, 니켈농도 및 수율을 나타내었으며, 다음 표 2는 이에 따른 무너점도, 용액점도, 1,4-시스함량, 중량평균분자량 및 분자량분포 등의 물성을 측정하여 다음 표 2에 나타내었다.

[표 1]

구 분	촉매 조성	Ni 농도 (몰)	수율 (%)
실시예 2	니켈 옥토에이트/삼불화보론에틸에테르/TEA	7.0 × 10 ⁻⁵	100
실시예 3	니켈 옥토에이트/삼불화보론에틸에테르/TEA	4.0 × 10 ⁻⁵	93
비교예 3	니켈 나프테네이트/삼불화보론에틸에테르/TEA	7.0 × 10 ⁻⁵	87
비교예 4	니켈 나프테네이트/삼불화보론에틸에테르/TEA	5.0 × 10 ⁻⁵	65
비교예 5	니켈 옥토에이트/삼불화보론에틸에테르/	7.0 × 10 ⁻⁵	85

TEA : 트리에틸알루미늄

[표 2]

구 분	무너점도 ML(1+4, 100 °C)	용액점도 (cps)	시스 함량 (%)	중량평균분자량 (Mw)	분자량분포(MWD)

실시예 2	38	158	96.1	405000	3.60
실시예 3	58	250	96.5	452000	3.12
비교예 3	39	282	95.9	501000	4.60
비교예 4	65	546	96.3	683000	4.26
비교예 5	48	370	96.0	567000	4.37

상기 표 2에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 단분자 니켈 카르복실레이트를 사용한 실시예 2 ~ 3이 다량체 니켈 카르복실레이트를 사용한 비교예 3 ~ 5에 비해 1,3-부타디엔을 중합하는 데 있어서, 높은 촉매 활성을 보였으며, 1,4-시스합량이 94% 이상이고, 생성된 폴리부타디엔의 용액점도가 낮으며, 분자량분포가 좁은 범위를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 특정의 단분자 니켈 카르복실레이트 화합물을 디엔중합 촉매로 적용하면, 활성도가 30% 이상 증가하였고, 시스합량이 94% 이상이며, 분자량 분포가 좁고, 겔이 없고, 용액점도가 낮은 폴리부타디엔을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 의 질량분석 데이터를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 의 적외선 분광기 데이터를 나타낸 것이다.

도 3은 비교예 1에서 제조된 다량체 니켈 나프터네이트의 질량분석 데이터를 나타낸 것이다.

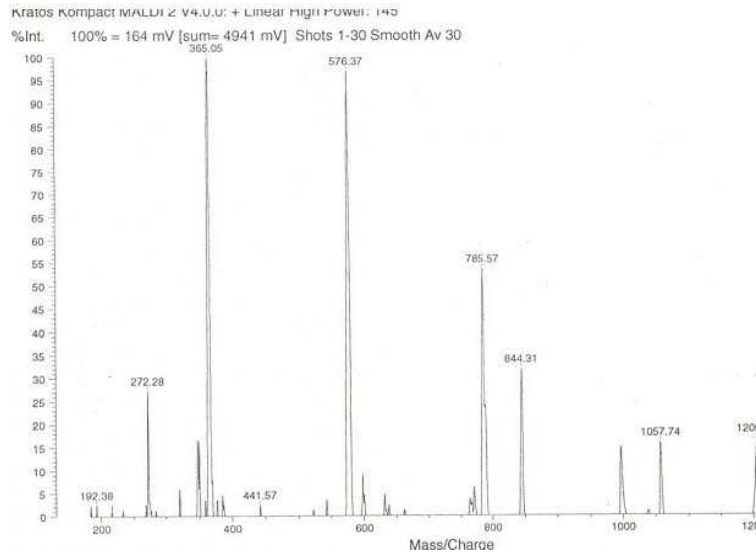
도 4는 비교예 1에서 제조된 다량체 니켈 나프터네이트의 적외선 분광기 데이터를 나타낸 것이다.

도 5는 비교예 2에서 제조된 다량체 니켈 옥토에이트의 질량분석 데이터를 나타낸 것이다.

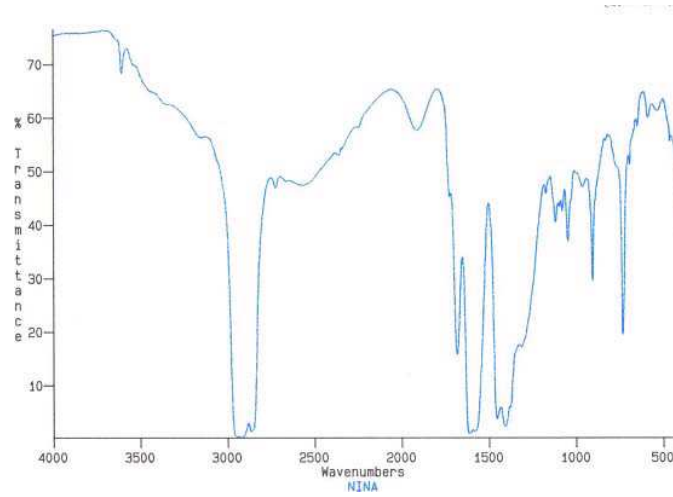
도 6은 비교예 2에서 제조된 다량체 니켈 옥토에이트의 적외선 분광기 데이터를 나타낸 것이다.

도면

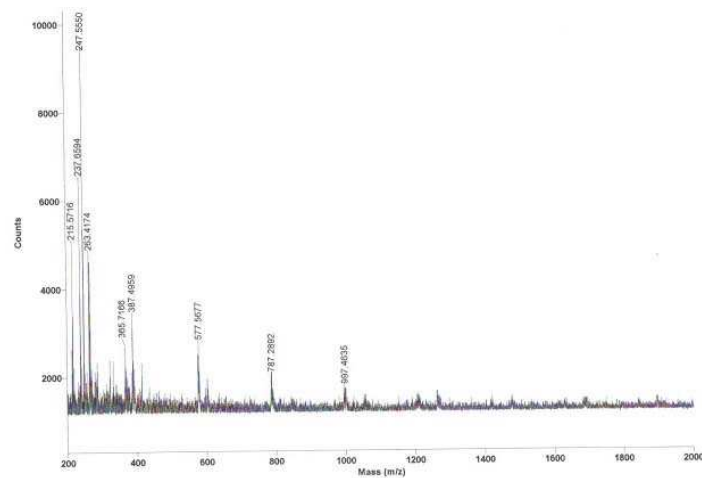
도면3



도면4



도면5



도면6

