(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C08F 8/04

(45) 공고일자 2001년09월22일
(11) 등록번호 10-0295599
(24) 등록일자 2001년05월02일

(21) 출원번호 10-1998-0040927
(22) 출원일자 1998년09월30일

(65) 공개번호 특2000-0021700
(43) 공개일자 2000년04월25일

(73) 특허권자 금호석유화학 주식회사
박찬구
서울 종로구 서린동 70번지

(72) 발명자 고영훈
대전광역시 유성구 전민동 청구 나래아파트 108-1105
정선경
대전광역시 유성구 전민동 청구 나래아파트 106-305

(74) 대리인 김능균

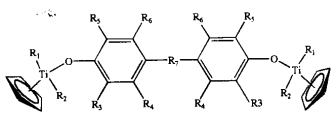
심사관 : 김장강

(54) 공역디엔 중합체의 수소화 방법

요약

본 발명은 공역디엔 모노머의 단일중합체 또는 공역디엔 모노머와 비닐방향족 모노머와의 공중합체에 있어서 공역디엔 단위의 불포화 이중결합에 선택적으로 수소를 첨가하는 방법에서 촉매로서 모노시클로펜타디에닐티타늄 화합물을 적절한 용매 내에서 유기알칼리 금속과 혼합하여 제조된 고활성을 갖는 다음 화학식 1로 표시되는 새로운 균일상 유기티타늄 촉매를 사용하는 방법에 관한 것으로서, 이같은 촉매를 사용하면 급격하지 않은 반응 속도를 유지하면서도 높은 수율의 수소 첨가율과 수소화 재현성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 공역디엔계 중합체나 공역디엔계 모노머와 비닐치환 방향족 모노머와의 공중합체에 있어서 공역디엔 단위의 불포화 이중결합만을 극히 선택적으로 수소화할 수 있다.

화학식 1



상기 식에서, R_1과 R_2는 서로 같거나 다른 것으로서, 불소, 염소, 브롬이나 요오드기와 같은 할로겐 원자 중에서 선택된 것이고, R_3 R_6는 서로 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소원자수 1 12의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소원자수 6 20의 아릴기, 아릴록시기 또는 시클로알킬기로부터 선택된 것이며, R_7은 탄소원자수 2 4의 알킬기 또는 에테르기, 산소원자 또는 황 원자 중에서 선택된 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 공역디엔 중합체의 수소화 방법에 관한 것으로서, 개질제 등으로 사용되는 공중합체의 내구성 및 내산화성, 내후성 등을 향상시키기 위하여 공역디엔 단위의 불포화 이중결합에 선택적으로 수소를 첨가하는 데 있어서 고활성을 갖는 새로운 균일상 유기티타늄 촉매를 이용, 매우 높은 수율의 수소 첨가율과 수소화 재현성을 나타낼 수 있으면서 선택적으로 공역디엔 단위의 불포화 이중결합만을 수소화하는 방법에 관한 것이다.

1,3-부타디엔이나 이소프렌과 같은 공역디엔(conjugated diene) 모노머의 중합체 또는 공역디엔류와 이들과 공중합이 가능한 스티렌과 같은 비닐방향족 모노머와의 공중합체 등은 엘라스토머(elastomer)로서 널리 사용되고 있다.

이러한 중합체들은 중합체 내부 사슬에 이중결합들을 가지고 있음으로써 가황(vulcanization)이 가능하나, 이러한 구조적 특성은 내구성과 내산화성을 저하시키는 요인으로 작용하기도 한다.

한편, 열가소성 엘라스토머로서 사용되는 공역디엔과 비닐방향족 모노머와의 블록 공중합체들은 별도의 가황 과정을 거치지 않고도 그에 준하는 물성을 발현함으로써 재사용이 가능하여 흔히 내충격성 투명수지 또는 폴리올레핀 및 폴리스티렌 수지의 개질제로 사용된다.

그러나, 이러한 중합체의 이중결합은 상기에서 언급되어진 바와 같이 유리하게 작용하기도 하는 반면, 최종 물질의 내열성 및 내산화성, 내후성 등의 안정성을 치명적으로 저하시키는 극히 상반적인 특성도 함께 갖는다.

따라서, 이러한 중합체는 외부에 노출되지 않는 범위에서만 사용해야 하므로 용도에 있어서 제한적이다.

한편, 이같은 문제점을 해결하여 내구성과 내산화성을 개선시키기 위한 방안으로는 중합체 내의 이중결합들에 수소를 첨가함으로써 부분 또는 완전 포화시키는 방법이 있다.

올레핀성 이중결합을 갖고 있는 중합체를 수소화시키는 방법에 대해서는 여러 방법들이 보고되어 있는 바, 크게 두 가지로 나눌 수 있다.

첫 번째 방법은 불균일계 촉매를 사용하는 방법이고, 두 번째 방법은 지글러성 촉매 또는 로듐이나 티타늄과 같은 유기금속화합물의 균일계 촉매를 사용하는 방법이다.

이 중, 불균일계 촉매를 사용한 수소화 반응은 올레핀성 중합체를 적절한 용매에 녹인 다음 불균일계 촉매의 존재 하에 수소를 접촉시키는 방법인 바, 이같은 방법은 중합체의 입체장애로 인해 혼화성이 부족하며 상대적으로 반응물인 중합체의 점도가 높기 때문에 반응물과 촉매간의 접촉이 용이하지 않은 문제점이 있다. 또한 중합체가 촉매 표면에 강하게 흡착되어 한번 수소가 첨가되면 떨어지지 않아 수소화되지 않은 다른 중합체가 활성점에 접근하기가 매우 어렵다. 이러한 경우 이중결합들에 완전히 수소를 첨가시키기 위해서는 다량의 촉매와 고온, 고압의 가혹한 반응조건이 요구되는데, 그 결과 종종 중합체의 분해와 겔화를 초래하게 된다. 특히, 이러한 가혹한 반응조건으로 수소화를 진행하는 경우 공역디엔과 비닐방향족 모노머와의 공중합체의 경우에 있어서는 방향족 모노머의 이중결합이 동시에 포화되어 올레핀성 중

합체만을 선택적으로 수소화하기 어렵다.

뿐만 아니라 수소화된 중합체 용액으로부터 촉매를 물리적으로 분리하기가 극히 어렵고, 어떤 불균일계 촉매는 중합체와 강하게 흡착하기 때문에 이를 완전히 제거하는 것이 불가능한 경우도 있다.

반면에 균일계 촉매를 사용하는 수소화 반응은 불균일계 촉매를 사용한 경우에 비하여 활성이 높고, 적은 양으로도 저온 저압의 온화한 조건에서 높은 수율로 수소화를 진행할 수 있다. 뿐만 아니라, 저온 저압의 수소화 조건을 적절하게 조절하여 줌으로써 비닐방향족 모노머와 공역디엔계 모노머와의 공중합체 사슬 중에서 방향족 모노머의 이중결합을 제외한 공역디엔계 모노머의 이중결합에만 수소를 첨가할 수 있는 즉, 선택적 수소화 기능도 부여할 수 있다.

그럼에도 불구하고 균일계 촉매를 사용하여 공역디엔 중합체의 이중결합을 수소화하는 방법은 촉매 자체의 안정성이 낮고, 분해된 상태로 존재하는 촉매를 수소화된 중합체로부터 분리해내는 것이 매우 어려운 단점이 있다.

한편, 공역디엔 중합체의 불포화 이중결합을 수소화 또는 선택적 수소화하는 몇 가지 방법이 보고되어 있는 바, 예를 들면 미합중국 특허 제 3,494,942 호; 제 3,634,594 호; 제 3,670,054 호; 및 제 3,700,633 호 등에는 에틸렌성 불포화 이중결합을 함유하는 중합체 및 방향족과 에틸렌성 불포화 이중결합을 갖는 중합체를 수소화 또는 선택적으로 수소화하기 위해 선행기술에 공지된 적합한 촉매, 특히 8, 9, 10족 금속을 함유하는 촉매 또는 촉매전구 물질을 사용하는 방법에 대해 기술되어 있다.

상기 특허에 기술된 방법에서 사용된 촉매는 9, 10족 금속, 특히 니켈 또는 코발트 화합물을 알루미늄 알킬과 같은 적합한 환원제와 조합하여 제조된 것이다. 또한 알루미늄 알킬이 바람직한 환원제이나, 이외에도 원소 주기율표의 1족, 2족 및 13족 금속, 특히 리튬, 마그네슘 및 알루미늄 알킬 또는 수소화물이 효과적인 환원제라고 선행기술에 공지되어 있다. 이때, 1족, 2족 및 13족 금속과 8, 9 및 10족 금속은 0.1:1 20:1 몰비, 바람직하게는 1:1 10:1 몰비의 범위에서 조합된다.

미합중국 특허 제 4,501,857 호에는 적어도 하나의 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물 및 적어도 하나의 탄화수소 리튬화합물의 존재 하에 공역디엔 중합체를 수소화함으로써, 상기 중합체 내의 이중결합을 선택적으로 수소화할 수 있음을 밝혔다.

그리고, 미합중국 특허 제 4,980,421 호에는 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물을 적당한 조합비의 알콕시 리튬화합물과 함께 직접 첨가하여 사용하거나, 유기 리튬화합물을 알콜성 또는 페놀성 화합물, 반응혼합물로서 첨가될 수 있는 알콕시 리튬화합물 및 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 화합물을 조합하여 사용함으로써 유사 수소화 활성을 갖게 할 수 있음을 밝혔다. 여기서 사용된 촉매는 수소화 중합체의 안정성에 역으로 영향을 주지 않을 만큼 소량 사용하더라도 효과적일만큼 활성이고, 탈회단계를 요하지 않는 것으로 언급하였다.

미합중국 특허 제 4,673,714 호에서는 비스(시클로펜타디에닐)티타늄화합물이 바람직하게 공역디엔의 이중결합을 수소화하며, 이때 알킬리튬의 사용은 요하지 않음을 밝혔다. 이러한 티타늄화합물의 구체적인 예는 비스(시클로펜타디에닐)티타늄 디아릴 화합물이며, 탄화수소 리튬화합물을 사용하지 않는 것을 이 촉매 시스템의 장점으로 언급하였다.

또한, 미합중국 특허 제 5,039,755 호에는 적합한 용매에서 공역디엔 단량체를 유기알칼리 금속 중합개시제로 중합 또는 공중합하여 리빙중합체(living polymer)를 생성시키는 것을 포함하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법에 대해 제시되어 있다. 이때, 생성된 리빙중합체는 수소의 첨가로 중합이 종결된다. 종결된 중합체의 공역디엔 단위에서 이중결합의 선택적 수소화는 $(C_5H_5)_2TiR_2$ (여기서, R은 아릴알킬기) 촉매 존재 하에서 수행되었다.

미합중국 특허 제 5,243,986 호에서는 스티렌-부타디엔-이소프렌의 공중합체를 특정의 티타노센 화합물과 환원제를 사용함으로써 공역디엔의 이중결합만을 선택적으로 수소화할 수 있음을 밝혔다.

그리고, 미합중국 특허 제 5,583,185 호에는 균일계 촉매로서 $Cp_2Ti(PhOR)_2$ (단, 여기서 Cp는 시클로펜타디에닐이며, OR은 탄소원자수 1 4인 알콕시화합물이다.) 또는 Cp_2TiR_2 (단, 여기서 R은 CH_2PPh_2 이다)를 사용하여 공역디엔의 이중결합을 수소화하는 방법에 대해 기술되어 있다.

그러나, 상기와 같은 균일계 촉매는 일반적으로 외부의 환경에 매우 민감하여 공기 중 또는 수분이 있는 경우 쉽게 변질되며, 수소화 활성이 촉매의 환원상태에 따라 크게 변화되는 문제가 있다. 결국 수소화 반응의 재현성이 떨어지는 양상을 보이므로, 고수소화율과 높은 재현성을 동시에 만족하는 수소화된 중합체를 얻는 데 어려움이 있다.

또한 촉매 활성종이 반응이 진행됨에 따라서 비활성의 물질로 변하는 경향이 있고, 결국 이로 인해 수소화 활성이 저하되어 반응 재현성을 떨어뜨리는 원인으로 작용하게 된다. 이러한 경향성은 중합체의 내구성과 내산화성을 향상시키는 것을 목적으로 하는 중합체 수소화 반응에 심각한 장애를 일으킨다. 뿐만 아니라 균일계 촉매에서는 수소화 반응 중의 촉매의 안정성에 따라 수소 첨가율이 많은 영향을 받는다.

따라서 균일계 촉매에 의한 중합체의 수소화 반응공정을 공업적으로 적용하는 데에는 상기한 문제점들이 있는 바, 이러한 문제점들을 개선할 수 있는 안정하고 재현성이 있는 고활성의 수소화 촉매의 개발이 강력히 요구되고 있다.

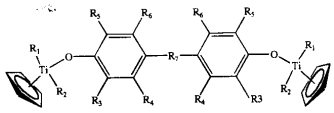
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기와 같은 균일계 촉매를 사용한 공역디엔 중합체의 불포화 이중결합을 수소화시키는 데 있어서의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 일반적인 균일계 수소화 촉매에 의한 문제점들을 지양함과 동시에 고수소화율과 높은 재현성으로 수소화된 중합체를 생산할 수 있는 새로운 촉매를 사용한 수소화 방법을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 공역디엔 중합체의 수소화 방법은 공역디엔 모노머의 단독 중합체 및 공역디엔 모노머와 방향족 비닐모노머와의 공중합체 중에서 선택된 중합체에 있어서 공역디엔의 이중결합만을 선택적으로 수소화 하는 공정으로서, 1) 유기 알칼리 금속을 개시제로 사용하여 적어도 하나의 공역디엔 모노머를 단독중합 또는 비닐방향족 모노머와 공중합하여 리빙중합체(living polymer)를 제조하는 단계; 2) 상기 리빙중합체를 수소 처리하여 말단을 실활시키는 단계; 및 3) 말단 처리된 고분자에 다음 화학식 1로 표시되는 모노시클로펜타디에닐 티타늄 화합물을 수소와 함께 가하여 선택적으로 불포화 이중결합을 수소화시키는 단계로 이루어진 데 그 특징이 있다.

화학식 1



상기 식에서, R_1 과 R_2 는 서로 같거나 다른 것으로서, 불소, 염소, 브롬이나 요오드기와 같은 할로겐 원자 중에서 선택된 것이고,

R_3 R_6 는 서로 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소원자수 1 12의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소원자수 6 20의 아릴기, 아릴록시기 또는 시클로알킬기로부터 선택된 것이며,

R_7은 탄소원자수 2 4의 알킬기 또는 에테르기, 산소원자 또는 황 원자 중에서 선택된 것이다.

이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 수소화 반응에서 사용되는 상기 화학식 1로 표시되는 촉매는 모노시클로펜타디에닐티타늄 화합물을 적합한 용매 내에서 유기 알칼리금속과 혼합하여 반응시킴으로써 얻어진다.

이와같은 형태의 촉매를 사용하여 공역디엔 중합체의 불포화 이중결합을 수소화시키는 경우, 촉매종 자체에 적절한 입체적 장애를 부여함으로써 중합체 용액과의 혼화성을 증진시켜 촉매종과 중합체와의 접촉을 극대화할 수 있다.

또한, 촉매종 자체간의 회합을 격감시킴으로써 촉매종의 수명을 유지하여 보다 더 온화한 조건으로 수소화를 수행할 수 있도록 한다.

그리고, 본 발명에 의한 올리고머 상태의 모노시클로펜타디에닐티타늄 화합물 촉매를 사용하여 공역디엔 중합체의 불포화 이중결합을 수소화시키는 경우 촉매 활성이 우수하여 온화한 조건에서 수소화를 수행할 수 있고, 특히 공역디엔계 화합물과 비닐치환 방향족 탄화수소와의 공중합체에 있어서 공역디엔 단위의 불포화 이중결합을 극히 선택적으로 수소화할 수 있다.

이같은 역할을 하는 상기 화학식 1로 표시되는 촉매의 구체적인 예는 다음과 같다; 4,4'-부틸리덴-비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 플루오라이드), 4,4'-부틸리덴-(비스(6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 클로라이드), 4,4'-부틸리덴-비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 브로마이드), 4,4'-부틸리덴-비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 아이오다이드), 4,4'-티오비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 플루오라이드), 4,4'-티오비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 클로라이드), 4,4'-티오비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 브로마이드) 및 4,4'-티오비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 아이오다이드) 중에서 선택된 것이며, 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

이와 같은 수소화 촉매의 사용량은 중합체 100g 당 티타늄금속 몰 기준 0.01 20mmol이 적당하며, 더욱 바람직하게는 중합체 100g 당 티타늄금속 몰 기준 0.05 2mmol이 적절하다.

상기의 수소화 촉매를 사용하여 분자량 500 1,000,000인 공역디엔 중합체 또는 공역디엔과 공중합이 가능한 비닐치환 방향족 모노머와의 공중합체와 랜덤 또는 블록공중합체의 공역디엔 단위의 불포화 이중결합에 수소를 첨가할 수 있다.

수소첨가를 위해서는 우선, 중합체를 제조하여 리빙 중합체(living polymer)를 얻어야 한다.

잘 알려진 바와 같이, 에틸렌성 불포화 이중결합 및 임의의 방향족 불포화 이중결합을 함유하는 중합체는 하나 이상의 폴리올레핀, 특히 디올레핀을 단독 중합하거나, 하나 이상의 알케닐 방향족 탄화수소 단량체와 공중합하여 제조될 수 있다.

공중합체는 선형, 성상 또는 방사상 뿐만 아니라 랜덤, 테이퍼드, 블록 또는 이들의 조합일 수 있다.

에틸렌성 불포화 이중결합 단독이나, 방향족 및 에틸렌성 불포화 이중결합 둘 다를 함유하는 공중합체는 유기리튬 화합물과 같은 음이온성 개시제 또는 중합촉매를 사용하여 제조될 수 있다. 상기 중합체 제조시 그 방법은 통상의 방법, 즉 벌크, 용액 또는 유탁액 기술을 사용할 수 있다.

이때 유기 리튬 화합물로는 n-부틸리튬 또는 s-부틸리튬을 사용할 수 있다.

여기서, 음이온형으로 중합될 수 있는 공역디엔계 화합물은 1,3-부타디엔, 이소프렌, 피페릴렌, 페닐부타디엔, 3,4-디메틸-1,3-헥사디엔, 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔 등과 같은 4 12개의 탄소원자를 함유한 공역디엔계 화합물을 사용할 수 있고, 바람직하기로는 탄소원자수 4 9인 공역 디올레핀을 사용하는 것이다.

그리고, 상기 공역디엔계 화합물과 공중합이 가능한 비닐방향족 탄화수소는 스티렌, 각종 알킬기로 치환된 스티렌, 알콕시기로 치환된 스티렌, 2-비닐 피리딘, 4-비닐 피리딘, 비닐 나프탈렌, 알킬기로 치환된 비닐 나프탈렌 등과 같은 비닐 아릴 화합물을 포함한다.

본 발명의 수소화 반응은 불활성 용매 중에서 공역디엔을 중합하여 얻어진 중합체를 사용하여 수행된다.

여기서, 불활성 용매란 중합이나 수소화 반응의 어떠한 반응물과도 반응하지 않는 용매를 의미하며, 적합한 용매로는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄 등의 지방족 탄화수소류; 시클로헥산, 시클로헵탄과 같은 지방족 고리 탄화수소류; 및 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란과 같은 에테르류를 들 수 있으며, 이들 중에서 선택하여 단독 또는 혼합 사용할 수 있다.

또한 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소도 선택된 수소화 반응조건 하에서 방향족성 이중결합에 수소가 첨가되지 않는 범위 내에서 사용할 수 있다.

본 발명의 수소화 반응은 용매에 대한 중합체의 농도가 1 50중량%, 바람직하게는 5 25중량%에서 수행된다.

상기와 같이 중합이 완료되면, 그 다음 단계로, 리빙 상태로 존재하는 중합체 용액을 상온 80℃의 온도 범위에서 5 기압의 수소 압력으로 수 분 360분 동안 교반시킴으로써 말단의 음이온을 실활시킨다. 이때, 말단 음이온의 실활 완료점은 리빙중합체의 고유 색깔인 주홍색이 무색으로 변하는 시점으로 판단하며, 육안 또는 자외선 분광기를 사용하여 확인한다.

리빙 상태 중합체의 말단을 실활시키는 방법은 상온 80℃의 온도에서 5kg·f/㎠의 수소 압력으로 수분 360분 동안 교반시키는 것이며, 바람직하게는 30분 90분 동안 교반시키는 것이 적당하다.

마지막으로, 말단 처리된 용액을 다시 수소나 불활성 기체 분위기 하에서 일정온도로 유지한 후, 교반 또는 미교반 상태에서 상기 화학식 1로 표시되는 수소화 촉매를 첨가하고, 그 다음 수소 가스를 일정 압력으로 주입함으로써 수소화 반응이 완료된다.

이때, 불활성 기체는 헬륨, 질소 및 알곤 등으로서, 수소화 반응의 어떠한 반응물과도 반응하지 않는 가스를 의미하며, 공기나 산소는 수소화 촉매를 산화 또는 분해시켜 촉매의 활성저하를 초래하므로 바람직하지 않다.

수소화 반응은 일반적으로 0 150℃의 온도범위에서 수행된다. 만일, 그 온도가 0℃ 보다 낮으면 촉매의 활성이 저하됨과 동시에 수소 첨가속도도 떨어져 다량의 촉매를 필요로 하게 되므로 경제적이지 못할 뿐만 아니라, 수소화된 중합체의 불용화로 중합체가 석출되기 쉽다. 반면, 반응온도가 150℃ 보다 높으면 촉매종의 변종 및 분해를 초래하여 중합체의 겔화나 분해를 유발시키기 쉽고, 또한 방향족성 이중결합에 수소화가 일어나기 쉽게 되어 수소 첨가의 선택성이 저하되는 경향이 있다. 이와같은 점을 고려하여 볼 때 반응온도는 50 140℃의 범위가 보다 바람직하다.

또한, 수소화 반응에 사용되는 수소의 압력은 특별히 제한된 것은 아니나, 1 100kg·f/㎠가 적합하다. 만일, 수소의 압력이 1kg·f/㎠ 미만인 경우에는 수소화 속도가 느려지고, 100kg·f/㎠를 초과한 압력에서는 실질적으로 불필요한 부반응인 겔화가 초래되므로 좋지 않다. 더욱 바람직하게는 수소압력이 2 30kg·f/㎠인 것으로, 촉매 첨가량 등 수소화 조건과의 관계에서 최적 수소압력이 선택되는 바, 실질적으로 수소화 촉매량이 적을 때는 수소압력은 고압인 것이 바람직하다.

그리고, 본 발명의 수소화 반응시간은 통상 수분 1440분이다. 더욱 바람직하게는 30분 360분이 적당하다. 다른 수소화 반응조건의 선택에 있어서 수소화 반응시간은 상기 범위 내에서 적절히 선택하여 실시된다. 본 발명의 수소화 반응은 배치식, 연속식 등 어떠한 방법을 사용해도 무방하다.

한편, 수소화 반응의 진행은 수소 흡수량을 추적하는 것으로 파악할 수 있다.

본 발명의 촉매를 사용하여 수소화하는 경우, 중합체의 공역디엔 단위의 불포화 이중결합이 50% 이상, 바람직하게는 90% 이상 수소화된 중합체를 얻는 것이 가능하다. 더욱 바람직하게는 공역디엔과 비닐방향족 탄화수소와의 공중합체를 수소화하는 경우 공역디엔 단위의 불포화 이중결합의 수첨율이 90% 이상인 동시에 방향족성 이중결합의 수첨율이 5% 미만으로 공역디엔 단위의 불포화 이중결합을 선택적으로 수소화시킨 공중합체를 얻는 것이 가능하다.

이상과 같이 고활성의 새로운 촉매를 사용하여 공역디엔 중합체를 수소화하는 경우, 온화한 조건으로 수소화를 수행할 수 있고, 특히 공역디엔과 비닐방향족 탄화수소와의 공중합체에 있어서의 공역디엔 단위의 불포화 이중결합을 극히 선택적으로 수소화 할 수 있다. 또한, 본 발명의 촉매를 사용한 수소화에 사용되는 원료가 공역디엔 중합체이므로 동일 반응기에서 연속적으로 수소화가 가능하며, 동시에 소량의 촉매첨가로도 극히 높은 활성을 나타낼 수 있으므로, 경제적이고 간편한 공정으로서 공업적으로 적용하기에 유리하다.

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 상세하게 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

제조예 1 : 4,4'-부틸리덴-비스((6-tt-부틸-3-메틸페녹시)CpTiCl22)촉매 합성

200㎖의 슈렝크(schlenk) 반응기에 불활성 기체 분위기 하에서 4.4g의 모노시클로펜타다이에닐 티타늄트라이클로라이드($CpTiCl_3$)를 100㎖의 톨루엔에 녹인 후, 4,4'-부틸리덴-비스(6-t-부틸-3-메틸페놀)과 n-부틸리튬을 반응시켜 얻은 4,4'-부틸리덴-비스(6-t-부틸-3-메틸페녹시) 리튬 10mmol을 서서히 가한 다음, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 1시간 경과 후 혼합물의 일부를 취하여 NMR 분석기를 이용하여 반응결과를 확인하였다.

수율: 91%

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ (ppm):7.049(ArH,2H,s), 6.401(ArH,2H,s), 6.673(C_5H_5,10H,s)

4.011(CH,1H,t), 2.117(CH_3,6H,s),

1.331($C(CH_3)_3$;$CH(CH_2)_2$,22H,s), 0.971(CH_3,3H,t)

제조예 2:4,4'-티오비스((6-tt-부틸-3-메틸페녹시)CpTiCl22) 촉매 합성

200㎖의 슈렝크(schlenk) 반응기에 불활성 기체 분위기 하에서 4.4g의 모노시클로펜타다이에닐 티타늄트라이클로라이드($CpTiCl_3$)을 100㎖의 톨루엔에 녹인 후, 4,4'-티오비스(6-t-부틸-3-메틸페놀)과 n-부틸리튬을 반응시켜 얻은 4,4'-티오비스(6-t-부틸-3-메틸페녹시) 리튬 10mmol을 서서히 가한 다음, 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 1시간 경과 후 혼합물의 일부를 취하여 NMR 분석기를 이용하여 반응결과를 확인하였다.

수율: 92%

^{1}H-NMR($CDCl_3$) δ (ppm):6.987(ArH,2H,s), 6.493(ArH,2H,s), 6.673(C_5H_5,10H,s)

2.295(CH_3,6H,s), 1.217($C(CH_3)_3$,18H,s)

제조예 3 : 스티렌-부타디엔-스티렌형 블록 공중합체 합성

10ℓ의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 4800g을 넣고 테트라하이드로퓨란 11g, 스티렌모노머 124g 및 n-부틸리튬 16mmol을 주입한 후 30분간 중합한 다음, 1,3-부타디엔 모노머 552g을 반응기 내로 주입하여 1시간 동안 중합하였다. 마지막으로 스티렌 모노머 124g을 첨가하고 30분 동안 중합시킨 후, 리빙상태의 중합체 용액을 60℃에서 5기압의 수소 압력으로 60분 동안 교반하여 말단의 음이온을 실활시켰다.

결과적으로 결합 스티렌 함유율 31.0%(블록스티렌 함량 30.0%), 부타디엔 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 38.5%(전 중합체 환산 26.6%), 수평균 분자량 약 50,000인 스티렌-부타디엔-스티렌형 블록 공중합체를 얻었다.

제조예 4 : 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체 합성

10ℓ의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 6000g을 넣고 테트라하이드로퓨란 100g, 스티렌모노머 130g 및 부타디엔 모노머 870g을 넣은 후 n-부틸리튬 10mmol을 첨가하여 1시간 동안 중합시킨 다음, 리빙상태의 중합체 용액을 60℃에서 5기압의 수소 압력으로 60분 동안 교반시킴으로써 말단의 음이온을 실활시켰다.

결과적으로 결합 스티렌 함유율 13%, 부타디엔 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 57%, 수평균 분자량 약 100,000인 스티렌-부타디엔 랜덤 공중합체를 얻었다.

제조예 5 : 부타디엔 단독중합체 합성

10ℓ의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 6000g을 넣고 부타디엔 모노머 1000g을 넣은 후 n-부틸리튬 10mmol을 첨가하여 2시간 동안 중합시킨 다음, 리빙상태의 중합체 용액을 60℃에서 5기압의 수소 압력으로 60분 동안 교반하여 말단의 음이온을 실활시켰다.

결과적으로 부타디엔 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 10%, 시스 결합 함유율35%, 수평균 분자량 약 100,000인 부타디엔 단독중합체를 얻었다.

제조예 6 : 이소프렌 단독중합체 합성

10ℓ의 오토클레이브 반응기 중에 시클로헥산 6000g을 넣고 이소프렌 모노머 1000g을 넣은 후 n-부틸리튬 20mmol을 첨가하여 2시간동안 중합시킨 다음, 리빙상태의 중합체 용액을 60℃에서 5기압의 수소 압력으로 60분 동안 교반하여 말단의 음이온을 실활시켰다.

결과적으로 이소프렌 단위의 1,2-비닐 결합 함유율 10%, 수평균 분자량 약 50,000인 이소프렌 단독중합체를 얻었다.

실시예 1 3

각각 상기 제조예 3 5에 따라 얻어진 중합체 400g을 포함하는 용액 2800g을 5ℓ오토클레이브 반응기에 넣고 400rpm(분당회전수)에서 60℃로 가열하였다. 그 다음 상기 제조예 1에 따라 제조된 촉매 1.6mmol을 상기 중합체 용액에 첨가한 후 반응기를 10 kg·f/㎠의 수소로 가압하여 수소화 반응을 180분 동안 진행하였다. 반응 종료 후 반응기를 냉각시키고 압력을 상압으로 낮춘 후 반응용액을 메탄올에 투입하여 고분자를 침전시켰다.

얻어진 수소화된 폴리머의 최종 수소화율에 있어서 부타디엔 단위의 수소화율 및 스티렌 단위의 수소 첨가율을 ^{1}H-NMR 분석을 통해 확인하였으며, 그 결과는 다음 표 1과 같다.

[표 1]

실시예	1	2	3
고분자(제조예)	3	4	5
부타디엔 단위의 수첨율(%)	97	98	96
스티렌 단위의 수첨율(%)	1 미만	1 미만	1 미만

실시예 4 6

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 실시하되, 다만 각각 상기 제조예 3 5에 따라 얻어진 중합체를 사용하고 촉매로서 상기 제조예 2에서 얻어진 화합물을 사용하였다. 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

실시예	4	5	6
촉매(제조예)	2		
고분자(제조예)	3	4	5
부타디엔 단위의 수첨율(%)	97	97	95
스티렌 단위의 수첨율(%)	1 미만	1 미만	1 미만

실시예 7 8

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수소화 반응을 실시하되, 다만 상기 제조예 6에 따라 얻어진 중합체를 사용하고, 촉매로서 상기 제조예 1, 2에 따라 얻어진 화합물을 사용하였다. 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

[표 3]

실시예	7	8
촉매(제조예)	1	2
이소프렌 단위의 수첨율(%)	95	95
스티렌 단위의 수첨율(%)	1 미만	1 미만

상기 표 1 3의 결과로부터 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 공역디엔 중합체의 수소화를 수행하는 경우 촉매 활성이 우수하여 온화한 조건하에서 수소화가 가능하고, 특히 공역디엔계 화합물과 비닐치환 방향족 탄화수소와의 공중합체에 있어서 공역디엔 단위의 불포화 이중결합만을 극히 선택적으로 수소화함을 알 수 있다.

발명의 효과

이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 모노시클로펜타디에닐티타늄 화합물 촉매를 사용하여 공역디엔 중합체의 불포화 이중결합을 수소화하는 경우, 촉매종 자체에 적절한 입체적 장애를 부여함으로써 중합체 용액과의 혼화성을 증진시켜 촉매종과 중합체와의 접촉을 극대화할 수 있고; 촉매종 자체간의 회합을 격감시킴으로써 촉매종의 수명을 유지하여 보다 더 온화한 조건으로 수소화를 수행할 수 있을 뿐만 아니라; 공역디엔계 화합물과 비닐치환 방향족 탄화수소와의 공중합체에 있어서 공역디엔 단위의 불포화 이중결합을 극히 선택적으로 수소화할 수 있으며; 공역디엔 중합체를 원료로 사용하므로 동일 반응기에서 연속적으로 수소화가 가능하고, 동시에 소량의 촉매첨가로 극히 높은 활성을 나타낼 수 있는 경제적이고 단순한 공정이므로 공업적으로 특히 유용하게 사용할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

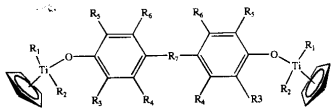
공역디엔 모노머의 단독 중합체 및 공역디엔 모노머와 방향족 비닐모노머와의 공중합체 중에서 선택된 중합체에 있어서 공역디엔의 이중결합만을 선택적으로 수소화 하는 데 있어서,

1) 유기 알칼리 금속을 개시제로 사용하여 적어도 하나의 공역디엔 모노머를 단독중합 또는 비닐방향족 모노머와 공중합하여 리빙중합체(living polymer)를 제조하는 단계;

2) 상기 리빙중합체를 수소 처리하여 말단을 실활시키는 단계; 및

3) 말단 처리된 고분자에 다음 화학식 1로 표시되는 모노시클로펜타디에닐 티타늄 화합물을 수소와 함께 가하여 선택적으로 불포화 이중결합을 수소화시키는 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

화학식 1



상기 식에서, R_1과 R_2는 서로 같거나 다른 것으로서, 불소, 염소, 브롬이나 요오드기와 같은 할로겐 원자 중에서 선택된 것이고,

R_3 R_6는 서로 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소원자수 1 12의 알킬기 또는 알콕시기, 탄소원자수 6 20의 아릴기, 아릴록시기 또는 시클로알킬기로부터 선택된 것이며,

R_7은 탄소원자수 2 4의 알킬기 또는 에테르기, 산소원자 또는 황 원자 중에서 선택된 것이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 불포화 이중결합의 수소화는 반응온도 0℃ 150℃, 반응압력 1 100kg · f/cm ^{2}, 촉매량 0.01 20mmole/100g 고분자, 반응시간 15 1440분 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 불포화 이중결합의 수소화는 반응온도 50℃ 140℃, 반응압력 5 20kg · f/cm ^{2}, 촉매량 0.05 2mmole/100g 고분자, 반응시간 30 360분 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 화학식 1로 표시되는 화합물로는 4,4'-부틸리덴-비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 플루오라이드), 4,4'-부틸리덴-(비스(6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 클로라이드), 4,4'-부틸리덴-비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 브로마이드), 4,4'-부틸리덴-비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 아이오다이드), 4,4'-티오비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 플루오라이드), 4,4'-티오비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 클로라이드), 4,4'-티오비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 브로마이드) 및 4,4'-티오비스((6-t-부틸-3-메틸페녹시) 모노시클로펜타디에닐티타늄 아이오다이드) 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 유기 알칼리금속 개시제로는 유기 리튬 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 유기 리튬 화합물은 n-부틸리튬 또는 s-부틸리튬을 사용하는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 7.

제 1 항에 있어서, 공역디엔 모노머로는 이소프렌 또는 부타디엔을 사용하는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 방향족 비닐모노머로는 스티렌 또는 알파메틸 스티렌을 사용하는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 공역디엔 모노머에 대한 방향족 비닐모노머의 사용량은 중량비로 0 9인 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 10.

제 1 항에 있어서, 공역디엔 모노머의 단독 중합체 또는 공역디엔 모노머와 방향족 비닐모노머와의 공중합체로는 수평균 분자량이 500 1,000,000인 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.

청구항 11.

제 1 항에 있어서, 수소화는 공역디엔 이중결합의 90% 이상, 방향족 비닐의 이중결합의 1% 미만에 수첨되도록 수행되는 것을 특징으로 하는 공역디엔 중합체의 수소화 방법.