(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0165352
(43) 공개일자 2024년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 299/00 (2006.01) *C08G 61/08* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08L 55/00 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 299/00 (2013.01)
C08G 61/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7031049
(22) 출원일자(국제) 2023년03월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/009678
(87) 국제공개번호 WO 2023/189497
국제공개일자 2023년10월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-058969 2022년03월31일 일본(JP)

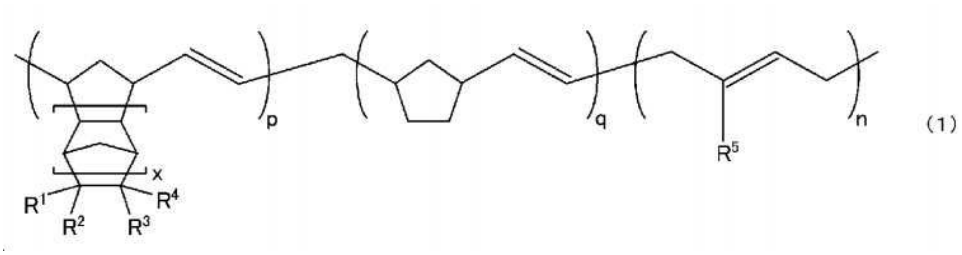
(71) 출원인
니폰 제온 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고
(72) 발명자
야마네 호나미
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
사쿠라이 타쿠로
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
하야노 시게타카
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고 니폰 제온 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **공중합체, 고무 조성물 및 고무 가교물**

(57) 요 약

하기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 제공한다.



(1)

(상기 일반식(1) 중, R^1~R^4는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기이고, x는 0~2이고(단, R^1~R^4가 전부 수소 원자이고, 또한, x = 0인 것은 제외한다), R^5는, 수소 원자 또는 메틸기이고, p는 30~2000이고, q는 0~2000이고, p + q = 30~2000이고, n은 200~5000이다. R^1과 R^2, R^3과 R^4는 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 상기 일반식(1) 중, 복수 포함되는 R^1~R^5 및 x의 값은, 각각, 동일해도 되고 달라도 된다.)

(52) CPC특허분류
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 55/00 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
C08G 2261/12 (2013.01)
C08G 2261/3321 (2013.01)
C08G 2261/3324 (2013.01)
C08G 2261/3325 (2013.01)
C08G 2261/3327 (2013.01)

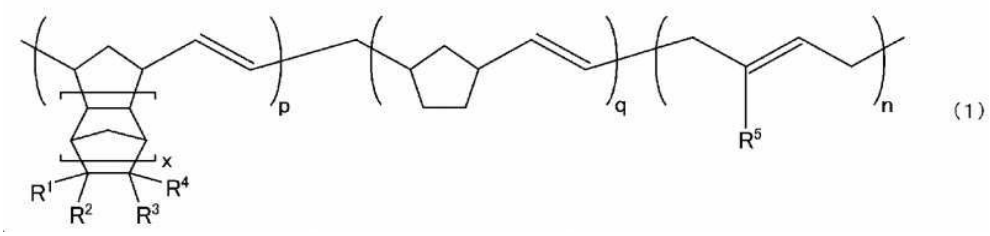
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체.

[화학식 10]



(상기 일반식(1) 중, R^1~R^4는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기이고, x는 0~2이고(단, R^1~R^4가 전부 수소 원자이고, 또한, x = 0인 것은 제외한다), R^5는 수소 원자 또는 메틸기이고, p는 30~2000이고, q는 0~2000이고, p + q = 30~2000이고, n은 200~5000이다. R^1과 R^2, R^3과 R^4는 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 상기 일반식(1) 중, 복수 포함되는 R^1~R^5 및 x의 값은 각각, 동일해도 되고 달라도 된다.)

청구항 2

제1항에 기재된 공중합체와, 충전제를 함유하는 고무 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 충전제가 카본 재료인 고무 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 충전제가 실리카인 고무 조성물.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 고무 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물.

청구항 6

제1항에 기재된 공중합체를 제조하는 방법으로서,

지환 구조를 갖고, 불포화 결합 탄소 함유율이 10~40 몰%인 제1 에틸렌성 불포화 중합체와, 지환 구조를 갖지 않고 불포화 결합 탄소 함유율이 20~50 몰%인 제2 에틸렌성 불포화 중합체를, 메타세시스 촉매의 존재 하에서, 크로스 메타세시스 반응을 시킴으로써, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 얻는 공정을 구비하는 공중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 공중합체, 고무 조성물 및 고무 가교물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 고무 가교물을 제공할 수 있는 공중합체, 및 이러한 공중합체를 사용하여 얻어지는

고무 조성물 및 고무 가교물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 시클로펜텐 및 노르보르넨 화합물은, WCl_6이나 $MoCl_5$ 등의 주기표 제6족 전이 금속 화합물과, 트리이소부틸알루미늄, 디에틸알루미늄클로라이드, 테트라부틸주석 등의 유기 금속 활성화제로 이루어지는, 소위 치글러·나타 촉매의 존재 하에서, 메타세시스 개환 중합함으로써, 불포화의 직쇄형의 개환 중합체를 제공하는 것이 알려져 있다. 또한, 중합체 사슬 말단에 헤테로 원자를 포함하는 관능기를 도입함으로써, 중합체의 무기 입자에 대한 친화성을 개량하는 방법이 알려져 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 무기 재료와, 단환의 고리형 올레핀 유래의 구조 단위 및 노르보르넨 화합물 유래의 구조 단위를 포함하는 개환 공중합체를 포함하는 내파괴 특성 재료용 조성물이 개시되어 있다. 이 특허문헌 1의 기술에 의하면, 내파괴 특성 및 내치핑성이 우수하여, 타이어 용도 등으로 호적하게 사용되는 고무 가교물을 제공하는 것을 가능하게 하고 있다. 한편으로, 근년에 있어서는, 타이어 용도로 사용되는 고무 가교물에는, 환경 문제 및 자원 문제로부터 저연비성(저발열성)이 강하게 요구되는 한편으로, 안전성의 면에서 우수한 웨트 그립성도 우수한 것도 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2020-15832호

발명의 내용

해결하려는 과제

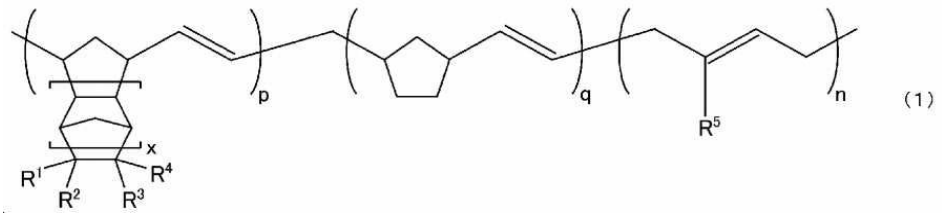
[0005] 본 발명은, 이러한 실상을 감안하여 이루어진 것으로서, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 고무 가교물을 제공할 수 있는 공중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위하여 검토를 행한 결과, 특정한 구조 단위를 갖는 공중합체에 의하면, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0007] 즉, 본 발명에 의하면, 하기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체가 제공된다.

[0008] [화학식 1]

[0009] 

(1)

[0010] (상기 일반식(1) 중, R^1~R^4는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기이고, x는 0~2이고(단, R^1~R^4가 전부 수소 원자이고, 또한, x = 0인 것은 제외한다), R^5는, 수소 원자 또는 메틸기이고, p는 30~2000이고, q는 0~2000이고, p + q = 30~2000이고, n은 200~5000이다. R^1과 R^2, R^3과 R^4는 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 상기 일반식(1) 중, 복수 포함되는 R^1~R^5 및 x의 값은, 각각, 동일해도 되고 달라도 된다.)

[0011] 또한, 본 발명에 의하면, 상기의 공중합체와, 충전제를 함유하는 고무 조성물이 제공된다.

[0012] 본 발명의 고무 조성물에 있어서, 상기 충전제가, 카본 재료인 것이 바람직하다.

[0013] 본 발명의 고무 조성물에 있어서, 상기 충전제가, 실리카인 것이 바람직하다.

[0014] 본 발명에 의하면, 상기의 고무 조성물을 가교하여 이루어지는 고무 가교물이 제공된다.

[0015] 또한, 본 발명에 의하면, 상기의 공중합체를 제조하는 방법으로서,

[0016] 지환 구조를 갖고, 불포화 결합 탄소 함유율이 10~40 몰%인 제1 에틸렌성 불포화 중합체와, 지환 구조를 갖지 않고 불포화 결합 탄소 함유율이 20~50 몰%인 제2 에틸렌성 불포화 중합체를, 메타세시스 촉매의 존재 하에서, 크로스 메타세시스 반응을 시킴으로써, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 얻는 공정을 구비하는 공중합체의 제조 방법이 제공된다.

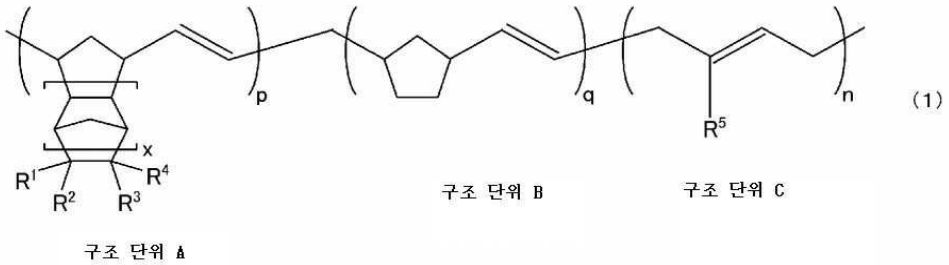
발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 고무 가교물을 제공할 수 있는 공중합체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명의 공중합체는, 하기 일반식(1)로 나타내어지는 것이다.

[0019] [화학식 2]



(1)

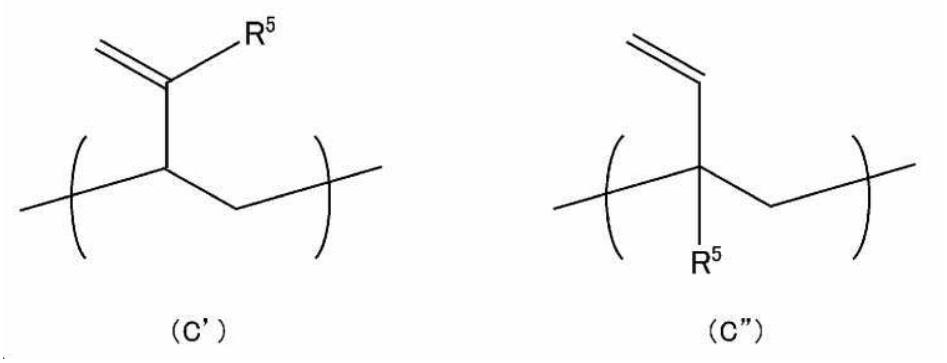
[0020]

[0021] 상기 일반식(1) 중, R^1~R^4는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기이고, x는 0~2이고(단, R^1~R^4가 전부 수소 원자이고, 또한, x = 0인 것은 제외한다), R^5는, 수소 원자 또는 메틸기이고, p는 30~2000이고, q는 0~2000이고, p + q = 30~2000이고, n은 200~5000이다. R^1과 R^2, R^3과 R^4는 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 상기 일반식(1) 중, 복수 포함되는 R^1~R^5 및 x의 값은, 각각, 동일해도 되고 달라도 된다.

[0022] 본 발명의 공중합체는, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체로, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 바와 같이, p개의 구조 단위 A, q개의 구조 단위 B, n개의 구조 단위 C를 구비하고, 이들 구조 단위 A~C가 랜덤으로 결합하여 이루어지는 랜덤 공중합체이다. 한편, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체는, 그 랜덤성은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 구조 단위 A가, 2~40개 정도 연속된 블록을 구비하는 것이어도 되고, 구조 단위 B가, 2~40개 정도 연속된 블록을 구비하는 것이어도 되고, 구조 단위 C가, 2~40개 정도 연속된 블록을 구비하는 것이어도 된다. 또한, 상기 일반식(1)에 있어서, 구조 단위 A에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합 구조나, 구조 단위 B에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합 구조, 나아가서는, 구조 단위 C에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합 구조는, 시스 구조, 트랜스 구조를 어느 것이나 취할 수 있고, 시스 구조, 트랜스 구조 중 어느 것이어도 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다(상기 일반식(1)에 있어서는, 트랜스 구조인 경우를 예시하여 기재하고 있으나, 시스 구조, 트랜스 구조 중 어느 것이어도 된다.).

[0023] 또한, 구조 단위 C는, 중합 주쇄에 이중 결합을 갖는 구조인데, 그 일부는, 하기 식(C')나 하기 식(C'')에 나타내는 측쇄에 이중 결합을 갖는 구조 단위여도 된다. 즉, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체는, 구조 단위 A와, 임의로 포함되는 구조 단위 B와, 구조 단위 C와, 하기 식(C')로 나타내어지는 구조 단위 및/또는 하기 식(C'')로 나타내어지는 구조 단위를 구비하는 것이어도 된다.

[0024] [화학식 3]

[0025] 

(C') (C")

[0026] 상기 일반식(1) 중, R^1~R^4는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기이고, 바람직하게는, 수소 원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~6의 탄화수소기이다.

[0027] 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다.

[0028] 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기의 탄화수소기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기 등의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등의 시클로알킬기; 비닐기, 1-프로페닐기, 알릴기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 시클로헥세닐기 등의 알케닐기; 에티닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐(프로파르길)기, 3-부티닐기, 펜티닐기, 헥시닐기 등의 알키닐기; 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 비페닐릴기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기 등의 아릴기; 벤질기, 페네틸기 등의 아랄킬기; 등을 들 수 있다. 이들 치환기로는, 불소 원자, 염소 원자 등의 할로겐 원자; 메톡시기, 에톡시기 등의 알콕시기; 등을 들 수 있다.

[0029] 상기 일반식(1) 중, x는 0~2이고, 바람직하게는 0 또는 1이다. 또한, 상기 일반식(1) 중, p는 30~2000이고, 바람직하게는 45~1900이고, 보다 바람직하게는 60~1800이다. p가 상기 범위에 있음으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 것으로 할 수 있다. 한편, 상기 일반식(1) 중, 복수 포함되는 R^1~R^4 및 x의 값은, 각각, 동일해도 되고 달라도 된다. 즉, 상기 일반식(1) 중, 구조 단위 A가 2 이상 포함되게 되는데, 2 이상의 구조 단위 A에 있어서의, R^1~R^4 및 x의 값은, 각각, 동일해도 되고 달라도 되며, 예를 들어, 구조 단위 A로서, R^1~R^3이 수소 원자, R^4가 메틸기이고, 또한, x = 0인 구조 단위와, R^1~R^4가 수소 원자이고, x = 1인 구조 단위를 포함하는 것이어도 된다.

[0030] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 일반식(1)에 있어서, R^1~R^4가 전부 수소 원자이고, 또한, x = 0인 것은 제외하는 것으로 한다. 즉, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체는, x가 1 또는 2인 구조 단위이거나, x가 0이고, 또한, R^1~R^4 중 적어도 하나가, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기(즉, 수소 원자 이외)인 구조 단위를 필수로서 포함하는 것이다.

[0031] 또한, 상기 일반식(1) 중, q는, 0~2000이고, 바람직하게는 0~1900, 보다 바람직하게는 0~1800이다. q가 상기 범위에 있음으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 것으로 할 수 있다. 한편, 구조 단위 B는, 구조 단위 A에 있어서, R^1~R^4가 전부 수소 원자이고, 또한, x = 0인 것에 해당한다.

[0032] p + q는, 30~2000이고, 바람직하게는 45~1900이고, 보다 바람직하게는 60~1800이다. p + q가 상기 범위에 있음으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 것으로 할 수 있다.

[0033] 상기 일반식(1) 중, R^5는, 수소 원자 또는 메틸기이고, 바람직하게는 수소 원자이다.

[0034] 또한, 상기 일반식(1) 중, n은 200~5000이고, 바람직하게는 250~4500이고, 보다 바람직하게는 300~4000이다.

n이 상기 범위에 있음으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 것으로 할 수 있다. 또한, 상기 일반식(1) 중, 복수 포함되는 R^5는, 각각, 동일해도 되고 달라도 되지만, R^5는, 모두 동일한 것인 것이 바람직하다.

[0035] 한편, 상기 일반식(1) 중, p + q와, n의 비는, p + q:n = 10:90~70:30인 것이 바람직하고, 15:85~65:35인 것이 보다 바람직하며, 20:80~60:40인 것이 더욱 바람직하다. p + q:n의 비율을 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 보다 우수한 것으로 할 수 있다.

[0036] 또한, 상기 일반식(1) 중에 있어서의, 구조 단위 A와 구조 단위 B의 합계와, 구조 단위 C의 비율은, 구조 단위 A + 구조 단위 B:구조 단위 C의 중량 비율로, 30:70~75:25인 것이 바람직하고, 35:65~70:30인 것이 보다 바람직하며, 40:60~65:35인 것이 더욱 바람직하다. 구조 단위 A와 구조 단위 B의 합계와, 구조 단위 C의 비율을 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 보다 우수한 것으로 할 수 있다.

[0037] 본 발명의 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 50,000~1,000,000, 보다 바람직하게는 100,000~500,000, 더욱 바람직하게는 140,000~260,000이다. 중량 평균 분자량(Mw)을 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 보다 우수한 것으로 할 수 있다. 한편, 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1.0~5.0, 보다 바람직하게는 1.5~3.0이다. 본 발명에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(Mw/Mn)는, 테트라하이드로푸란을 용매로 하는 겔 퍼미에이션·크로마토그래피(GPC) 측정을 행하여, 폴리스티렌 환산값으로서 구할 수 있다.

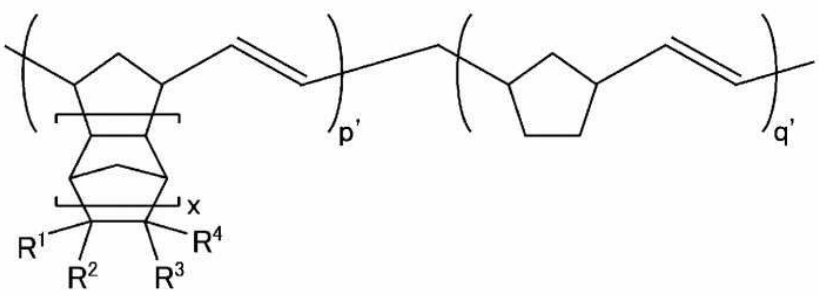
[0038] 또한, 본 발명의 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체의 유리 전이 온도(Tg)는, 바람직하게는 -80~10℃이고, 보다 바람직하게는 -70~0℃, 더욱 바람직하게는 -65~-5℃이다. 유리 전이 온도(Tg)를 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 보다 우수한 것으로 할 수 있다.

[0039] 본 발명에서 사용하는 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 지환 구조를 갖고, 불포화 결합 탄소 함유율이 10~40 몰%인 제1 에틸렌성 불포화 중합체와, 지환 구조를 갖지 않고 불포화 결합 탄소 함유율이 20~50 몰%인 제2 에틸렌성 불포화 중합체를, 메타세시스 촉매의 존재 하에서, 크로스 메타세시스 반응을 시킴으로써 호적하게 제조할 수 있다. 제1 에틸렌성 불포화 중합체의 불포화 결합 탄소 함유율은, 바람직하게는 10~38 몰%, 보다 바람직하게는 11~35 몰%이고, 제2 에틸렌성 불포화 중합체의 불포화 결합 탄소 함유율은, 바람직하게는 25~50 몰%, 보다 바람직하게는 30~50 몰%이다. 한편, 불포화 결합 탄소 함유율은, 제1 에틸렌성 불포화 중합체나, 제2 에틸렌성 불포화 중합체를 구성하는 탄소 원자 중, 탄소-탄소 이중 결합, 탄소-탄소 삼중 결합을 구성하는 탄소 원자의 비율이다. 여기에 있어서, 불포화 결합 탄소 함유율에는, 방향족성의 이중 결합을 구성하는 탄소 원자에 대해서는 포함시키지 않는다.

[0040] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체는, 제1 에틸렌성 불포화 중합체와, 제2 에틸렌성 불포화 중합체를, 메타세시스 촉매의 존재 하에서, 크로스 메타세시스 반응을 시킴으로써 호적하게 제조할 수 있다. 크로스 메타세시스 반응에 의하면, 메타세시스 촉매의 작용에 의해, 제1 에틸렌성 불포화 중합체를 구성하는 탄소-탄소 이중 결합과, 제2 에틸렌성 불포화 중합체를 구성하는 탄소-탄소 이중 결합 사이에서, 탄소-탄소 이중 결합의 교환 반응을 행하게 하고, 이에 의해, 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 얻을 수 있다.

[0041] 예를 들어, 제1 에틸렌성 불포화 중합체로는, 하기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체를 호적하게 사용할 수 있고, 또한, 제2 에틸렌성 불포화 중합체로는, 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체를 호적하게 사용할 수 있다. 이하에 있어서는, 하기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체, 및 하기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체를 사용하는 경우를 예시하여 설명한다.

[0042] [화학식 4]

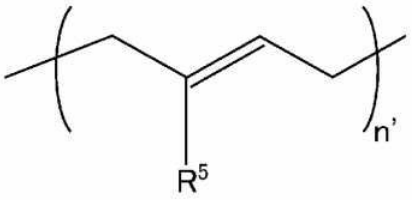


(2)

[0043]

[0044] (상기 일반식(2) 중, R^1~R^4는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기이고, x는 0~2이고(단, R^1~R^4가 전부 수소 원자이고, 또한, x = 0인 것은 제외한다), p'는 100~10,000이고, q'는 0~10,000이고, p' + q'는 100~10,000이다. R^1과 R^2, R^3과 R^4는 각각 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 상기 일반식(2) 중, 복수 존재하는 R^1~R^4 및 x의 값은, 각각, 동일해도 되고 달라도 된다.)

[0045] [화학식 5]



(3)

[0046]

[0047] (상기 일반식(3) 중, R^5는, 수소 원자 또는 메틸기이고, n'는 500~20,000이다. 일반식(3) 중, 복수 존재하는 R^5는, 각각, 동일해도 되고 달라도 된다.)

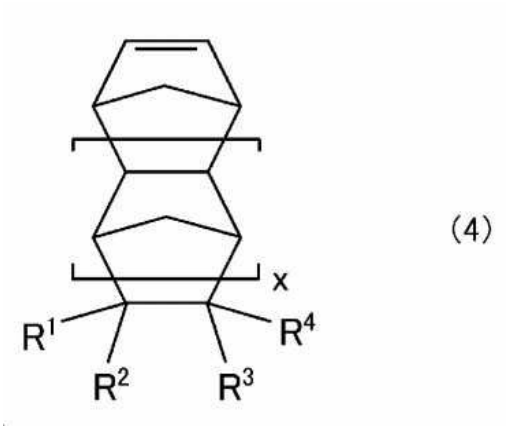
[0048] 그리고, 메타세시스 촉매의 존재 하에서, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체와, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체를 반응시키면, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체 중에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합(p'개 포함되는 구조 단위 중의 탄소-탄소 이중 결합, 및 q'개 포함되는 구조 단위 중의 탄소-탄소 이중 결합)과, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체의 중합 주쇄에 포함되는 탄소-탄소 이중 결합(n'개 포함되는 구조 단위 중의 탄소-탄소 이중 결합) 사이에서, 탄소-탄소 이중 결합의 교환 반응이 일어나고, 이에 의해, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체를 구성하는 구조 단위 중, 상기 일반식(1) 중의 구조 단위 A에 대응하는 구조 단위, 및 상기 일반식(1) 중의 구조 단위 B에 대응하는 구조 단위의 각각과, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체를 구성하는 구조 단위가, 랜덤으로 결합되어 이루어지는 중합체를 얻을 수 있다. 한편, 이 때에 있어서는, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체와, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체를 사용하는 것이기 때문에, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체에서 유래된 구조 단위가 2~40개 정도 연속된 블록을 구비하는 것이 되어도 되고, 또한, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체에서 유래된 구조 단위가 2~40개 정도 연속된 블록을 구비하는 것이 되어도 된다.

[0049] 상기 일반식(2) 중, R^1~R^4는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기이고, 호적한 범위나, 그 구체예는, 상기 일반식(1)과 동일하다(단, R^1~R^4가 전부 수소 원자이고, 또한, x = 0인 것은 제외한다). x는 0~2이고, 바람직하게는 0 또는 1이다. p'는 100~10,000이고, 바람직하게는 150~7500, 보다 바람직하게는 200~5000이며, q'는 0~10,000이고, 바람직하게는 0~7500, 보다 바람직하게는 0~5000이다. 또한, p' + q'는 100~10,000이고, 바람직하게는 150~7500, 보다 바람직하게는 200~5000이다.

[0050] 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체는, 예를 들어, 하기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물을, 개환 중합함으

로써 제조할 수 있다.

[0051] [화학식 6]



[0052]

[0053] 상기 일반식(4) 중, R^1~R^4는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기이고, 호적한 범위나, 그 구체예는, 상기 일반식(1)과 동일하다. x는 0~2이고, 바람직하게는 0 또는 1이다. 단, 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물로는, x가 1 또는 2인 화합물이거나, x가 0이고, 또한, R^1~R^4 중 적어도 하나가, 할로겐 원자, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기, 또는 규소 원자, 산소 원자 혹은 질소 원자를 포함하는 치환기(즉, 수소 원자 이외)인 화합물을 필수로서 사용하는 것으로 한다.

[0054] 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다.

[0055] 2-노르보르넨, 5-메틸-2-노르보르넨, 5-에틸-2-노르보르넨, 5-부틸-2-노르보르넨, 5-헥실-2-노르보르넨, 5-데실-2-노르보르넨, 5-시클로헥실-2-노르보르넨, 5-시클로펜틸-2-노르보르넨, 5-에틸리덴-2-노르보르넨, 5-비닐-2-노르보르넨, 5-프로페닐-2-노르보르넨, 5-시클로헥세닐-2-노르보르넨, 5-시클로펜테닐-2-노르보르넨, 5-페닐-2-노르보르넨, 테트라시클로[9.2.1.$0^{2,10}$.$0^{3,8}$]테트라데카-3,5,7,12-테트라엔(1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로-9H-플루오렌이라고도 한다), 테트라시클로[10.2.1.$0^{2,11}$.$0^{4,9}$]펜타데카-4,6,8,13-테트라엔(1,4-메타노-1,4,4a,9,9a,10-헥사하이드로안트라센이라고도 한다), 디시클로펜타디엔, 메틸디시클로펜타디엔, 및 디하이드로디시클로펜타디엔(트리시클로[5.2.1.$0^{2,6}$]데카-8-엔) 등의 비치환 또는 탄화수소 치환기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0056] 테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔(테트라시클로도데센),
9-메틸테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-에틸테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-시클로헥실테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-시클로펜틸테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-메틸렌테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-에틸리덴테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-비닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-프로페닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-시클로헥세닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 9-시클로펜테닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔, 및 9-페닐테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔 등의 비치환 또는 탄화수소 치환기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔류;

[0057] 5-노르보르넨-2-카르복실산메틸, 5-노르보르넨-2-카르복실산에틸, 2-메틸-5-노르보르넨-2-카르복실산메틸, 2-메틸-5-노르보르넨-2-카르복실산에틸 등의 알콕시카르보닐기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0058] 테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-9-엔-4-카르복실산메틸, 및 4-메틸테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-9-엔-4-카르복실산메틸 등의 알콕시카르보닐기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.$1^{3,6}$.$0^{2,7}$]도데카-4-엔류;

[0059] 5-노르보르넨-2-카르복실산, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산, 및 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산 무수물 등의

하이드록시카르보닐기 또는 산 무수물기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0060] 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복실산, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4,5-디카르복실산, 및 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4,5-디카르복실산 무수물 등의 하이드록시카르보닐기 또는 산 무수물기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔류;

[0061] 5-하이드록시-2-노르보르넨, 5-하이드록시메틸-2-노르보르넨, 5,6-디(하이드록시메틸)-2-노르보르넨, 5,5-디(하이드록시메틸)-2-노르보르넨, 5-(2-하이드록시에톡시카르보닐)-2-노르보르넨, 및 5-메틸-5-(2-하이드록시에톡시카르보닐)-2-노르보르넨 등의 하이드록실기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0062] 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-메탄올, 및 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-올 등의 하이드록실기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔류;

[0063] 5-노르보르넨-2-카르발데히드 등의 하이드로카르보닐기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0064] 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르발데히드 등의 하이드로카르보닐기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔류;

[0065] 3-메톡시카르보닐-5-노르보르넨-2-카르복실산 등의 알콕실카르보닐기와 하이드록시카르보닐기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0066] 아세트산 5-노르보르넨-2-일, 아세트산 2-메틸-5-노르보르넨-2-일, 아크릴산 5-노르보르넨-2-일, 및 메타크릴산 5-노르보르넨-2-일 등의 카르보닐옥시기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0067] 아세트산 9-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-에닐, 아크릴산 9-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-에닐, 및 메타크릴산 9-테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-에닐 등의 카르보닐옥시기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔류;

[0068] 5-노르보르넨-2-카르보니트릴, 및 5-노르보르넨-2-카르복사미드, 5-노르보르넨-2,3-디카르복실산이미드 등의 질소 원자를 포함하는 관능기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0069] 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르보니트릴, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4-카르복사미드, 및 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔-4,5-디카르복실산이미드 등의 질소 원자를 포함하는 관능기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔류;

[0070] 5-클로로-2-노르보르넨 등의 할로겐 원자를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0071] 9-클로로테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔 등의 할로겐 원자를 갖는 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔류;

[0072] 5-트리메톡시-2-노르보르넨, 5-트리에톡시-2-노르보르넨 등의 규소 원자를 포함하는 관능기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류;

[0073] 4-트리메톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔, 4-트리에톡시실릴테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-9-엔 등의 규소 원자를 포함하는 관능기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔류;

[0074] 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물로는, 비치환 또는 탄화수소 치환기를 갖는 비시클로[2.2.1]헵토-2-엔류, 비치환 또는 탄화수소 치환기를 갖는 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔류가 바람직하고, 그 중에서도, 2-노르보르넨, 디시클로펜타디엔, 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔(테트라시클로도데센), 테트라시클로[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]테트라데카-3,5,7,12-테트라엔(1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로-9H-플루오렌, MTHF)이 보다 바람직하다. 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물로서, 2-노르보르넨을 사용함으로써, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체를, q' = 1 이상인 것으로 할 수 있다. 단, 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물로서, 2-노르보르넨을 사용하는 경우에는, 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물로서, 2-노르보르넨 이외의 화합물을

사용하여, 공중합체로 하는 것으로 한다.

[0075] 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물로는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 즉, 2종 이상의 단량체를 공중합한 것이어도 된다.

[0076] 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물을, 개환 중합하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물을, 용매 중, 개환 중합 촉매의 존재 하에서, 개환 중합시키는 방법을 들 수 있다. 개환 중합 촉매로는, 주촉매로서의 주기표 제6족 전이 금속 화합물과, 조촉매로서의 유기 금속 화합물의 조합이나, 루테늄 카르벤 착물 등의 메타세시스 촉매를 들 수 있다. 상기 일반식(4)로 나타내어지는 화합물을 개환 중합할 때에는, 분자량 조정제로서, 올레핀 화합물 또는 디올레핀 화합물을 중합 반응계에 첨가해도 된다.

[0077] 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 50,000~1,000,000, 보다 바람직하게는 50,000~750,000, 더욱 바람직하게는 100,000~500,000이다. 또한, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1.0~5.0, 보다 바람직하게는 1.5~3.0이다.

[0078] 또한, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체로는, 특별히 한정되지 않지만, 폴리부타디엔이나, 폴리이소프렌, 부타디엔과 이소프렌의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0079] 상기 일반식(3) 중, R^5는, 수소 원자 또는 메틸기이고, n'는 500~20000이다. n'는 750~20000인 것이 바람직하고, 1000~15000인 것이 보다 바람직하다.

[0080] 예를 들어, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체로서, 폴리부타디엔이나, 폴리이소프렌, 부타디엔과 이소프렌의 공중합체를 사용하는 경우에는, 이들의 비닐 결합량은 특별히 한정되지 않는다. 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔과 이소프렌의 공중합체로는, 예를 들어, 유기 알칼리 금속 화합물, 유기 알칼리 토금속 화합물, 유기 란타노이드 계열 희토류 금속 화합물 등의 음이온 중합 가능한 유기 활성 금속을 사용하여, 음이온 중합함으로써 얻어진 것 등을 사용할 수 있다. 또한, 폴리이소프렌으로는, 합성 폴리이소프렌 외에, 천연 고무를 사용할 수도 있다.

[0081] 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 50,000~1,000,000, 보다 바람직하게는 50,000~750,000, 더욱 바람직하게는 100,000~500,000이다. 또한, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1.0~5.0, 보다 바람직하게는 1.5~3.0이다.

[0082] 그리고, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체(제1 에틸렌성 불포화 중합체)와, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체(제2 에틸렌성 불포화 중합체)를, 메타세시스 촉매의 존재 하에서, 크로스 메타세시스 반응을 시킴으로써, 본 발명의 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 제조한다. 한편, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체(제1 에틸렌성 불포화 중합체), 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체(제2 에틸렌성 불포화 중합체)로는, 각각, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 제1 에틸렌성 불포화 중합체로서, 2-노르보르넨의 단독 개환 중합체를 병용해도 된다.

[0083] 또한, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체(제1 에틸렌성 불포화 중합체), 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체(제2 에틸렌성 불포화 중합체)의 사용량은, 특별히 한정되지 않고, 상기 일반식(1) 중의 p + q와, n의 비에 따라 선택하면 되는데, 「일반식(2)로 나타내어지는 중합체(제1 에틸렌성 불포화 중합체):일반식(3)으로 나타내어지는 중합체(제2 에틸렌성 불포화 중합체)」의 중량 비율로, 바람직하게는 90:10~20:80, 보다 바람직하게는 80:20~30:70, 더욱 바람직하게는 70:30~40:60이다.

[0084] 메타세시스 촉매로는, 전이 금속 원자를 중심 원자로 하여, 복수의 이온, 원자, 다원자 이온 및/또는 화합물이 결합하여 이루어지는 착물이 사용된다. 전이 금속 원자로는, 주기표(장주기형 주기표, 이하 동일) 제5, 6 및 8족의 원자가 사용된다. 이러한 전이 금속 원자로는, 특별히 한정되지 않지만, 제5족의 원자로는, 예를 들어 바나듐, 니오브, 탄탈을 들 수 있고, 제6족의 원자로는, 예를 들어 몰리브덴이나 텅스텐을 들 수 있고, 제8족의 원자로는, 예를 들어 루테늄이나 오스뮴을 들 수 있다.

[0085] 이들 중에서도, 제6족의 몰리브덴이나 텅스텐, 제8족의 루테늄이나 오스뮴의 착물을 메타세시스 촉매로서 사용하는 것이 바람직하고, 몰리브덴이나 텅스텐의 착물 촉매, 몰리브덴이나 텅스텐, 루테늄의 카르벤 착물이 특히 바람직하다. 루테늄 카르벤 착물은, 산소나 공기 중의 수분에 대하여 비교적 안정적으로, 실활되기 어렵고, 촉

매 활성이 우수하기 때문에 바람직하다.

[0086] 보다 구체적으로는, 주기표 제6족의 전이 금속을 포함하는 착물 촉매로는, 6염화텅스텐, 옥시4염화텅스텐, 텅스텐(에틸이미드)(테트라클로라이드)(디에틸에테르), 텅스텐(에틸이미드)(테트라클로라이드)(테트라하이드로푸란), 텅스텐(페닐이미드)(테트라클로라이드)(디에틸에테르), 텅스텐(페닐이미드)(테트라클로라이드)(테트라하이드로푸란), 텅스텐(2,6-디메틸페닐이미드)(테트라클로라이드)(디에틸에테르), 비스{3,3'-디(t-부틸)-5,5',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페녹시}옥시몰리브덴(VI), 비스{3,3',5,5'-테트라메틸-2,2'-비페녹시}옥시몰리브덴(VI), 비스{3,3'-디(t-부틸)-5,5',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페녹시}옥시텅스텐(VI), {3,3'-디(t-부틸)-5,5',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페녹시}옥시텅스텐(VI)디클로라이드 등을 들 수 있다.

[0087] 메타세시스 촉매로서 상술한 주기표 제6족의 전이 금속을 포함하는 착물 촉매를 사용하는 경우에는, 촉매 활성을 높이기 위하여, 상술한 주기표 제6족의 전이 금속을 포함하는 착물 촉매를, 공촉매로서의 당해 착물 촉매 이외의 촉매와 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0088] 그 밖의 촉매로는, 기지의 유기 금속 화합물을 들 수 있다. 유기 금속 화합물로는, 탄소수 1 이상 20 이하의 탄화수소기를 갖는, 주기표 제1, 2, 12, 13 및 14족 어느 하나의 유기 금속 화합물이 바람직하고, 유기 리튬 화합물, 유기 마그네슘 화합물, 유기 아연 화합물, 유기 알루미늄 화합물, 유기 주석 화합물이 보다 바람직하며, 유기 리튬 화합물, 유기 알루미늄 화합물이 특히 바람직하다.

[0089] 유기 리튬 화합물로는, n-부틸리튬, 메틸리튬, 페닐리튬, 네오펜틸리튬, 네오필리튬 등을 들 수 있다.

[0090] 유기 마그네슘 화합물로는, 부틸에틸마그네슘, 부틸옥틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 에틸마그네슘클로라이드, n-부틸마그네슘클로라이드, 알릴마그네슘브로마이드, 네오펜틸마그네슘클로라이드, 네오필마그네슘클로라이드 등을 들 수 있다.

[0091] 유기 아연 화합물로는, 디메틸아연, 디에틸아연, 디페닐아연을 들 수 있다.

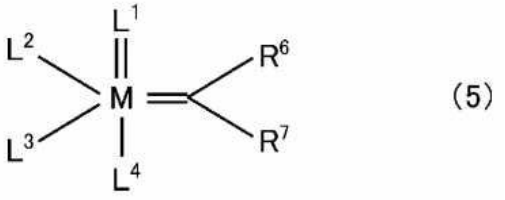
[0092] 유기 알루미늄 화합물로는, 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 디에틸알루미늄클로라이드, 디에틸알루미늄에톡시드, 에틸알루미늄디클로라이드, 에틸알루미늄디에톡시드 등을 들 수 있다.

[0093] 유기 주석 화합물로는, 테트라메틸주석, 테트라(n-부틸)주석, 테트라페닐주석 등을 들 수 있다.

[0094] 그 밖의 촉매는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0095] 또한, 주기표 제6족의 전이 금속을 포함하는 착물 촉매로는, 예를 들어, 하기 일반식(5)로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

[0096] [화학식 7]



(5)

[0097]

[0098] 일반식(5) 중, M은 몰리브덴 원자 또는 텅스텐 원자를 나타낸다.

[0099] R^6, R^7은, 각각 독립적으로, 수소 원자; 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기 등의 탄소수 1~12의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3~20의 시클로알킬기; 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴기;를 나타낸다. 상기 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기의 아릴기로는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다. 또한, 아릴기의 치환기로는, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~12의 알킬기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1~12의 알콕시기; 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1~12의 할로알킬기; 트리플루오로메톡시기 등의 탄소수 1~12의 할로알콕시기; 페닐기, 4-메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2-클로로페닐기, 3-메톡시페닐기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소수 6~12의 아릴기; 등을 들 수 있다.

[0100] L^1은, 탄소수 1~12의 알킬기, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴기, 및 치환기를 갖고 있어도 되는

탄소수 3~20의 시클로알킬기에서 선택되는 치환기를 갖고 있어도 되는 질소 원자, 또는 산소 원자를 나타낸다.

[0101] L^1의 질소 원자, 산소 원자가 갖는 탄소수 1~12의 알킬기는, 직쇄형, 분기형, 고리형 중 어느 것이어도 된다. 그 구체예로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기 등을 들 수 있다.

[0102] L^1의 질소 원자, 산소 원자가 갖는 탄소수 3~20의 시클로알킬기로는, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기, 아다만틸기 등을 들 수 있다.

[0103] 또한, L^1의 질소 원자, 산소 원자가 갖는 탄소수 6~12의 아릴기로는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기 등을 들 수 있다.

[0104] L^1의 질소 원자, 산소 원자가 갖는, 탄소수 3~20의 시클로알킬기, 탄소수 6~12의 아릴기가 가질 수 있는 치환기는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~12의 알킬기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1~12의 알콕시기; 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1~12의 할로알킬기; 트리플루오로메톡시기 등의 탄소수 1~12의 할로알콕시기; 페닐기, 4-메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2-클로로페닐기, 3-메톡시페닐기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소수 6~12의 아릴기; 아미노기; 메틸아미노기 등의 모노치환 아미노기; 디메틸아미노기 등의 디치환 아미노기; 이미노기 등을 들 수 있다.

[0105] L^2, L^3은, 적어도 1개의 질소 원자를 갖고 이루어지는 환원수가 5~15인, 치환기를 갖고 있어도 되는 공액 복소환기이고, 또는 O-R^8로 이루어지는 알콕시기이고, R^8은, 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~12의 알킬기, 및 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~30의 아릴기에서 선택되는 기이다.

[0106] L^2, L^3의 공액 복소환기로는, 피롤릴기, 이미다졸릴기, 피라졸릴기, 옥사졸릴기, 티아졸릴기 등의 5원환 공액 복소환기; 피리딜기, 피리다지닐기, 피리미디닐기, 피라지닐기, 트리아지닐기 등의 6원환 공액 복소환기; 퀴나졸리닐기, 프탈라지닐기, 피롤로피리딜기 등의 축합고리 공액 복소환기; 등을 들 수 있다.

[0107] 상기 공액 복소환기가 가질 수 있는 치환기는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 메틸기, 에틸기 등의 탄소수 1~12의 알킬기; 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1~12의 알콕시기; 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1~12의 할로알킬기; 트리플루오로메톡시기 등의 탄소수 1~12의 할로알콕시기; 페닐기, 4-메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2-클로로페닐기, 3-메톡시페닐기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소수 6~12의 아릴기; 아미노기; 메틸아미노기 등의 모노치환 아미노기; 디메틸아미노기 등의 디치환 아미노기; 이미노기 등을 들 수 있다.

[0108] 상기 R^8의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~12의 알킬기의 탄소수 1~12의 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기 등을 들 수 있다. 또한, L^2, L^3이 모두 O-R^8로 이루어지는 경우에는, R^8의 알킬끼리가 결합하고 있어도 된다.

[0109] 상기 R^8의 탄소수 1~12의 알킬기가 가질 수 있는 치환기는 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1~12의 알콕시기; 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1~12의 할로알킬기; 트리플루오로메톡시기 등의 탄소수 1~12의 할로알콕시기; 페닐기, 4-메틸페닐기, 2,4-디메틸페닐기, 2-클로로페닐기, 3-메톡시페닐기 등의 치환기를 갖고 있어도 되는, 탄소수 6~12의 아릴기; 아미노기; 메틸아미노기 등의 모노치환 아미노기; 디메틸아미노기 등의 디치환 아미노기; 이미노기 등을 들 수 있다.

[0110] 상기 R^8의 구체예로는, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시기, 2-메틸-2-프로폭시기, 1,1,1-트리플루오로-2-메틸-2-프로폭시기, 1,1,1-트리플루오로-2-트리플루오로메틸-2-프로폭시기, 2-트리플루오로메틸-2-페닐-1,1,1-트리플루오로에톡시기를 들 수 있다. 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 6~30의 아릴기의 구체예로는, 2,6-비스(2,4,6-트리메틸페닐)페녹시기, 2,6-비스(2,4,6-트리이소프로필페닐)페녹시기, 2,4,6-트리메틸페녹시기, 2,3,5,6-테트라페닐페녹시기 등을 들 수 있다. R^8의 알킬끼리가 결합하고 있는 경우로서, 3,3'-디(t-부틸)-5,5',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페녹시기를 들 수 있다.

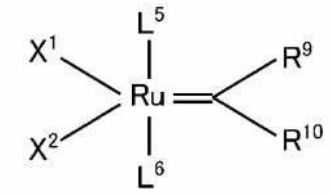
[0111] L^4는, 적어도 1개의 질소 원자를 갖고 이루어지는 중성의 공액 복소환 배위자, 즉, 환원수가 12~24인 공액 복소환기이다. 질소 원자를 갖고 이루어지는 중성의 공액 복소환 배위자의 구체예로는, 피리딘, 2-메틸피리딘, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘, 2,2'-비피리딘, 5,5'-디메틸-2,2'-비피리딜, 4,4'-디메틸-2,2'-비피리딜, 4,4'-디브로모-2,2'-비피리딜, 2,2'-비퀴놀린, 1,10-페난트롤린, 터피리딘을 들 수 있다. 복수의 질소 원자를 갖는 경우, 단좌가 아니라 2좌의 배위자가 될 수 있다.

[0112] 또한, 상기 L^4의 그 공액 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 그 치환기로는, 상기 L^2의 공액 복소환기가 가질 수 있는 치환기로서 열기한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

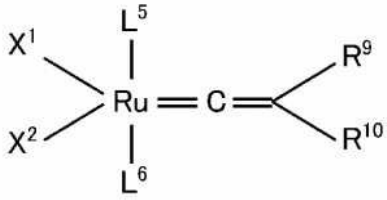
[0113] 일반식(5)로 나타내어지는 화합물의 구체예로는, 비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시)네오필리덴텅스텐(VI)(2,6-디메틸페닐이미드), 비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시)네오필리덴몰리브덴(VI)(2,6-디메틸페닐이미드), 비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로폭시)네오필리덴텅스텐(VI)(2,6-디이소프로필페닐이미드), (2,3,5,6-테트라페닐페녹시)2,6-디메틸페닐이미드텅스텐(VI)(2,5-디메틸피롤리드)(네오필리덴), {3,3'-디(t-부틸)-5,5',6,6'-테트라메틸-2,2'-비페녹시}네오필리덴몰리브덴(VI)(2,6-디메틸페닐이미드), (2-트리플루오로메틸-2-페닐-1,1,1-트리플루오로에톡시)2,6-디메틸페닐이미드텅스텐(VI)(2,5-디메틸피롤리드)(네오필리덴)(1,10-페난트롤린), (2-트리플루오로메틸-2-페닐-1,1,1-트리플루오로에톡시)2,6-디메틸페닐이미드텅스텐(VI)(2,5-디메틸피롤리드)(네오필리덴)(2,2'-비피리딘), (2-트리플루오로메틸-2-페닐-1,1,1-트리플루오로에톡시)페닐이미드텅스텐(VI)(2,5-디메틸피롤리드)(네오필리덴)(피리딘) 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0114] 또한, 루테늄 카르벤 착물로는, 하기 일반식(6) 또는 일반식(7)로 나타내어지는 착물 화합물이 바람직하다.

[0115] [화학식 8]

[0116] 

(6)



(7)

[0117] 상기 일반식(6), 일반식(7)에 있어서, R^9, R^{10}은, 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 또는 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자 혹은 규소 원자를 포함해도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기;이다. 또한, X^1, X^2는, 각각 독립적으로 임의의 음이온성 배위자이고, L^5, L^6은 각각 독립적으로, 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물 또는 중성 전자 공여성 화합물이다. R^9, R^{10}, X^1, X^2, L^5 및 L^6은, 각각 조합은 임의이며, 서로 결합하여 다좌 킬레이트화 배위자를 형성하고 있어도 된다. 한편, 헤테로 원자란, 주기표 제15족 및 제16족의 원자를 의미하며, 구체적으로는, N, O, P, S, As, Se 원자 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 안정적인 카르벤 화합물이 얻어지는 관점에서, N, O, P, S 원자 등이 바람직하고, N 원자가 특히 바람직하다.

[0118] 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물로는, 카르벤 탄소의 양측에 헤테로 원자가 인접하여 결합하고 있는 것이 바람직하고, 나아가 카르벤 탄소 원자와 그 양측의 헤테로 원자를 포함하는 헤테로고리가 구성되어 있는 것이 보다 바람직하다. 또한, 카르벤 탄소에 인접하는 헤테로 원자에는 부피가 큰 치환기를 갖고 있는 것이 바람직하다. 이러한 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물로는, 하기 일반식(8) 또는 일반식(9)로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.

[0119] [화학식 9]



(8) (9)

[0120]

[0121] 상기 일반식(8), 일반식(9)에 있어서, R^{13}~R^{16}은, 각각 독립적으로 수소 원자; 할로겐 원자; 또는 할로겐 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자 혹은 규소 원자를 포함해도 되는 탄소수 1~20의 탄화수소기;이다. 또한, R^{13}~R^{16}은, 각각 조합은 임의이며, 서로 결합하여 다좌 킬레이트화 배위자를 형성하고 있어도 된다.

[0122] 상기 일반식(6), 일반식(7)에 있어서, 음이온성 배위자 X^1, X^2는, 중심 금속으로부터 떼어 놓아졌을 때에 마이너스의 전하를 갖는 배위자로, 예를 들어, F, Cl, Br, I 등의 할로겐 원자; 디케토네이트기, 치환 시클로펜타디에닐기, 알콕시기, 아릴옥시기, 카르복실기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 할로겐 원자가 바람직하고, 염소 원자가 보다 바람직하다.

[0123] 또한, 중성의 전자 공여성 화합물은, 중심 금속으로부터 떼어 놓아졌을 때에 중성의 전하를 갖는 배위자이면 어떠한 것이어도 되며, 예를 들어, 카르보닐, 아민류, 피리딘류, 에테르류, 니트릴류, 에스테르류, 포스핀류, 티오에테르류, 방향족 화합물, 올레핀류, 이소시아니드류, 티오시아네이트류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 포스핀류, 에테르류 및 피리딘류가 바람직하고, 트리알킬포스핀이 보다 바람직하다.

[0124] 상기 일반식(6), 일반식(7)로 나타내어지는 착물 화합물의 구체예로는, 벤질리덴(1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테늄디클로라이드, (1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴)(3-메틸-2-부텐-1-일리덴)(트리시클로펜틸포스핀)루테늄디클로라이드, 벤질리덴(1,3-디메시틸-2,3-디하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테늄디클로라이드, 트리시클로헥실포스핀[1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-4,5-디하이드로이미다졸-2-일리덴][3-메틸-2-부테닐리덴]루테늄디클로라이드 등의 L^5, L^6이 각각 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물 및 중성의 전자 공여성 화합물인 루테늄 착물 화합물; 벤질리덴비스(트리시클로헥실포스핀)루테늄디클로라이드, 디클로로-(3-페닐-1H-인덴-1-일리덴)비스(트리시클로헥실포스핀)루테늄, (3-메틸-2-부텐-1-일리덴)비스(트리시클로펜틸포스핀)루테늄디클로라이드 등의 L^5, L^6 모두 중성 전자 공여성 화합물인 루테늄 화합물; 벤질리덴비스(1,3-디시클로헥실이미다졸리딘-2-일리덴)루테늄디클로라이드, 벤질리덴비스(1,3-디이소프로필-4-이미다졸린-2-일리덴)루테늄디클로라이드 등의 L^5, L^6 모두 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물인 루테늄 착물 화합물; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 L^5, L^6이 각각 헤테로 원자 함유 카르벤 화합물 및 중성의 전자 공여성 화합물인 루테늄 착물 화합물이 바람직하다.

[0125] 또한, 상기 일반식(8), 일반식(9)로 나타내어지는 화합물의 구체예로는, 1,3-디메시틸이미다졸리딘-2-일리덴, 1,3-디메시틸-4-이미다졸린-2-일리덴, 1,3-디(1-페닐에틸)-4-이미다졸린-2-일리덴, 1,3-디메시틸-2,3-디하이드로벤즈이미다졸-2-일리덴 등을 들 수 있다. 또한, 상기 일반식(8), 일반식(9)로 나타내어지는 화합물 외에, 1,3,4-트리페닐-2,3,4,5-테트라하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴, 1,3,4-트리페닐-4,5-디하이드로-1H-1,2,4-트리아졸-5-일리덴 등의 헤테로 원자 함유 카르벤 착물 화합물 등도 사용할 수 있다.

[0126] 메타세시스 촉매는, 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0127] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 메타세시스 촉매의 사용량은, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체(제1 에틸

렌성 불포화 중합체)와, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체(제2 에틸렌성 불포화 중합체)의 합계 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.001~10 중량부이고, 보다 바람직하게는 0.002~5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.005~1 중량부이다. 메타세시스 촉매의 사용량을 상기 범위로 함으로써, 크로스 메타세시스 반응에 의해 얻어지는 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 구성하는 구조 단위의 랜덤성이나, 중량 평균 분자량을 호적하게 제어할 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서는, 용매 중에 있어서, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체(제1 에틸렌성 불포화 중합체)와, 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체(제2 에틸렌성 불포화 중합체)와, 메타세시스 촉매를 분산 또는 용해시킨 상태에서, 크로스 메타세시스 반응을 진행시키는 것이 바람직하고, 교반 하에 있어서 크로스 메타세시스 반응을 진행시켜도 된다.

[0129] 용매로는, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체(제1 에틸렌성 불포화 중합체), 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체(제2 에틸렌성 불포화 중합체), 및 메타세시스 촉매를 분산 또는 용해시킬 수 있는 것이면 *되며*, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소; 헥산, n-헵탄, n-옥탄 등의 지방족 탄화수소; 시클로헥산, 시클로펜탄, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소; 디클로로메탄, 클로로포름 등의 할로알칸; 클로로벤젠, 디클로로벤젠 등의 방향족 할로겐; 등을 들 수 있다.

[0130] 용매 중에 있어서, 상기 일반식(2)로 나타내어지는 중합체(제1 에틸렌성 불포화 중합체), 상기 일반식(3)으로 나타내어지는 중합체(제2 에틸렌성 불포화 중합체), 및 메타세시스 촉매를 분산 또는 용해시킨 상태에서, 크로스 메타세시스 반응을 진행시킬 때에 있어서의, 반응 온도는, 바람직하게는 0~100℃, 보다 바람직하게는 10~80℃, 보다 바람직하게는 20~70℃이고, 반응 시간은, 바람직하게는 1분~100시간, 보다 바람직하게는 10분~24시간이다.

[0131] 그리고, 필요에 따라, 반응계에 반응 정지제를 첨가하여, 크로스 메타세시스 반응을 정지시킴으로써, 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를, 용매 중에 분산 또는 용해되어 이루어지는 중합체 용액의 상태에서 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 얻어진 중합체 용액으로부터, 여과, 증류, 추출, 추출 증류, 흡착 등의 통상적인 방법을 이용하여, 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 단리할 수 있다.

[0132] <고무 조성물>

[0133] 본 발명의 고무 조성물은, 상술한 본 발명의 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체에, 충전제를 배합하여 이루어지는 것이다.

[0134] 충전제로는, 유기 충전제, 무기 충전제 중 어느 것이어도 되지만, 카본 재료 또는 실리카가 바람직하다.

[0135] 충전제로서, 카본 재료를 사용함으로써, 얻어지는 고무 가교물을, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 것으로 할 수 있는 것에 더하여, 내마모 특성도 우수한 것으로 할 수 있고, 이에 의해, 예를 들어, 중하중 타이어 용도 등으로 호적하게 사용할 수 있다.

[0136] 카본 재료로는, 카본 블랙이 바람직하고, 카본 블랙으로는, 예를 들어, 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙, 그라파이트 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 퍼니스 블랙이 바람직하고, 그 구체예로는, SAF, ISAF, ISAF-HS, ISAF-LS, IISAF-HS, HAF, HAF-HS, HAF-LS, FEF 등을 들 수 있다. 이들 카본 블랙은, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0137] 카본 블랙의 질소 흡착 비표면적(N_2SA)은, 바람직하게는 5~200 m^2/g이고, 보다 바람직하게는 70~120 m^2/g이며, 디부틸프탈레이트(DBP) 흡착량은, 바람직하게는 5~300 ml/100 g이고, 보다 바람직하게는 80~160 ml/100 g이다.

[0138] 또한, 실리카로는, 예를 들어, 건식법 화이트 카본, 습식법 화이트 카본, 콜로이달 실리카, 일본 공개특허공보 소62-62838호에 개시되어 있는 침강 실리카를 들 수 있다. 이들 중에서도, 함수 규산을 주성분으로 하는 습식법 화이트 카본이 바람직하다. 또한, 카본 블랙 표면에 실리카를 담지시킨 카본-실리카 듀얼·페이즈·필러를 사용해도 된다. 이들 실리카는, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0139] 실리카의 질소 흡착 비표면적(ASTM D3037-81에 준하여 BET법으로 측정된다.)은, 바람직하게는 50~400 m^2/g이고, 보다 바람직하게는 100~220 m^2/g이다. 또한, 실리카의 pH는, pH 7 미만인 것이 바람직하고, pH 5~6.9인 것이 보다 바람직하다.

[0140] 충전제로서 실리카를 사용하는 경우에는, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체와 실리카의 친화성을 보다

향상시킬 목적에서, 실란 커플링제를 더 배합하는 것이 바람직하다. 실란 커플링제로는, 예를 들어, 비닐트리에톡시실란, β-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)테트라술파이드, 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)디술파이드 등이나, 일본 공개특허공보 평6-248116호에 기재되어 있는 γ-트리메톡시실릴프로필디메틸티오카르바밀테트라술파이드, γ-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술파이드 등의 테트라술파이드류를 들 수 있다. 그 중에서도, 테트라술파이드류가 바람직하다. 이들 실란 커플링제는, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 실란 커플링제의 배합량은, 실리카 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~30 중량부, 보다 바람직하게는 1~15 중량부이다.

[0141] 본 발명의 고무 조성물 중에 있어서의, 충전제의 함유량은, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 포함하는 고무 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 10~150 중량부, 보다 바람직하게는 20~100 중량부, 더욱 바람직하게는 40~85 중량부이다. 한편, 충전제로서, 카본 재료를 사용하는 경우에는, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 포함하는 고무 성분 100 중량부에 대한, 카본 재료의 함유량은 40~60 중량부인 것이 특히 바람직하고, 또한, 충전제로서, 실리카를 사용하는 경우에는, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체를 포함하는 고무 성분 100 중량부에 대한, 실리카의 함유량은 60~85 중량부인 것이 특히 바람직하다.

[0142] 또한, 본 발명의 고무 조성물은, 고무 성분으로서, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체 이외의 고무를 포함하고 있어도 된다. 한편, 본 발명에 있어서 고무 성분이란, 상술한 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체 및 상술한 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체 이외의 고무를 말한다. 상술한 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체 이외의 고무로는, 예를 들어, 천연 고무(NR), 폴리이소프렌 고무(IR), 유화 중합 SBR(스티렌-부타디엔 공중합 고무), 용액 중합 랜덤 SBR(결합 스티렌 5~50 중량%, 부타디엔 부분의 1,2-결합 함유량 10~80%), 고트랜스 SBR(부타디엔 부분의 트랜스 결합 함유량 70~95%), 저시스 BR(폴리부타디엔 고무), 고시스 BR, 고트랜스 BR(부타디엔 부분의 트랜스 결합 함유량 70~95%), 에틸렌-프로필렌-디엔 고무(EPDM), 스티렌-이소프렌 공중합 고무, 부타디엔-이소프렌 공중합 고무, 유화 중합 스티렌-아크릴로니트릴-부타디엔 공중합 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합 고무, 고비닐 SBR-저비닐 SBR 블록 공중합 고무, 폴리이소프렌-SBR 블록 공중합 고무, 폴리스티렌-폴리부타디엔-폴리스티렌 블록 공중합체, 아크릴 고무, 에피클로로히드린 고무, 불소 고무, 실리콘 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 우레탄 고무 등을 들 수 있다. 그 중에서도, NR, BR, IR, EPDM, SBR이 바람직하고, 용액 중합 랜덤 SBR이 특히 바람직하게 사용된다. 이들 고무는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0143] 본 발명의 고무 조성물에는, 상기 성분 외에, 통상적인 방법에 따라, 가교제, 가교 촉진제, 가교 활성화제, 무기 재료 이외의 충전제, 노화 방지제, 활성제, 프로세스유, 가소제, 활제 등의 배합제를 각각 필요량 배합할 수 있다.

[0144] 가교제로는, 분말 황, 침강 황, 콜로이드 황, 불용성 황, 고분산성 황 등의 황; 일염화황, 이염화황 등의 할로겐화황; 디쿠밀퍼옥사이드, 디터셔리부틸퍼옥사이드 등의 유기 과산화물; p-퀴논디옥심, p,p'-디벤조일퀴논디옥심 등의 퀴논디옥심; 트리에틸렌테트라민, 헥사메틸렌디아민카르바메이트, 4,4'-메틸렌비스-o-클로로아닐린 등의 유기 다가 아민 화합물; 메틸올기를 가진 알킬페놀 수지; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 황이 바람직하고, 분말 황이 보다 바람직하다. 이들 가교제는, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용된다. 가교제의 배합량은, 고무 조성물 중의 고무 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~15 중량부, 보다 바람직하게는 0.5~5 중량부이다.

[0145] 가교 촉진제로는, 예를 들어, N-시클로헥실-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N-(tert-부틸)-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N-옥시에틸렌-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N-옥시에틸렌-2-벤조티아졸릴술펜아미드, N,N'-디이소프로필-2-벤조티아졸릴술펜아미드 등의 술펜아미드계 가교 촉진제; 1,3-디페닐구아니딘, 1,3-디오르토톨릴구아니딘, 1-오르토톨릴비구아니딘 등의 구아니딘계 가교 촉진제; 디에틸티오우레아 등의 티오우레아계 가교 촉진제; 2-메르캅토벤조티아졸, 디벤조티아질디술파이드, 2-메르캅토벤조티아졸아연염 등의 티아졸계 가교 촉진제; 테트라메틸티우람모노술파이드, 테트라메틸티우람디술파이드 등의 티우람계 가교 촉진제; 디메틸디티오카르바민산나트륨, 디에틸디티오카르바민산아연 등의 디티오카르바민산계 가교 촉진제; 이소프로필크산토겐산나트륨, 이소프로필크산토겐산아연, 부틸크산토겐산아연 등의 크산토겐산계 가교 촉진제; 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 술펜아미드계 가교 촉진제를 포함하는 것이 바람직하고, N-(tert-부틸)-2-벤조티아졸릴술펜아미드를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이들 가교 촉진제는, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용된다. 가교 촉진제의 배합량은, 고무 조성물 중의 고무 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1~15 중량부, 보다 바람직하게는 0.5~5 중량부이다.

[0146] 가교 활성화제로는, 예를 들어, 스테아르산 등의 고급 지방산이나 산화아연 등을 사용할 수 있다. 가교 활성화제의 배합량은 적당히 선택되는데, 고급 지방산의 배합량은, 고무 조성물 중의 고무 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.05~15 중량부, 보다 바람직하게는 0.5~5 중량부이고, 산화아연의 배합량은, 고무 조성물 중의 고무 성분 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.05~10 중량부, 보다 바람직하게는 0.5~3 중량부이다.

[0147] 프로세스유로는, 광물유나 합성유를 사용할 수 있다. 광물유는, 아로마 오일, 나프텐 오일, 파라핀 오일 등이 통상 사용된다. 그 밖의 배합제로는, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 실리콘 오일 등의 활성제; 탄산칼슘, 탤크, 클레이 등의 무기 재료 이외의 충전제; 석유 수지, 쿠마론 수지 등의 점착 부여제; 왁스 등을 들 수 있다.

[0148] 본 발명의 고무 조성물은, 통상적인 방법에 따라 각 성분을 혼련함으로써 얻을 수 있다. 예를 들어, 가교제 및 가교 촉진제를 제외한 배합제와, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체 등의 고무 성분을 혼련 후, 그 혼련물에 가교제와 가교 촉진제를 혼합하여 고무 조성물을 얻을 수 있다. 가교제 및 가교 촉진제를 제외한 배합제와 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체 등의 고무 성분의 혼련 온도는, 바람직하게는 20~200℃, 보다 바람직하게는 30~180℃이고, 그 혼련 시간은, 바람직하게는 30초간~30분간이다. 가교제와 가교 촉진제의 혼합은, 통상 100℃ 이하, 바람직하게는 80℃ 이하에서 행하여진다.

[0149] <고무 가교물>

[0150] 본 발명의 고무 가교물은, 상술한 본 발명의 고무 조성물을 가교하여 이루어지는 것이다.

[0151] 본 발명의 고무 가교물은, 본 발명의 고무 조성물을 사용하여, 예를 들어, 원하는 형상에 대응한 성형기, 예를 들어, 압출기, 사출 성형기, 압축기, 롤 등에 의해 성형을 행하고, 가열함으로써 가교 반응을 행하여, 가교물로서 형상을 고정화함으로써 제조할 수 있다. 이 경우에 있어서는, 미리 성형한 후에 가교해도 되고, 성형과 동시에 가교를 행하여도 된다. 성형 온도는, 통상 10~200℃, 바람직하게는 25~120℃이다. 가교 온도는, 통상 100~200℃, 바람직하게는 130~190℃이고, 가교 시간은, 통상 1분~24시간, 바람직하게는 2분~12시간, 특히 바람직하게는 3분~6시간이다.

[0152] 또한, 고무 가교물의 형상, 크기 등에 따라서는, 표면이 가교되어 있어도 내부까지 충분히 가교되어 있지 않은 경우가 있으므로, 더욱 가열하여 2차 가교를 행하여도 된다.

[0153] 가열 방법으로는, 프레스 가열, 스팀 가열, 오븐 가열, 열풍 가열 등의 고무의 가교에 이용되는 일반적인 방법을 적당히 선택하면 된다.

[0154] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 고무 가교물은, 상술한 본 발명의 고무 조성물을 사용하여 얻어지는 것이기 때문에, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수한 것이다. 그 때문에, 본 발명의 고무 가교물은, 그 우수한 특성을 살려, 예를 들어, 타이어에 있어서, 캡 트레드, 베이스 트레드, 카커스, 사이드월, 비드부 등의 타이어 각 부위의 재료; 호스, 벨트, 매트, 방진 고무, 그 밖의 각종 공업용품의 재료; 수지의 내충격성 개량제; 수지 필름 완충제; 구두창; 고무신; 골프공; 완구; 등의 각종 용도로 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 고무 가교물은, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성이 우수하기 때문에, 타이어의 재료로 호적하다. 또한, 본 발명의 고무 가교물이, 고무 조성물을 구성하는 충전제로서 카본 재료를 함유하는 경우에는, 내파괴 특성, 웨트 그립성, 및 저발열성에 더하여, 내마모 특성도 우수한 것이기 때문에, 중하중 타이어의 재료로 호적하게 사용할 수 있다.

[0155] [실시예]

[0156] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은, 이들 실시예만으로 한정되는 것은 아니다. 한편, 「부」는, 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다.

[0157] 본 실시예 및 비교예에 있어서 행한 시험 방법은 이하와 같다.

[0158] <각 중합체의 분자량>

[0159] 각 중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은, 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC) 시스템(제품명 「HLC-8220」, 토소사 제조)을 사용하여, H 타입 칼럼(제품명 「HZ-M」, 토소사 제조) 2개를 직렬로 연결하여 사용하고, 테트라하이드로푸란을 용매로 하여, 칼럼 온도 40℃에서 측정을 행하여, 폴리스티렌 환산값으로서 구하였다. 한편, 검출기는, 시차 굴절계(제품명 「RI-8320」, 토소사 제조)를 사용하였다.

[0160] <크로스 메타세시스 공중합체 중의 노르보르넨 화합물 유래의 구조 단위 및 공액 디엔 유래의 구조 단위의

비율>

[0161] 크로스 메타세시스 공중합체 중의 노르보르넨 화합물 유래의 구조 단위 및 공액 디엔 유래의 구조 단위의 비율을, ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR에 의해 구하였다.

[0162] <각 중합체의 유리 전이 온도(Tg)>

[0163] 각 중합체의 유리 전이 온도(Tg)를, 시차 주사형 열량계(제품명 「X-DSC7000」, 히타치 하이테크 사이언스사 제조)를 사용하여, -150~100℃의 범위에서, 10℃/분의 승온 조건으로 측정함으로써 구하였다.

[0164] <인장 시험>

[0165] 시료가 되는 가교성 고무 조성물을, 프레스 가교함으로써 시트상의 고무 가교물을 제작하고, 얻어진 시트상의 고무 가교물을, 결 방향에 대하여 평행 방향으로, JIS K6251:2010에 정해진 덤벨상 6호형으로 타발(打抜)함으로써, 덤벨상 시험편을 얻었다. 그리고, 얻어진 덤벨상 시험편에 대하여, 시험기로서 인장 시험기(제품명 「TENSOMETER 10K」, ALPHA TECHNOLOGIES사 제조)를 사용하고, JIS K6251:2010에 준거하여, 23℃, 500 mm/분의 조건으로, 인장 시험을 행하여, 인장 강도 및 신장을 측정하였다. 인장 강도가 높을수록, 내파괴 특성이 우수하다.

[0166] <반발 탄성 시험>

[0167] 시료가 되는 가교성 고무 조성물을, 금형을 사용해, 가압하면서 프레스 성형하여, 직경 29 mm, 두께 12.5 mm의 원기둥상의 고무 가교물을 얻었다. 그리고, 얻어진 원기둥상의 고무 가교물에 대하여, 항온조에서 0℃ 또는 60℃로 온도 조절하고, 취출한 직후에, 시험기로서 뤼프케식 반발 탄성 시험기(고분자 계기사 제조)를 사용해, JIS K6255:1996에 준거하여, 23℃, 유지력: 29~39 N의 조건으로, 반발 탄성률을 측정하였다. 0℃에서의 반발 탄성률이 낮을수록, 웨트 그립성이 우수한 것을 나타낸다. 60℃에서의 반발 탄성률이 높을수록, 저발열성이 우수한 것을 나타낸다.

[0168] <웨트 그립성>

[0169] 시료가 되는 가교성 고무 조성물을, 160℃에서 20분간 프레스 가교함으로써, 시험편을 제작하고, 얻어진 시험편에 대해, 동적 점탄성 측정 장치(제품명 「ARES」, 레오 메트릭스사 제조)를 사용하여, 동적 변형 0.5%, 10 Hz의 조건으로 0℃에서의 tanδ를 측정하였다. 그리고, 얻어진 측정 결과를, 실시예 1~4에 대해서는, 비교예 1의 측정값을 100으로 하는 지수로 산출하고, 실시예 5~8에 대해서는, 비교예 3의 측정값을 100으로 하는 지수로 산출하였다. 이 지수가 클수록, 웨트 그립성이 우수하다.

[0170] <저발열성>

[0171] 시료가 되는 가교성 고무 조성물을, 160℃에서 20분간 프레스 가교함으로써, 시험편을 제작하고, 얻어진 시험편에 대해, 동적 점탄성 측정 장치(제품명 「ARES」, 레오 메트릭스사 제조)를 사용하여, 동적 변형 2.0%, 10 Hz의 조건으로 60℃에서의 tanδ를 측정하였다. 그리고, 얻어진 측정 결과를, 실시예 1~4에 대해서는, 비교예 1의 측정값을 100으로 하는 지수로 산출하고, 실시예 5~8에 대해서는, 비교예 3의 측정값을 100으로 하는 지수로 산출하였다. 이 지수가 작을수록, 저발열성이 우수하다.

[0172] <DIN 마모 시험>

[0173] 시료가 되는 가교성 고무 조성물을, 금형을 사용해, 가압하면서 프레스 성형하여, 직경 16 mm, 두께 6 mm의 원기둥상의 고무 가교물을 얻었다. 그리고, 얻어진 원기둥상의 고무 가교물에 대하여, 시험기로서 DIN 마모 시험기(제품명 「AB-6110」, 우에시마 제작소사 제조)를 사용해, JIS K6264-2:2005에 준거하여, 시험 방법 A법, 부가력 10 N, 마찰 거리 40 m, 23℃, 기준 시험편 D1의 조건으로, 비마모 체적을 측정하였다. 한편, DIN 마모 시험은, 실시예 1~4, 비교예 1, 2에 대하여 행하였다. 비마모 체적이 작을수록, 내마모성이 우수한 것을 나타낸다.

[0174] <중합예 1>

[0175] 질소 분위기 하, 교반기를 구비한 유리 반응 용기에, 노르보르넨 화합물로서 디시클로펜타디엔(DCPD) 100 부, 시클로헥산 567 부 및 1-헥센 0.070 부를 첨가하였다. 다음으로, 톨루엔 10 부에 용해한 디클로로[1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-2-이미다졸리디닐리덴](벤질리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테늄(II) 0.025 부를 첨가하고, 실온에서 30분 중합 반응을 행하였다. 중합 반응 후, 과잉의 비닐에틸에테르를 첨가함으로써 중합을

정지시켰다. 그리고, 얻어진 중합체 용액을, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(BHT)을 포함하는 대과잉의 메탄올에 붓고, 침전된 중합체를 회수하여, 메탄올로 세정한 후, 50℃에서 3일간, 진공 건조하여, 개환 공중합체(2-A) 100 부를 얻었다. 얻어진 개환 공중합체(2-A)의 수평균 분자량(Mn)은 125,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 268,000, 유리 전이 온도(Tg)는 151℃, 불포화 결합 탄소 함유율은, 40.0 몰%였다. 한편, 불포화 결합 탄소 함유율은, ^{1}H-NMR에 의해 구하였다.

[0176] <중합예 2>

[0177] 노르보르넨 화합물로서 디시클로펜타디엔(DCPD) 50 부, 및 2-노르보르넨(NB) 50 부를 사용한 것 이외에는, 중합예 1과 동일하게 하여 개환 공중합체(2-B) 100 부를 얻었다. 얻어진 개환 공중합체(2-B)의 수평균 분자량(Mn)은 199,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 439,000, 디시클로펜타디엔 구조 단위/노르보르넨 구조 단위의 비율은 50/50(중량비), 유리 전이 온도(Tg)는 83℃, 불포화 결합 탄소 함유율은 33.3 몰%였다.

[0178] <중합예 3>

[0179] 노르보르넨 화합물로서 테트라시클로[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]도데카-4-엔(테트라시클로도데센, TCD) 100 부를 사용한 것 이외에는, 중합예 1과 동일하게 하여 개환 공중합체(2-C) 100 부를 얻었다. 얻어진 개환 공중합체(2-C)의 수평균 분자량(Mn)은 129,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 277,000, 유리 전이 온도(Tg)는 200℃, 불포화 결합 탄소 함유율은 16.7 몰%였다.

[0180] <중합예 4>

[0181] 노르보르넨 화합물로서 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로-9H-플루오렌(MTHF) 100 부를 사용한 것 이외에는, 중합예 1과 동일하게 하여 개환 공중합체(2-D) 100 부를 얻었다. 얻어진 개환 공중합체(2-D)의 수평균 분자량(Mn)은 128,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 275,000, 유리 전이 온도(Tg)는 201℃, 불포화 결합 탄소 함유율은 14.3 몰%였다.

[0182] <중합예 5>

[0183] 질소 분위기 하, 교반기를 구비한 유리 반응 용기에, 노르보르넨 화합물로서 2-노르보르넨(NB) 599 부, 단환의 고리형 올레핀으로서 시클로펜텐(CPE) 703 부, 톨루엔 2411 부 및 1-헥센 1.05 부를 첨가하였다. 다음으로, 톨루엔 35 부에 용해한 디클로로-(3-페닐-1H-인덴-1-일리덴)비스(트리시클로헥실포스핀)루테늄(II) 0.154 부를 첨가하고, 실온에서 3시간 중합 반응을 행하였다. 중합 반응 후, 과잉의 비닐에틸에테르를 첨가함으로써 중합을 정지시켰다. 그리고, 얻어진 중합체 용액을 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(BHT)을 포함하는 대과잉의 메탄올에 붓고, 침전된 중합체를 회수하여, 메탄올로 세정한 후, 50℃에서 3일간, 진공 건조하여, 개환 공중합체(1'-E) 833 부를 얻었다. 얻어진 개환 공중합체(1'-E)의 수평균 분자량(Mn)은 127,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 234,000, 2-노르보르넨 구조 단위/시클로펜텐 구조 단위의 비율은 62/38(중량비), 유리 전이 온도(Tg)는 -23℃, 불포화 결합 탄소 함유율은 33.8 몰%였다.

[0184] <중합예 6>

[0185] 질소 분위기 하, 교반기를 구비한 유리 반응 용기에, 노르보르넨 화합물로서 디시클로펜타디엔(DCPD) 45 부, 단환의 고리형 올레핀으로서 시클로펜텐(CPE) 55 부, 톨루엔 233 부 및 1-헥센 0.08 부를 첨가하였다. 다음으로, 톨루엔 6 부에 용해한 디클로로-(3-페닐-1H-인덴-1-일리덴)비스(트리시클로헥실포스핀)루테늄(II) 0.011 부를 첨가하고, 실온에서 3시간 중합 반응을 행하였다. 중합 반응 후, 과잉의 비닐에틸에테르를 첨가함으로써 중합을 정지시켰다. 그리고, 얻어진 중합체 용액을 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(BHT)을 포함하는 대과잉의 메탄올에 붓고, 침전된 중합체를 회수하여, 메탄올로 세정한 후, 50℃에서 3일간, 진공 건조하여, 개환 공중합체(1'-F) 833 부를 얻었다. 얻어진 개환 공중합체(1'-F)의 수평균 분자량(Mn)은 119,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 238,000, 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)는 2.00이고, 디시클로펜타디엔 구조 단위/시클로펜텐 구조 단위의 비율은 55/45(중량비), 유리 전이 온도(Tg)는 -25℃, 불포화 결합 탄소 함유율은 40.0 몰%였다.

[0186] <중합예 7>

[0187] 내용적 2000 ml의 교반기 장착 오토클레이브에, 옥텐산코발트 2.0 × 10^{-5} 몰을 투입하고, 1,3-부타디엔 162.3 g과 벤젠 900 ml와 1,5-시클로옥타디엔 0.18 g을 첨가하고, 이어서, 물 8.0 × 10^{-4} 몰을 첨가하였다. 또한, 교반하면서, 디에틸알루미늄클로라이드 2.7 × 10^{-3} 몰을 함유하는 벤젠 용액 10 ml를 첨가하고, 50℃에서 2시간

중합을 행하였다. 메탄올 20 ml를 첨가하여 중합 반응을 정지시키고, 얻어진 중합체 용액을 메탄올 5000 ml에 주입하고, 석출된 중합체를 여과 채취, 건조하였다. 또한, 얻어진 중합체를 톨루엔 1500 ml에 용해하고, 중합체 용액을 메탄올 5000 ml에 주입하고, 석출된 중합체를 여과 채취, 건조하여 폴리부타디엔 고무(3-A)를 얻었다. 중합체 수율은 85%였다. 얻어진 폴리부타디엔 고무(3-A)에 있어서의 비닐 결합 함유량은 0.2 몰%, 불포화 결합 탄소 함유율은 50.0 몰%였다.

[0188] <실시예 1>

[0189] (크로스 메타세시스 공중합체(1-A)의 합성)

[0190] 질소 분위기 하, 교반기를 구비한 유리 반응 용기에, 중합예 1에서 얻어진 개환 공중합체(2-A) 96 부, 중합예 7에서 얻어진 폴리부타디엔 고무(3-A) 104 부, 및 톨루엔 1611 부를 첨가하여 용해시켰다. 다음으로, 톨루엔 10 부에 용해한 디클로로[1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)-2-이미다졸리디닐리덴](벤질리덴)(트리시클로헥실포스핀)루테늄(II) 0.91 부를 첨가하고, 교반시키면서, 실온에서 24시간 크로스 메타세시스 반응을 행하였다. 반응 후, 과잉의 비닐에틸에테르를 첨가함으로써 반응을 정지시켰다. 그리고, 얻어진 크로스 메타세시스 반응 용액을, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(BHT)을 포함하는 대과잉의 메탄올에 붓고, 침전된 공중합체를 회수하여, 메탄올로 세정한 후, 50℃에서 3일간, 진공 건조하여, 크로스 메타세시스 공중합체(1-A) 164 부를 얻었다. 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-A)의 수평균 분자량(Mn)은 130,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 251,000, 디시클로펜타디엔 구조 단위/부타디엔 구조 단위의 비율은 48/52(중량비), 유리 전이 온도(Tg)는 -22℃였다. 또한, 크로스 메타세시스 공중합체(1-A)는, 상기 일반식(1)에 있어서, p = 472, q = 0, n = 1252인 공중합체였다.

[0191] (가교성 고무 조성물의 조제)

[0192] 밴버리 믹서 중에, 상기에서 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-A) 100 부, 카본 블랙(상품명 「시스트 9H」, 토카이 카본사 제조) 50 부, 산화아연(아연화 1호) 3 부, 스테아르산(상품명 「SA-300」, ADEKA사 제조) 2.0 부, 및 N-페닐-N'-(1,3-디메틸부틸)-p-페닐렌디아민(상품명 「노크락 6C」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조, 노화 방지제) 2.0 부를 첨가하고, 80℃를 개시 온도로 하여 4분간 혼련하여, 밴버리 믹서로부터 고무 조성물을 배출시켰다. 혼련 종료시의 고무 조성물의 온도는 160℃였다. 이어서, 50℃의 오픈 롤로, 얻어진 고무 조성물과, 황 1.75 부 및 N-시클로헥실벤조티아졸-2-술펜(상품명 「녹셀러 CZ-G(CZ)」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조, 가교 촉진제) 1 부를 혼련함으로써, 시트상의 가교성 고무 조성물을 얻었다.

[0193] 그리고, 얻어진 가교성 고무 조성물을 사용하여, 상기한 각 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0194] <실시예 2>

[0195] (크로스 메타세시스 공중합체(1-B)의 합성)

[0196] 중합예 1에서 중합한 개환 공중합체(2-A) 96 부 대신에, 중합예 2에서 중합한 개환 공중합체(2-B) 96 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 크로스 메타세시스 공중합체(1-B) 152 부를 얻었다. 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-B)의 수평균 분자량(Mn)은 121,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 244,000, 2-노르보르넨 구조 단위/디시클로펜타디엔 구조 단위/부타디엔 구조 단위의 비율은 27/27/44(중량비), 유리 전이 온도(Tg)는 -23℃였다. 또한, 크로스 메타세시스 공중합체(1-B)는, 상기 일반식(1)에 있어서, p = 248, q = 348, n = 986인 공중합체였다.

[0197] (가교성 고무 조성물의 조제)

[0198] 그리고, 상기에서 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-B) 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 가교성 고무 조성물을 조제하고, 동일하게 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0199] <실시예 3>

[0200] (크로스 메타세시스 공중합체(1-C)의 합성)

[0201] 중합예 1에서 중합한 개환 공중합체(2-A) 96 부 대신에, 중합예 3에서 중합한 개환 공중합체(2-C) 96 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 크로스 메타세시스 공중합체(1-C) 147 부를 얻었다. 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-C)의 수평균 분자량(Mn)은 119,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 241,000, 테트라시클로도데센 구조 단위/부타디엔 구조 단위의 비율은 44/56(중량비), 유리 전이 온도(Tg)는 -23℃였다. 또한, 크로스 메타세시스 공중합체(1-C)는, 상기 일반식(1)에 있어서, p = 327, q = 0, n = 1234인 공중합체였다.

[0202] (가교성 고무 조성물의 조제)

[0203] 그리고, 상기에서 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-C) 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 가교성 고무 조성물을 조제하고, 동일하게 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0204] <실시예 4>

[0205] (크로스 메타세시스 공중합체(1-D)의 합성)

[0206] 중합예 1에서 중합한 개환 공중합체(2-A) 96 부 대신에, 중합예 4에서 중합한 개환 공중합체(2-D) 96 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 크로스 메타세시스 공중합체(1-D) 147 부를 얻었다. 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-D)의 수평균 분자량(Mn)은 117,000, 중량 평균 분자량(Mw)은 239,000, 1,4-메타노-1,4,4a,9a-테트라하이드로-9H-플루오렌(MTHF) 구조 단위/부타디엔 구조 단위의 비율은 43/57(중량비), 유리 전이 온도(Tg)는 -24℃였다. 또한, 크로스 메타세시스 공중합체(1-D)는, 상기 일반식(1)에 있어서, p = 202, q = 0, n = 1235인 공중합체였다.

[0207] (가교성 고무 조성물의 조제)

[0208] 그리고, 상기에서 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-D) 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 가교성 고무 조성물을 조제하고, 동일하게 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0209] <비교예 1>

[0210] 크로스 메타세시스 공중합체(1-A) 100 부 대신에, 중합예 5에서 얻어진 개환 공중합체(1'-E) 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 가교성 고무 조성물을 조제하고, 동일하게 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0211] <비교예 2>

[0212] 크로스 메타세시스 공중합체(1-A) 100 부 대신에, 중합예 6에서 얻어진 개환 공중합체(1'-F) 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 가교성 고무 조성물을 조제하고, 동일하게 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

표 1

	크로스 메타세시스 반응에 사용한 중합체	고무 성분			충전제의 종류	인장 강도 [MPa]	신장 [%]	0℃ 반발 탄성률 [%]	60℃ 반발 탄성률 [%]	웨트 그립성	저발열성	비마모 체적 [mm³]
		종류	Mw	T_g [℃]								
실시예 1	개환 공중합체(2-A) 폴리부타디엔 고무(3-A)	크로스 메타세시스 공중합체(1-A) (디시클로펜타디엔 구조 단위/부타디엔 구조 단위 = 48/52)	251,000	-22	카본 블랙	37.9	500	11	58	105	94	41
실시예 2	개환 공중합체(2-B) 폴리부타디엔 고무(3-A)	크로스 메타세시스 공중합체(1-B) (2-노르보르넨 구조 단위/디시클로펜타디엔 구조 단위/부타디엔 구조 단위 = 27/27/44)	244,000	-23	카본 블랙	38.2	510	10	59	105	96	41
실시예 3	개환 공중합체(2-C) 폴리부타디엔 고무(3-A)	크로스 메타세시스 공중합체(1-C) (테트라시클로도데센 구조 단위/부타디엔 구조 단위 = 44/56)	241,000	-23	카본 블랙	37.7	500	11	59	104	94	42
실시예 4	개환 공중합체(2-D) 폴리부타디엔 고무(3-A)	크로스 메타세시스 공중합체(1-D) (MTBF 구조 단위/부타디엔 구조 단위 = 43/57)	239,000	-24	카본 블랙	38.1	490	12	58	104	95	42
비교예 1	-	개환 공중합체(1'-E) (2-노르보르넨 구조 단위/시클로펜텐 구조 단위 = 62/38)	234,000	-23	카본 블랙	37.1	430	23	42	100	100	46
비교예 2	-	개환 공중합체(1'-F) (디시클로펜타디엔 구조 단위/시클로펜텐 구조 단위 = 55/45)	238,000	-25	카본 블랙	28	270	28	40	99	101	68

[0213]

[0214] 표 1에 나타내는 바와 같이, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체와, 충전제를 함유하는 고무 조성물에 의하면, 얻어지는 고무 가교물은, 인장 강도가 높아, 내파괴 특성이 우수하고, 또한, 웨트 그립성 및 저발열성이 우수한 것이고, 나아가서는, 충전제로서 카본 재료를 사용한 것이기 때문에, 내마모성도 우수한 것이었다(실시예 1~4).

[0215] 한편, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체 대신에, 노르보르넨 화합물과, 시클로펜텐의 개환 공중합체를 사용한 경우에는, 얻어지는 고무 가교물은, 인장 강도가 낮아, 내파괴 특성이 불충분하고, 또한, 웨트 그립성 및 저발열성에 대해서도, 충분한 것은 아니었다(비교예 1, 2).

[0216] <실시예 5>

[0217] 밴버리 믹서 중에, 실시예 1에서 얻어진 크로스 메타세시스 공중합체(1-A) 100 부, 실리카(상품명 「Zeosil 1165MP」, 로디아사 제조, 질소 흡착 비표면적(BET법): 163 m^2/g) 50 부, 및 프로세스 오일(상품명 「아로맥스 T-DAE」) 10 부, 신닛폰 석유사 제조), 실란 커플링제(비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)테트라술파이드, 상품명 「Si69」, 데구사사 제조) 6.0 부를 첨가하고, 110℃를 개시 온도로 하여 1.5분간 혼련하였다. 이어서, 그 혼련물에, 실리카(상품명 「Zeosil 1165MP」, 로디아사 제조) 25 부, 산화아연(아연화 1호) 3 부, 스테아르산(상품명 「SA-300」, 아사히 전화 공업사 제조) 2.0 부, 및 노화 방지제(N-페닐-N'-(1,3-디메틸부틸)-p-페닐렌디아민, 상품명 「노크락 6C」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조) 2.0 부를 첨가하고, 2.5분간 혼련하여, 밴버리 믹서로부터 고무 조성물을 배출시켰다. 혼련 종료시의 고무 조성물의 온도는 150℃였다. 이 고무 조성물을, 실온까지 냉각한 후, 다시 밴버리 믹서 중에서, 3분간 혼련한 후, 밴버리 믹서로부터 고무 조성물을 배출시켰다. 이어서, 50℃의 오픈 롤로, 얻어진 고무 조성물과, 황 1.5 부 및 가교 촉진제(N-t-부틸-2-벤조티아졸술펜아미드(상품명 「녹셀러 NS」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조) 1.8 부와 디페닐구아니딘(상품명 「녹셀러 D」, 오우치 신흥 화학 공업사 제조) 1.5 부의 혼합물)를 혼련함으로써, 시트상의 가교성 고무 조성물을 얻었다.

[0218] 그리고, 얻어진 가교성 고무 조성물을 사용하여, 상기한 각 측정을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0219] <실시예 6~8>

[0220] 크로스 메타세시스 공중합체(1-A) 100 부 대신에, 상기 실시예 2~4에 있어서, 각각 합성한 크로스 메타세시스 공중합체(1-B)~(1-D) 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 가교성 고무 조성물을 조제하고, 동일하게 측정을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0221] <비교예 3>

[0222] 크로스 메타세시스 공중합체(1-A) 100 부 대신에, 중합예 5에서 얻어진 개환 공중합체(1'-E) 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 가교성 고무 조성물을 조제하고, 동일하게 측정을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0223] <비교예 4>

[0224] 크로스 메타세시스 공중합체(1-A) 100 부 대신에, 중합예 6에서 얻어진 개환 공중합체(1'-F) 100 부를 사용한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 가교성 고무 조성물을 조제하고, 동일하게 측정을 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	크로스 메타세시스 반응에 사용한 중합체	고무 성분			충전제의 종류	인장 강도 [MPa]	신장 [%]	0℃ 반발 탄성률 [%]	60℃ 반발 탄성률 [%]	웨트 그립성	저발열성
		종류	Mw	Tg [℃]							
실시예5	개환 공중합체(2-A) 폴리부타디엔 고무(3-A)	크로스 메타세시스 공중합체(1-A) (디시클로펜타디엔 구조 단위/부타디엔 구조 단위 = 48/52)	251,000	-22	실리카	37.8	520	10	59	104	95
실시예6	개환 공중합체(2-B) 폴리부타디엔 고무(3-A)	크로스 메타세시스 공중합체(1-B) (2-노르보르넨 구조 단위/디시클로펜타디엔 구조 단위/부타디엔 구조 단위 = 27/27/44)	244,000	-23	실리카	37.9	530	9	59	104	97
실시예7	개환 공중합체(2-C) 폴리부타디엔 고무(3-A)	크로스 메타세시스 공중합체(1-C) (테트라시클로도데센 구조 단위/부타디엔 구조 단위 = 44/56)	241,000	-23	실리카	38	510	10	60	103	96
실시예8	개환 공중합체(2-D) 폴리부타디엔 고무(3-A)	크로스 메타세시스 공중합체(1-D) (MTHF 구조 단위/부타디엔 구조 단위 = 43/57)	239,000	-24	실리카	38.2	500	11	58	103	95
비교예3	-	개환 공중합체(1'-E) (2-노르보르넨 구조 단위/시클로펜텐 구조 단위 = 62/38)	234,000	-23	실리카	36.9	420	22	43	100	100
비교예4	-	개환 공중합체(1'-F) (디시클로펜타디엔 구조 단위/시클로펜텐 구조 단위 = 55/45)	238,000	-25	실리카	28.2	280	28	41	99	101

[0225]

[0226] 표 2에 나타내는 바와 같이, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체와, 충전제를 함유하는 고무 조성물에 의하면, 충전제로서 실리카를 사용한 경우에 있어서도, 얻어지는 고무 가교물은, 인장 강도가 높아, 내파괴 특성이 우수한 것이었다(실시예 5~8).

[0227] 한편, 상기 일반식(1)로 나타내어지는 공중합체 대신에, 노르보르넨 화합물과, 시클로펜텐의 개환 공중합체를 사용한 경우에는, 얻어지는 고무 가교물은, 인장 강도가 낮아, 내파괴 특성이 불충분하고, 또한, 웨트 그립성 및 저발열성에 대해서도, 충분한 것은 아니었다(비교예 3, 4).