

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6857745号
(P6857745)

(45) 発行日 令和3年4月14日(2021.4.14)

(24) 登録日 令和3年3月24日(2021.3.24)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 8/34 (2006.01) CO8F 8/34
CO8F 8/30 (2006.01) CO8F 8/30
CO8F 4/50 (2006.01) CO8F 4/50

請求項の数 11 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2019-552878 (P2019-552878)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成30年7月26日 (2018.7.26)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(65) 公表番号	特表2020-512459 (P2020-512459A)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(43) 公表日	令和2年4月23日 (2020.4.23)	(72) 発明者	チョン、ヒーチョン 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/008489	(72) 発明者	オ、キョン-ファン 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(87) 国際公開番号	W02019/078459		
(87) 国際公開日	平成31年4月25日 (2019.4.25)		
審査請求日	令和1年9月25日 (2019.9.25)		
(31) 優先権主張番号	10-2017-0135175		
(32) 優先日	平成29年10月18日 (2017.10.18)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

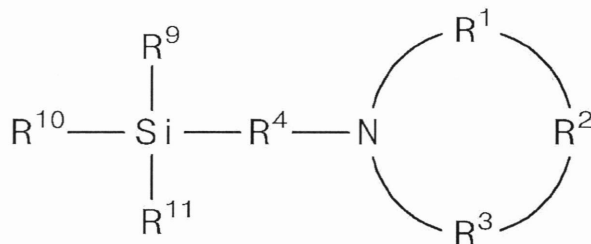
【請求項 1】

1) 炭化水素溶媒中で、触媒組成物の存在下で共役ジエン系単量体を重合し活性重合体を製造する段階と、

2) 前記活性重合体と化学式 2 で表される変性剤を反応させ第 1 重合体を製造する段階と、

3) 前記第 1 重合体にハロゲン化硫黄を添加し 15 分以上混合する段階とを含む変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【化 1 2】



[化学式 2]

前記化学式 2 において、

R¹及びR³は、それぞれ独立して、非置換の炭素数1から10の二価炭化水素基であり、

R²は、-R⁶COOR⁷で置換された三価炭化水素基であり、

R⁴及びR⁶は単結合であり、

R⁷は、炭素数1から20のアルキル基であり、

R⁹からR¹¹は、それぞれ独立して、炭素数1から20のアルキル基である。

【請求項2】

前記ハロゲン化硫黄は、前記第1重合体100重量部に対して0.1重量部から0.3重量部で用いられる、請求項1に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項3】

前記段階3)の混合は、前記ハロゲン化硫黄を前記第1重合体に添加し、次いで、15分以上60分以下で攪拌することにより行われる、請求項1または2に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項4】

前記ハロゲン化硫黄は、二塩化二硫黄、二塩化硫黄及び塩化チオニルからなる群から選択された1つ以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項5】

前記段階3)の混合は、段階1)の重合温度に対して5 から20 上昇された温度条件で行われる、請求項1～4のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

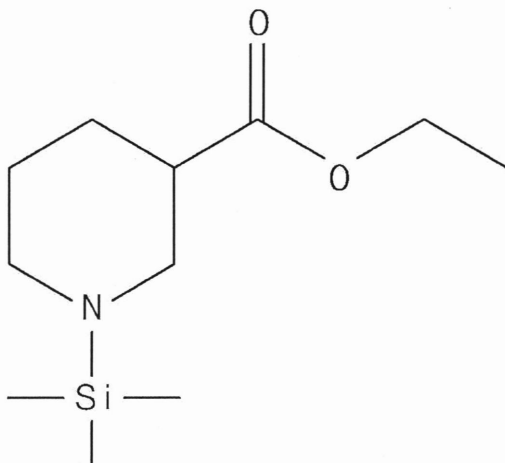
【請求項6】

前記段階1)の重合は、50 以上150 以下の温度で行われる、請求項1～5のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項7】

前記化学式1で表される変性剤は、下記化学式2-1から2-3で表される化合物からなる群から選択された1つである、請求項1～6のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【化13】



[化学式2-1]

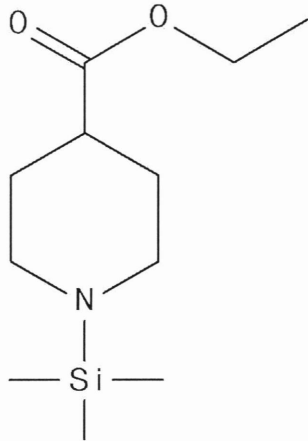
10

20

30

40

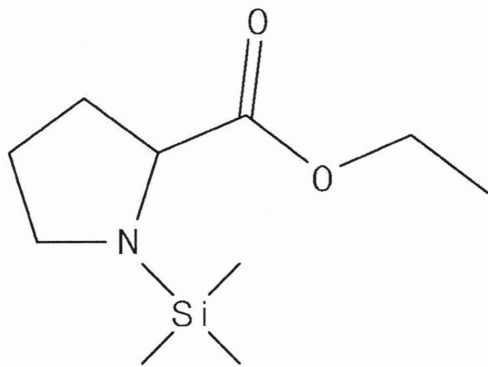
【化 1 4】



[化学式 2 - 2]

10

【化 1 5】



[化学式 2 - 3]

20

【請求項 8】

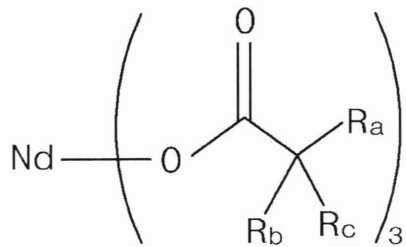
前記触媒組成物は、ランタン系列の希土類元素含有化合物を含む、請求項 1 ~ 7のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記ランタン系列の希土類元素含有化合物は、下記化学式 3 で表されるネオジウム化合物を含む、請求項 8に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

30

【化 1 6】



[化学式 3]

40

前記化学式 3 において、

R_a から R_c は、互いに独立して、水素原子、又は炭素数 1 から 12 のアルキル基であり、但し、 R_a から R_c が全て同時に水素原子ではない。

【請求項 10】

前記ネオジウム化合物は、 $Nd(2\text{-エチルヘキサノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジメチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジエチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジプロピルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジブチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジオクチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル}-2$

50

- プロピルデカノエート)₃、Nd(2-エチル-2-ブチルデカノエート)₃、Nd(2-エチル-2-ヘキシルデカノエート)₃、Nd(2-プロピル-2-ブチルデカノエート)₃、Nd(2-プロピル-2-ヘキシルデカノエート)₃、Nd(2-プロピル-2-イソプロピルデカノエート)₃、Nd(2-ブチル-2-ヘキシルデカノエート)₃、Nd(2-ヘキシル-2-オクチルデカノエート)₃、Nd(2,2-ジエチルオクタノエート)₃、Nd(2,2-ジプロピルオクタノエート)₃、Nd(2,2-ジブチルオクタノエート)₃、Nd(2,2-ジヘキシルオクタノエート)₃、Nd(2-エチル-2-プロピルオクタノエート)₃、Nd(2-エチル-2-ヘキシルオクタノエート)₃、Nd(2,2-ジエチルノナノエート)₃、Nd(2,2-ジプロピルノナノエート)₃、Nd(2,2-ジブチルノナノエート)₃、Nd(2,2-ジヘキシルノナノエート)₃、Nd(2-エチル-2-プロピルノナノエート)₃及びNd(2-エチル-2-ヘキシルノナノエート)₃からなる群から選択された1つ以上である、請求項9に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

10

【請求項11】

前記触媒組成物は、アルキル化剤、ハロゲン化物及び共役ジエン系単量体のうち少なくとも一つを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

[関連出願の相互参照]

本出願は、2017年10月18日付韓国特許出願第10-2017-0135175号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、配合物性に優れ、且つ加工性が改善された変性共役ジエン系重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

最近、自動車に対する低燃費化の要求により、タイヤ用ゴム材料として走行抵抗が少なく、耐磨耗性、引張特性が優れており、ウェットスキッド抵抗に代表される調整安定性も兼備した共役ジエン系重合体が要求されている。

30

【0004】

タイヤの走行抵抗を減少させるためには、加硫ゴムのヒステリシス損失を少なくする方案があり、このような加硫ゴムの評価指標としては50から80の反発弾性、tan、グッドリッチ発熱等が用いられる。すなわち、前記温度での反発弾性が大きい、tan又はグッドリッチ発熱が小さいゴム材料が好ましい。

【0005】

ヒステリシス損失が少ないゴム材料としては、天然ゴム、ポリイソブレンゴム又はポリブタジエンゴム等が知られているが、これらは、ウェットスキッド抵抗性が小さい問題がある。このため、最近には、スチレン-ブタジエンゴム(以下、SBRとする)又はブタジエンゴム(以下、BRとする)のような、共役ジエン系(共)重合体が乳化重合や溶液重合によって製造され、タイヤ用ゴムとして用いられている。

40

【0006】

前記のBR又はSBRをタイヤ用ゴム材料として用いる場合には、タイヤ要求物性を得るために、通常シリカやカーボンブラック等の充填剤を共にブレンドして用いている。しかし、前記BR又はSBRと充填剤との親和性が良くないため、むしろ耐磨耗性、耐クラック性又は加工性等をはじめとする物性が低下される問題がある。

【0007】

このため、SBRとシリカやカーボンブラック等の充填剤の分散性を高めるための方法

50

として、有機リチウムを用いた陰イオン重合で得られる共役ジエン系重合体の重合活性部位を、充填剤と相互作用可能な官能基に変性する方法が提案された。例えば、共役ジエン系重合体の重合活性末端をスズ系化合物に変性するか、アミノ基を導入する方法又はアルコキシシラン誘導体に変性する方法等が提案された。

【0008】

また、BRとシリカやカーボンブラック等の充填剤の分散性を高めるための方法として、ランタン系列の希土類元素化合物を含む触媒組成物を用いた配位重合によって得られるリビング重合体において、リビング活性末端を特定のカップリング剤や変性剤によって変性する方法が開発された。

【0009】

一方、末端が変性された重合体の場合、充填剤との親和性が改善され配合物性、例えば、引張特性及び粘弾性特性が向上される長所があるが、それに反し、配合加工性が大きく減少され加工性が良くない問題がある。

【0010】

したがって、SBR又はBR製造時、配合物性に優れ且つ加工性を改善させることができる方法が要求されている実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、前記従来技術の問題点を解決するために案出されたものであり、配合物性に優れ且つ加工性が改善された変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供することを目的とする。

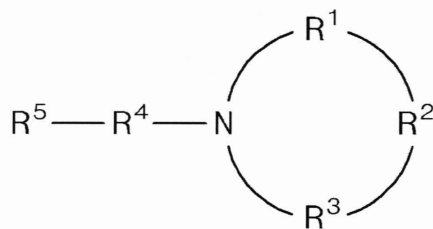
【課題を解決するための手段】

【0012】

前記の課題を解決するために、本発明は、炭化水素溶媒中で、触媒組成物の存在下で共役ジエン系単量体を重合し活性重合体を製造する段階（段階1）と、前記活性重合体と化学式1で表される変性剤を反応させ第1重合体を製造する段階（段階2）と、前記第1重合体にハロゲン化硫黄を添加し15分以上混合する段階（段階3）とを含む変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する：

【0013】

【化1】



〔化学式1〕

【0014】

前記化学式1において、

R¹からR³は、それぞれ独立してハロゲン基、炭素数1から20のアルキル基、炭素数3から20のシクロアルキル基、炭素数6から30のアリール基及び-R⁶COOR⁷からなる群から選択された1種以上の置換基で置換された三価炭化水素基；又は非置換の炭素数1から10の二価炭化水素基であり、

但し、R¹からR³が全て同時に三価炭化水素基；又は二価炭化水素基ではなく、

R⁴は、単結合、炭素数1から20のアルキレン基、又は炭素数3から20のシクロアルキレン基であり、

R⁵は、炭素数1から20のアルキル基で置換されるか又は非置換のシリル基；ハロゲン；シアノ基；又は-COR⁸であり、

10

20

30

40

50

R⁶は、単結合、炭素数1から20のアルキレン基、又は炭素数3から20のシクロアルキレン基であり、

R⁷は、炭素数1から20のアルキル基、又は炭素数3から20のシクロアルキル基であり、

R⁸は、炭素数1から10のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数2から30のヘテロアリール基、炭素数2から10のヘテロシクロアルキル基、炭素数2から10のヘテロアミン基及び炭素数3から10のジシリルアミノ基からなる群から選択された1種である。

【発明の効果】

【0015】

本発明による製造方法は、化学式1で表される変性剤を用いて作用基を含む第1重合体を製造し、前記第1重合体をハロゲン化硫黄と混合させることで、充填剤との親和性に優れ、引張特性及び粘弾性特性のような配合物性に優れ且つ分岐化度が高いため、配合加工性に優れた変性共役ジエン系重合体を製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明に対する理解を深めるために、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】

本明細書及び特許請求の範囲において用いられた用語や単語は、通常又は辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自身の発明を最善の方法によって説明するために、用語の概念を適宜定義することができるという原則に即し、本発明の技術的思想に適合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0018】

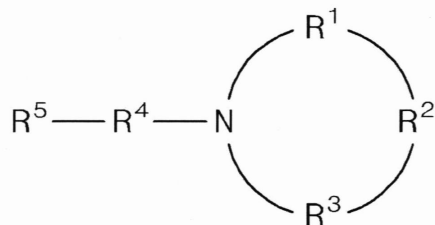
本発明は、引張特性及び粘弾性特性のような配合物性に優れつつ、分岐化度が高いため配合加工性が改善された変性共役ジエン系重合体を製造できる、前記変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

【0019】

本発明の一実施形態による前記製造方法は、炭化水素溶媒中で、触媒組成物の存在下で共役ジエン系単量体を重合し活性重合体を製造する段階（段階1）と、前記活性重合体と下記化学式1で表される変性剤を反応させ第1重合体を製造する段階（段階2）と、前記第1重合体にハロゲン化硫黄を添加し15分以上混合する段階（段階3）とを含むことを特徴とする。

【0020】

【化2】



[化学式1]

【0021】

前記化学式1において、

R¹からR³は、それぞれ独立してハロゲン基、炭素数1から20のアルキル基、炭素数3から20のシクロアルキル基、炭素数6から30のアリール基及び-R⁶COOR⁷からなる群から選択された1種以上の置換基で置換された三価炭化水素基；又は非置換の炭素数1から10の二価炭化水素基であり、

但し、R¹からR³が全て同時に三価炭化水素基；又は二価炭化水素基ではなく、

R⁴は、単結合、炭素数1から20のアルキレン基、又は炭素数3から20のシクロア

10

20

30

40

50

ルキレン基であり、

R⁵は、炭素数1から20のアルキル基で置換されるか又は非置換のシリル基；ハロゲン；シアノ基；又は-COR⁸であり、

R⁶は、単結合、炭素数1から20のアルキレン基、又は炭素数3から20のシクロアルキレン基であり、

R⁷は、炭素数1から20のアルキル基、又は炭素数3から20のシクロアルキル基であり、

R⁸は、炭素数1から10のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数2から30のヘテロアリール基、炭素数2から10のヘテロシクロアルキル基、炭素数2から10のヘテロアミン基及び炭素数3から10のジシリルアミノ基からなる群から選択された1種である。

10

【0022】

本発明で用いる用語「置換基で置換された三価炭化水素基」は、N原子を含む環内の結合（二価）及び前記定義された置換基との結合（一価）から総三価に置換された炭化水素基を意味してよく、前記置換された三価炭化水素基は、前記定義された置換基の炭素数を除き、N原子とともに環を成す炭素数が1から10、又は1から5である三価炭化水素基であってよい。

【0023】

本発明で用いる用語「単結合」は、別途の原子又は分子団を含まない、単一共有結合の自体を意味してよい。

20

【0024】

本発明で用いる用語「炭素数1から20のアルキル基で置換されるか又は非置換のシリル基」は、非置換の一価シリル基と前記アルキル基で置換された二価から四価シリル基からなる群から選択された1種を意味してよい。

【0025】

前記段階1は、触媒組成物から由来した活性化された有機金属部位を含む活性重合体を製造するための段階であり、炭化水素溶媒中で、触媒組成物の存在下で共役ジエン系単量体を重合し行ってよい。

【0026】

前記共役ジエン系単量体は、特別に制限されるものではないが、例えば、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、イソプレン及び2-フェニル-1,3-ブタジエンからなる群から選択された1種以上のものであってよい。

30

【0027】

前記炭化水素溶媒は、特別に制限されるものではないが、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン及びキシレンからなる群から選択された1種以上のものであってよい。

【0028】

前記触媒組成物は、ランタン系列の希土類元素含有化合物を含むものであってよい。

【0029】

前記触媒組成物は、共役ジエン系単量体の全体100gを基準に、ランタン系列の希土類元素含有化合物が0.1mmolから0.5mmolになるようにする量で用いるものであってよく、具体的には、前記ランタン系列の希土類元素含有化合物が共役ジエン系単量体の全体100gを基準に0.1mmolから0.4mmol、より具体的には、0.1mmolから0.25mmolになるようにする量で用いるものであってよい。

40

【0030】

前記ランタン系列の希土類元素含有化合物は、特別に制限されるものではないが、例えば、ランタン、ネオジウム、セリウム、ガドリニウム又はプラセオジウム等のような原子番号57から71の希土類金属のうち何れか一つ、又は、二つ以上の化合物であってよく、より具体的には、ネオジウム、ランタン及びガドリニウムからなる群から選択された1以上を

50

含む化合物であってよい。

【0031】

また、前記ランタン系列の希土類元素含有化合物は、前記の希土類元素含有カルボン酸塩（例えば、ネオジム酢酸塩、ネオジムアクリル酸塩、ネオジムメタクリル酸塩、ネオジムグルコン酸塩、ネオジムクエン酸塩、ネオジムフマル酸塩、ネオジム乳酸塩、ネオジムマレイン酸塩、ネオジムシュウ酸塩、ネオジム2-エチルヘキサノエート、ネオジムネオデカノエート等）；有機リン酸塩（例えば、ネオジムジブチルリン酸塩、ネオジムジペンチルリン酸塩、ネオジムジヘキシルリン酸塩、ネオジムジヘプチルリン酸塩、ネオジムジオクチルリン酸塩、ネオジムビス（1-メチルヘプチル）リン酸塩、ネオジムビス（2-エチルヘキシル）リン酸塩、又はネオジムジデシルリン酸塩等）；有機ホスホン酸塩（例えば、ネオジムブチルホスホン酸塩、ネオジムペンチルホスホン酸塩、ネオジムヘキシルホスホン酸塩、ネオジムヘプチルホスホン酸塩、ネオジムオクチルホスホン酸塩、ネオジム（1-メチルヘプチル）ホスホン酸塩、ネオジム（2-エチルヘキシル）ホスホン酸塩、ネオジムデシルホスホン酸塩、ネオジムドデシルホスホン酸塩又はネオジムオクタデシルホスホン酸塩等）；有機ホスフィン酸塩（例えば、ネオジムブチルホスフィン酸塩、ネオジムペンチルホスフィン酸塩、ネオジムヘキシルホスフィン酸塩、ネオジムヘプチルホスフィン酸塩、ネオジムオクチルホスフィン酸塩、ネオジム（1-メチルヘプチル）ホスフィン酸塩又はネオジム（2-エチルヘキシル）ホスフィン酸塩等）；カルバミン酸塩（例えば、ネオジムジメチルカルバミン酸塩、ネオジムジエチルカルバミン酸塩、ネオジムジイソプロピルカルバミン酸塩、ネオジムジブチルカルバミン酸塩又はネオジムジベンジルカルバミン酸塩等）；ジチオカルバミン酸塩（例えば、ネオジムジメチルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジエチルジチオカルバミン酸塩、ネオジムジイソプロピルジチオカルバミン酸塩又はネオジムジブチルジチオカルバミン酸塩等）；キサントゲン酸塩（例えば、ネオジムメチルキサントゲン酸塩、ネオジムエチルキサントゲン酸塩、ネオジムイソプロピルキサントゲン酸塩、ネオジムブチルキサントゲン酸塩又はネオジムベンジルキサントゲン酸塩等）；ジケトネート（例えば、ネオジムアセチルアセトネート、ネオジムトリフルオロアセチルアセトネート、ネオジムヘキサフルオロアセチルアセトネート又はネオジムベンゾイルアセトネート等）；アルコキシド又はアリーロキシド（例えば、ネオジムメトキシド、ネオジムエトキシド、ネオジムイソプロポキシド、ネオジムフェノキシド又はネオジムノニルフェノキシド等）；ハロゲン化物又は擬ハロゲン化物（ネオジムフッ化物、ネオジム塩化物、ネオジム臭化物、ネオジムヨウ化物、ネオジムシアン化物、ネオジムシアン酸塩、ネオジムチオシアン酸塩、又はネオジムアジド等）；オキシハライド（例えば、ネオジムオキシフルオリド、ネオジムオキシクロリド、又はネオジムオキシブロミド等）；又は1以上の希土類元素-炭素結合を含む有機ランタン系列の希土類元素含有化合物（例えば、 Cp_3Ln 、 Cp_2LnR 、 Cp_2LnCl 、 $CpLnCl_2$ 、 $CpLn$ （シクロオクタテトラエン）、 $(C_5Me_5)_2LnR$ 、 LnR_3 、 Ln （アリル） $_3$ 、又は Ln （アリル） $_2Cl$ 等、前記式のうち Ln は、希土類金属元素であり、 R はヒドロカルビル基である）等を挙げられ、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物を含んでよい。

【0032】

具体的に、前記ランタン系列の希土類元素含有化合物は、下記化学式3で表されるネオジム化合物を含むものであってよい。

【0033】

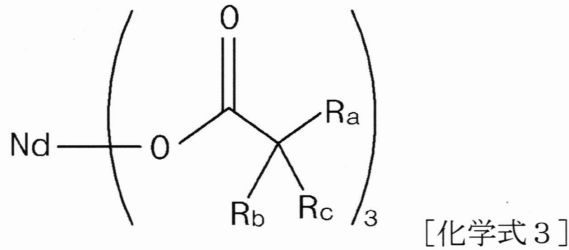
10

20

30

40

【化3】



【0034】

前記化学式3において、 R_a から R_c は、互いに独立して水素、又は炭素数1から12のアルキル基であり、但し、 R_a から R_c が全て同時に水素ではない。

【0035】

より具体的に、前記ネオジウム化合物は、 $Nd(2\text{-エチルヘキサノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジメチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジエチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジプロピルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジブチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジオクチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-プロピルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-ブチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-ヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-プロピル-}2\text{-ブチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-プロピル-}2\text{-ヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-プロピル-}2\text{-イソプロピルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-ブチル-}2\text{-ヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-ヘキシル-}2\text{-オクチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジエチルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジプロピルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジブチルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジヘキシルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-プロピルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-ヘキシルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジエチルノナノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジプロピルノナノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジブチルノナノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジヘキシルノナノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-プロピルノナノエート})_3$ 及び $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-ヘキシルノナノエート})_3$ からなる群から選択された1種以上であってよい。

【0036】

また他の例として、オリゴマー化に対する恐れなく溶媒に対する優れた溶解度、触媒活性種への転換率、及び、これによる優れた触媒活性改善効果を考慮する際、前記ランタン系列の希土類元素含有化合物は、より具体的に前記化学式3で R_a が炭素数4から12のアルキル基であり、 R_b 及び R_c は、互いに独立して水素又は炭素数2から8のアルキル基であるが、但し、 R_b 及び R_c が同時に水素ではないネオジウム系化合物であってよい。

【0037】

より具体的な例として、前記化学式3において、前記 R_a は、炭素数6から8のアルキル基であり、 R_b 及び R_c は、それぞれ独立して水素、又は炭素数2から6のアルキル基であってよく、このとき、前記 R_b 及び R_c は、同時に水素ではなくてよく、その具体的な例としては、 $Nd(2,2\text{-ジエチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジプロピルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジブチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジオクチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-プロピルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-ブチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-ヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-プロピル-}2\text{-ブチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-プロピル-}2\text{-ヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-プロピル-}2\text{-イソプロピルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-ブチル-}2\text{-ヘキシルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-ヘキシル-}2\text{-オクチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-t-ブチルデカノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジエチルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジプロピルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジブチルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2,2\text{-ジヘキシルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-プロピルオクタノエート})_3$ 、 $Nd(2\text{-エチル-}2\text{-ヘキシ$

10

20

30

40

50

ルオクタノエート)₃、Nd(2,2-ジエチルノナノエート)₃、Nd(2,2-ジプロピルノナノエート)₃、Nd(2,2-ジブチルノナノエート)₃、Nd(2,2-ジヘキシルノナノエート)₃、Nd(2-エチル-2-プロピルノナノエート)₃及びNd(2-エチル-2-ヘキシルノナノエート)₃からなる群から選択された1種以上であってよく、この中でも前記ネオジム系化合物は、Nd(2,2-ジエチルデカノエート)₃、Nd(2,2-ジプロピルデカノエート)₃、Nd(2,2-ジブチルデカノエート)₃、Nd(2,2-ジヘキシルデカノエート)₃及びNd(2,2-ジオクチルデカノエート)₃からなる群から選択された1種以上であってよい。

【0038】

さらに具体的に、前記化学式に3において、前記R_aは、炭素数6から8のアルキル基であり、R_b及びR_cは、それぞれ独立して炭素数2から6のアルキル基であってよい。

10

【0039】

このように、前記化学式3で表されるネオジム系化合物は、(アルファ)位置に炭素数2以上の多様な長さのアルキル基を置換基で含むカルボキシレトリガンドを含むことで、ネオジム中心金属周りに立体的な変化を誘導し化合物間の凝集現象を遮断でき、これによって、オリゴマー化を抑制できる効果がある。また、このようなネオジム系化合物は、重合溶媒に対する溶解度が高く、触媒活性種への転換に困難がある中心部分に位置するネオジムの比率が減少され、触媒活性種への転換率が高くなる効果がある。

【0040】

また、本発明の一実施形態による前記ランタン系列の希土類元素含有化合物の溶解度は、常温(25℃)で非極性溶媒6g当たり約4g以上であってよい。

20

【0041】

本発明において、ネオジム系化合物の溶解度は、濁る現象なく清く溶解される程度を意味することであって、このように高い溶解度を示すことで、優れた触媒活性を示すことができる。

【0042】

また、本発明の一実施形態による前記ランタン系列の希土類元素含有化合物は、ルイス塩基との反応物の形態で用いられてもよい。この反応物は、ルイス塩基によって、ランタン系列の希土類元素含有化合物の溶媒に対する溶解性を向上させ、長期間安定した状態で保存できる効果がある。前記ルイス塩基は、一例で希土類元素1モル当たり30モル以下、又は、1から10モルの比率で用いられてよい。前記ルイス塩基は、一例でアセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N,N-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機である化合物又は一価又は二価のアルコール等であってよい。

30

【0043】

一方、前記触媒組成物は、ランタン系列の希土類元素含有化合物とともに、アルキル化剤、ハロゲン化物及び共役ジエン系単量体のうち少なくとも一つをさらに含むものであってよい。

【0044】

すなわち、本発明の一実施形態による触媒組成物は、ランタン系列の希土類元素含有化合物を含み、アルキル化剤、ハロゲン化物及び共役ジエン系単量体のうち少なくとも一つをさらに含むものであってよい。

40

【0045】

以下、前記(a)アルキル化剤、(b)ハロゲン化物及び(c)共役ジエン系単量体を分けて具体的に説明する。

【0046】

(a)アルキル化剤

前記アルキル化剤は、ヒドロカルビル基を他の金属に転移できる有機金属化合物であって、助触媒の役割をするものであってよい。前記アルキル化剤は、通常ジエン系重合体の製造時アルキル化剤として用いられるものであれば、特別な制限なく用いることができ、

50

例えば、有機アルミニウム化合物、有機マグネシウム化合物、又は有機リチウム化合物等のように、重合溶媒に可溶性であり、金属-炭素結合を含有する有機金属化合物であってよい。

【0047】

具体的には、前記有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジ-n-プロピルアルミニウムヒドリド、ジイソプロピルアルミニウムヒドリド、ジ-n-ブチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド（DIBAH）、ジ-n-オクチルアルミニウムヒドリド、ジフェニルアルミニウムヒドリド、ジ-p-トリルアルミニウムヒドリド、ジベンジルアルミニウムヒドリド、フェニルエチルアルミニウムヒドリド、フェニル-n-プロピルアルミニウムヒドリド、フェニルイソプロピルアルミニウムヒドリド、フェニル-n-ブチルアルミニウムヒドリド、フェニルイソブチルアルミニウムヒドリド、フェニル-n-オクチルアルミニウムヒドリド、p-トリルエチルアルミニウムヒドリド、p-トリル-n-プロピルアルミニウムヒドリド、p-トリルイソプロピルアルミニウムヒドリド、p-トリル-n-ブチルアルミニウムヒドリド、p-トリルイソブチルアルミニウムヒドリド、p-トリル-n-オクチルアルミニウムヒドリド、ベンジルエチルアルミニウムヒドリド、ベンジル-n-プロピルアルミニウムヒドリド、ベンジルイソプロピルアルミニウムヒドリド、ベンジル-n-ブチルアルミニウムヒドリド、ベンジルイソブチルアルミニウムヒドリド又はベンジル-n-オクチルアルミニウムヒドリド等のジヒドロカルビルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、n-プロピルアルミニウムジヒドリド、イソプロピルアルミニウムジヒドリド、n-ブチルアルミニウムジヒドリド、イソブチルアルミニウムジヒドリド又はn-オクチルアルミニウムジヒドリド等のようなヒドロカルビルアルミニウムジヒドリド等を挙げられる。前記有機マグネシウム化合物としては、ジエチルマグネシウム、ジ-n-プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、又はジベンジルマグネシウムのようなアルキルマグネシウム化合物等を挙げられ、また、前記有機リチウム化合物としては、n-ブチルリチウム等のようなアルキルリチウム化合物等を挙げられる。

【0048】

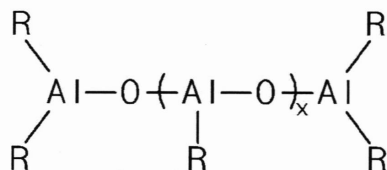
また、前記有機アルミニウム化合物は、アルミノキサンであってよい。

【0049】

前記アルミノキサンは、トリヒドロカルビルアルミニウム系化合物に水を反応させることで製造されたものであってよく、具体的には、下記化学式4aの線状アルミノキサン又は下記化学式4bの環状アルミノキサンであってよい。

【0050】

【化4】



[化学式4a]

【0051】

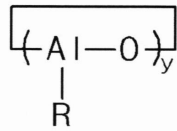
10

20

30

40

【化5】



[化学式4b]

【0052】

前記化学式4a及び4bにおいて、Rは、炭素原子を介してアルミニウム原子に結合する一価の有機基であって、ヒドロカルビル基であってよく、x及びyは、互いに独立して1以上の整数、具体的には1から100、より具体的には2から50の整数であってよい。

10

【0053】

さらに具体的には、前記アルミノキサンは、メチルアルミノキサン(MAO)、変性メチルアルミノキサン(MMAO)、エチルアルミノキサン、n-プロピルアルミノキサン、イソプロピルアルミノキサン、ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、n-ペンチルアルミノキサン、ネオペンチルアルミノキサン、n-ヘキシルアルミノキサン、n-オクチルアルミノキサン、2-エチルヘキシルアルミノキサン、シクロヘキシルアルミノキサン、1-メチルシクロペンチルアルミノキサン、フェニルアルミノキサン又は2,6-ジメチルフェニルアルミノキサン等であってよく、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。

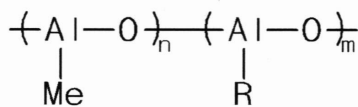
20

【0054】

また、前記変性メチルアルミノキサンは、メチルアルミノキサンのメチル基を修飾基(R)、具体的には、炭素数2から20の炭化水素基で置換したもので、具体的には下記化学式5で表される化合物であってよい。

【0055】

【化6】



[化学式5]

30

【0056】

前記化学式5において、Rは先立って定義した通りであり、m及びnは、互いに独立して2以上の整数であってよい。また、前記化学式5において、Meは、メチル基(methyl group)を示すものである。

【0057】

具体的に、前記化学式5において、前記Rは、炭素数2から20のアルキル基、炭素数3から20のシクロアルキル基、炭素数2から20のアルケニル基、炭素数3から20のシクロアルケニル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアリールアルキル基、炭素数7から20のアルキルアリール基、アリール基又は炭素数2から20のアルケニル基であってよく、より具体的には、エチル基、イソブチル基、ヘキシル基又はオクチル基等のような炭素数2から10のアルキル基であり、より具体的には、イソブチル基であってよい。

40

【0058】

さらに具体的に、前記変性メチルアルミノキサンは、メチルアルミノキサンのメチル基の約50モル%から90モル%を前記の炭化水素基で置換したものであってよい。変性メチルアルミノキサン内の置換された炭化水素基の含量が前記範囲内であるとき、アルキル

50

化を促進させ触媒活性を増加させることができる。

【0059】

このような変性メチルアルミノキサンは、通常の方法によって製造されてよく、具体的には、トリメチルアルミニウムとトリメチルアルミニウム以外のアルキルアルミニウムを用いて製造されてよい。このとき、前記アルキルアルミニウムは、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム又はトリオクチルアルミニウム等であってよく、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。

【0060】

また、本発明の一実施形態による前記触媒組成物は、前記アルキル化剤を前記ランタン系列の希土類元素含有化合物1モルに対し、1から200モル比、具体的には、1から100モル比、より具体的には、3から20モル比で含むものであってよい。もし、前記アルキル化剤を200モル比を超過して含む場合には、重合体製造時に触媒反応制御が容易ではなく、過量のアルキル化剤が副反応を起こす恐れがある。

【0061】

(b) ハロゲン化物

前記ハロゲン化物は、特別に制限するものではないが、例えば、ハロゲン単体、ハロゲン間化合物(interhalogen compound)、ハロゲン化水素、有機ハライド、非金属ハライド、金属ハライド又は有機金属ハライド等を挙げられ、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。この中でも、触媒活性向上及びこれによる優れた反応性改善効果を考慮する際、前記ハロゲン化合物としては、有機ハライド、金属ハライド及び有機金属ハライドからなる群から選択された何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。

【0062】

前記ハロゲン単体としては、フッ素、塩素、ブロム又はヨードを挙げられる。

【0063】

また、前記ハロゲン間化合物としては、ヨードモノクロリド、ヨードモノブロミド、ヨードトリクロリド、ヨードペンタフルオリド、ヨードモノフルオリド又はヨードトリフルオリド等を挙げられる。

【0064】

また、前記ハロゲン化水素としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素等を挙げられる。

【0065】

また、前記有機ハライドとしては、t-ブチルクロリド(t-BuCl)、t-ブチルプロミド、アリアルクロリド、アリアルプロミド、ベンジルクロリド、ベンジルプロミド、クロロ-ジ-フェニルメタン、プロモ-ジ-フェニルメタン、トリフェニルメチルクロリド、トリフェニルメチルプロミド、ベンジリデンクロリド、ベンジリデンプロミド、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン(TMSCl)、ベンゾイルクロリド、ベンゾイルプロミド、プロピオニルクロリド、プロピオニルプロミド、メチルクロロホルメート、メチルプロモホルメート、ヨードメタン、ジヨードメタン、トリヨードメタン(「ヨードホルム」とも呼ばれる)、テトラヨードメタン、1-ヨードプロパン、2-ヨードプロパン、1,3-ジヨードプロパン、t-ブチルヨージド、2,2-ジメチル-1-ヨードプロパン(「ネオペンチルヨージド」とも呼ばれる)、アリアルヨージド、ヨードベンゼン、ベンジルヨージド、ジフェニルメチルヨージド、トリフェニルメチルヨージド、ベンジリデンヨージド(「ベンザルヨージド」とも呼ばれる)、トリメチルシリルヨージド、トリエチルシリルヨージド、トリフェニルシリルヨージド、ジメチルジヨードシラン、ジエチルジヨードシラン、ジフェニルジヨードシラン、メチルトリヨードシラン、エチルトリヨードシラン、フェニルトリヨードシラン、ベンゾイルヨージド、プロピオニルヨージド又はメチルヨードホルメート等を挙げられる。

【0066】

10

20

30

40

50

また、前記非金属ハライドとしては、三塩化リン、三臭化リン、五塩化リン、オキシ塩化リン、オキシ臭化リン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、四フッ化ケイ素、四塩化ケイ素 (SiCl_4)、四臭化ケイ素、三塩化ヒ素、三臭化ヒ素、四塩化セレン、四臭化セレン、四塩化テルル、四臭化テルル、四ヨウ化ケイ素、三ヨウ化ヒ素、四ヨウ化テルル、三ヨウ化ホウ素、三ヨウ化リン、オキシヨウ化リン又は四ヨウ化セレン等を挙げられる。

【0067】

また、前記金属ハライドとしては、四塩化スズ、四臭化スズ、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三フッ化アルミニウム、三塩化ガリウム、三臭化ガリウム、三フッ化ガリウム、三塩化インジウム、三臭化インジウム、三フッ化インジウム、四塩化チタン、四臭化チタン、二塩化亜鉛、二臭化亜鉛、二フッ化亜鉛、三ヨウ化アルミニウム、三ヨウ化ガリウム、三ヨウ化インジウム、四ヨウ化チタン、二ヨウ化亜鉛、四ヨウ化ゲルマニウム、四ヨウ化スズ、二ヨウ化スズ、三ヨウ化アンチモン又は二ヨウ化マグネシウム等を挙げられる。

【0068】

また、前記有機金属ハライドとしては、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジエチルアルミニウムフルオリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジブロミド、エチルアルミニウムジブロミド、メチルアルミニウムジフルオリド、エチルアルミニウムジフルオリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド (EASC)、イソブチルアルミニウムセスキクロリド、メチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、 n -ブチルマグネシウムクロリド、 n -ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、トリメチルスズクロリド、トリメチルスズブロミド、トリエチルスズクロリド、トリエチルスズブロミド、 $\text{ジ}-t$ -ブチルスズジクロリド、 $\text{ジ}-t$ -ブチルスズジブロミド、 $\text{ジ}-n$ -ブチルスズジクロリド、 $\text{ジ}-n$ -ブチルスズジブロミド、トリ- n -ブチルスズクロリド、トリ- n -ブチルスズブロミド、メチルマグネシウムヨージド、ジメチルアルミニウムヨージド、ジエチルアルミニウムヨージド、 $\text{ジ}-n$ -ブチルアルミニウムヨージド、ジイソブチルアルミニウムヨージド、 $\text{ジ}-n$ -オクチルアルミニウムヨージド、メチルアルミニウムジヨージド、エチルアルミニウムジヨージド、 n -ブチルアルミニウムジヨージド、イソブチルアルミニウムジヨージド、メチルアルミニウムセスキヨージド、エチルアルミニウムセスキヨージド、イソブチルアルミニウムセスキヨージド、エチルマグネシウムヨージド、 n -ブチルマグネシウムヨージド、イソブチルマグネシウムヨージド、フェニルマグネシウムヨージド、ベンジルマグネシウムヨージド、トリメチルスズヨージド、トリエチルスズヨージド、トリ- n -ブチルスズヨージド、 $\text{ジ}-n$ -ブチルスズジヨージド又は $\text{ジ}-t$ -ブチルスズジヨージド等を挙げられる。

【0069】

また、本発明の一実施形態による前記触媒組成物は、前記ハロゲン化物を前記ランタン系列の希土類元素含有化合物 1 モルに対し、1 モルから 20 モル、より具体的には 1 モルから 5 モル、さらに具体的には 2 モルから 3 モルで含んでよい。もし、前記ハロゲン化物を 20 モル比を超過して含む場合には、触媒反応の除去が容易ではなく、過量のハロゲン化物が副反応を起こす恐れがある。

【0070】

また、本発明の一実施形態による触媒組成物は、前記ハロゲン化物の代りに又は前記ハロゲン化物とともに、非配位性陰イオン含有化合物又は非配位性陰イオン前駆体化合物を含んでもよい。

【0071】

具体的に、前記非配位性陰イオンを含む化合物において、非配位性陰イオンは、立体障

10

20

30

40

50

害によって触媒系の活性中心と配位結合を形成しない、立体的に体積が大きい陰イオンであって、テトラアリアルポレート陰イオン又はフッ化テトラアリアルポレート陰イオン等であってよい。また、前記非配位性陰イオンを含む化合物は、前記の非配位性陰イオンとともに、トリアリアルカルボニウム陽イオンのようなカルボニウム陽イオン；N，N - ジアルキルアニリニウム陽イオン等のようなアンモニウム陽イオン、又はホスホニウム陽イオン等の相手陽イオンを含むものであってよい。より具体的に、前記非配位性陰イオンを含む化合物は、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、N，N - ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス〔3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ポレート、又はN，N - ジメチルアニリニウムテトラキス〔3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ポレート等であってよい。

10

【0072】

また、前記非配位性陰イオン前駆体としては、反応条件下で非配位性陰イオンが形成可能な化合物であって、トリアリアルホウ素化合物（ BE_3 、このときEは、ペンタフルオロフェニル基又は3，5 - ビス（トリフルオロメチル）フェニル基等のような強い電子吸引性のアリアル基）を挙げられる。

【0073】

(c) 共役ジエン系単量体

また、前記触媒組成物は、共役ジエン系単量体をさらに含んでよく、重合反応に用いられる共役ジエン系単量体の一部を重合用触媒組成物と予め混合し、前（pre）重合した予備重合（preforming）又は予備混合（premix）触媒組成物の形態で用いることで、触媒組成物活性を向上させることができるだけでなく、製造される共役ジエン系重合体を安定化させることができる。

20

【0074】

本発明において、前記『予備重合（preforming）』とは、ランタン系列の希土類元素含有化合物、アルキル化剤及びハロゲン化物を含む触媒組成物、すなわち触媒システムにおいて、ジソブチルアルミニウムヒドリド（DIBALH）等を含む場合、これとともに多様な触媒組成物活性種の生成可能性を減らすために、1，3 - ブタジエン等の共役ジエン系単量体を少量添加することになり、1，3 - ブタジエン添加とともに触媒組成物システム内で前（pre）重合が行われることを意味してよい。また、『予備混合（premix）』とは、触媒組成物システムで重合が行われずに、各化合物が均一に混合された状態を意味してよい。

30

【0075】

このとき、前記触媒組成物の製造に用いられる共役ジエン系単量体は、前記重合反応に用いられる共役ジエン系単量体の全体使用量範囲内で一部の量が用いられるものであってよく、例えば、前記ランタン系列の希土類元素含有化合物1モルに対し、1から100モル、具体的には10から50モル、又は、20から50モルで用いられるものであってよい。

【0076】

本発明の一実施形態による前記触媒組成物は、有機溶媒中で、前述したランタン系列の希土類元素含有化合物及びアルキル化剤、ハロゲン化物及び共役ジエン系単量体のうち少なくとも一つ、具体的には、ランタン系列の希土類元素含有化合物、アルキル化剤及びハロゲン化物、そして選択的に共役ジエン系単量体を混合することで製造できる。このとき、前記有機溶媒は、前記の触媒組成物の構成成分との反応性がない非極性溶媒であってよい。具体的に前記非極性溶媒は、n - ペンタン、n - ヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン、n - ノナン、n - デカン、イソペンタン、イソヘキサン、イソオクタン、2，2 - ジメチルブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン又はメチルシクロヘキサン等のような線状、分枝状又は環状の炭素数5から20の脂肪族炭化水素と、石油エーテル（petroleum ether）又は石油スピリット（petroleum spirits）、又はケロシン（kerosene）等のような炭素数5から2

40

50

0の脂肪族炭化水素の混合溶媒；又はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等のような芳香族炭化水素系溶媒等であってよく、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。より具体的に、前記非極性溶媒は、前記の線状、分枝状又は環状の炭素数5から20の脂肪族炭化水素又は脂肪族炭化水素の混合溶媒であってよく、さらに具体的には、n-ヘキサン、シクロヘキサン、又はこれらの混合物であってよい。

【0077】

また、前記有機溶媒は、触媒組成物を構成する構成成分、特にアルキル化剤の種類によって適切に選択されてよい。

【0078】

具体的に、アルキル化剤として、メチルアルミノキサン(MAO)又はエチルアルミノキサン等のアルキルアルミノキサンの場合、脂肪族炭化水素系溶媒に容易に溶解されないため、芳香族炭化水素系溶媒が適切に用いられてよい。

10

【0079】

また、アルキル化剤として、修飾メチルアルミノキサンが用いられる場合、脂肪族炭化水素系溶媒が適切に用いられてよい。この場合、重合溶媒として主に用いられるヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒とともに単一溶媒システムの具現が可能であるため、重合反応にさらに有利である。また、脂肪族炭化水素系溶媒は、触媒活性を促進させることができ、このような触媒活性によって反応性をさらに向上させることができる。

【0080】

一方、前記有機溶媒は、ランタン系列の希土類元素含有化合物1モルに対し、20モルから20,000モルで、より具体的には、100モルから1,000モルで用いられるものであってよい。

20

【0081】

一方、前記段階1の重合は、少なくとも2基の反応器を含む重合反応器で連続式重合に行うか、回分式反応器で行われることであってよい。

【0082】

また、前記重合は、昇温重合、等温重合又は定温重合(断熱重合)であってよい。

【0083】

ここで、定温重合は、触媒組成物の投入後、任意で熱を加えずに自体の反応熱で重合させる段階を含む重合方法を示すことであって、前記昇温重合は、触媒組成物の投入後、任意で熱を加え温度を増加させる重合方法を示すことであり、前記等温重合は、触媒組成物の投入後、熱を加え熱を増加させるか熱を奪い、重合物の温度を一定に維持する重合方法を示すことである。

30

【0084】

また、前記重合は、配位陰イオン重合を用いて行うか、ラジカル重合によって行われてよく、具体的には、バルク重合、溶液重合、懸濁重合又は乳化重合であってよく、より具体的には、溶液重合であってよい。

【0085】

前記重合は、-20 から200 の温度範囲で行うことであってよく、具体的には、20 から150、より具体的には、10 から120 の温度範囲で15分から3時間行うことであってよい。もし、前記重合時の温度が200 を超過する場合には、重合反応を十分に制御しにくく、生成されたジエン系重合体のシス-1,4結合含量の低くなる恐れがあり、温度が-20 未満であれば重合反応速度及び効率が低下される恐れがある。

40

【0086】

また、本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体の製造方法は、前記活性重合体を製造した後、ポリオキシエチレングリコールホスフェート等のような重合反応を完了させるための反応停止剤；又は2,6-ジ-t-ブチルパラクレゾール等のような酸化防止剤等の添加剤がさらに用い、重合を集結させる段階を含んでよい。それ以外にも、反応停止剤とともに溶液重合を容易にする添加剤、例えば、キレート剤、分散剤、pH調

50

整剤、脱酸素剤又は酸素捕捉剤 (oxygen scavenger) のような添加剤を選択的にさらに用いてよい。

【0087】

前記段階2は、活性重合体を変性又はカップリング反応させ、作用基を含む第1重合体を製造する段階で、前記活性重合体と化学式1で表される変性剤を反応させて行ってよい。すなわち、本発明の一実施形態において第1重合体は、共役ジエン系重合体鎖の少なくとも一末端に前記変性剤由来の作用基が導入されている変性重合体であってよい。

【0088】

本発明の一実施形態によれば、前記化学式1において、 R^1 から R^3 は、それぞれ独立して $-R^6COOR^7$ で置換された三価炭化水素基；又は非置換の炭素数1から10の二価炭化水素基であってよく、但し、 R^1 から R^3 が全て同時に三価炭化水素基；又は二価炭化水素基ではなくてよく、 R^4 は、単結合、又は炭素数1から20のアルキレン基であってよく、 R^5 は、炭素数1から20のアルキル基で置換されたシリル基；ハロゲン；シアノ基；又は $-COR^8$ であってよく、 R^6 は、単結合であってよく、 R^7 は、炭素数1から20のアルキル基であってよく、 R^8 は、炭素数1から10のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数2から30のヘテロアリール基、炭素数2から10のヘテロシクロアルキル基、炭素数2から10のヘテロアミン基及び炭素数3から10のジシリルアミノ基からなる群から選択された1種であってよい。

10

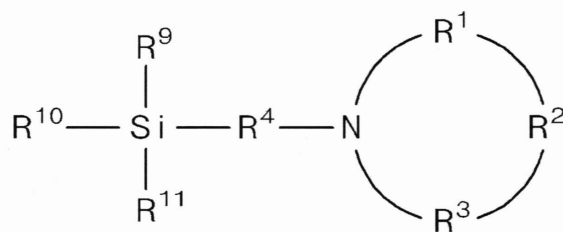
【0089】

また、前記化学式1で表される変性剤は、下記化学式2で表される化合物であってよい

20

【0090】

【化7】



[化学式2]

30

【0091】

前記化学式2において、 R^1 及び R^3 は、それぞれ独立してハロゲン基、炭素数1から20のアルキル基、炭素数3から20のシクロアルキル基及び炭素数6から30のアリール基からなる群から選択された1種以上の置換基で置換された三価炭化水素基；又は非置換の炭素数1から10の二価炭化水素基であってよく、 R^2 は、 $-R^6COOR^7$ で置換された三価炭化水素基であってよく、 R^4 及び R^6 は単結合であってよく、 R^7 は、炭素数1から20のアルキル基、又は炭素数3から20のシクロアルキル基であってよく、 R^9 から R^{11} は、それぞれ独立して水素又は、炭素数1から20のアルキル基であってよい。

40

【0092】

また他の例として、前記化学式2において、 R^1 及び R^3 は、それぞれ独立して非置換の炭素数1から10の二価炭化水素基であってよく、 R^2 は、 $-R^6COOR^7$ で置換された三価炭化水素基であってよく、 R^4 及び R^6 は、単結合であってよく、 R^7 は、炭素数1から20のアルキル基であってよく、 R^9 から R^{11} は、それぞれ独立して炭素数1から20のアルキル基であってよい。

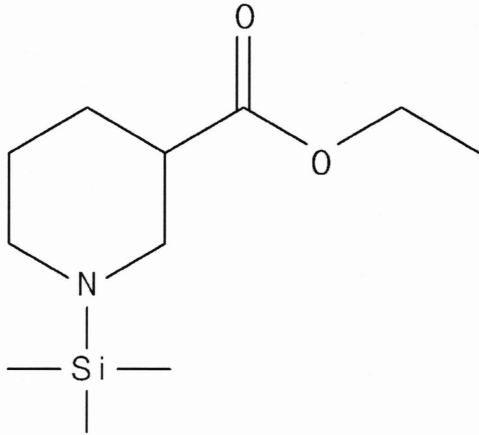
【0093】

具体的な例として、前記化学式2で表される変性剤は、下記化学式2-1から2-3で表される化合物からなる群から選択された1種以上であってよい。

【0094】

50

【化 8】

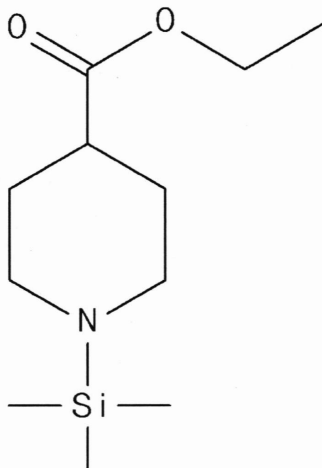


[化学式 2-1]

10

【0095】

【化 9】



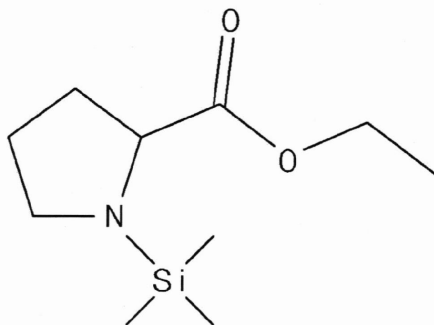
[化学式 2-2]

20

30

【0096】

【化 10】



[化学式 2-3]

40

【0097】

一方、本発明の一実施形態による前記変性剤は、分子内に充填剤との親和力を高めることができる作用基を含むことで、重合体と充填剤間の配合物性を進めることができ、さらに、前記の通り、環状の第三級アミン誘導体を含むことで、ゴム組成物内の充填剤間の凝集を防止し充填剤の分散性を向上させることができる。一例に、充填剤として無機充填剤

50

の一種であるシリカを用いる場合、シリカの表面に存在する水酸基間の水素結合によって凝集が発生しやすく、前記環状の第三級アミノ基がシリカの水酸基間の水素結合を妨害し、シリカの分散性を向上させることができる。このように、前記変性剤は、変性共役ジエン系重合体の配合物性を最大化できる構造を有しているため、ゴム組成物の耐磨耗性及び加工性等の機械的物性のバランスに優れた変性共役ジエン系重合体を効率的に製造できる。

【0098】

前記変性剤は、触媒組成物内のランタン系列の希土類元素含有化合物1モル対比0.5モルから20モルで用いるものであってよい。具体的には、前記変性剤は、触媒組成物内のランタン系列の希土類元素含有化合物1モル対比1モルから10モルで用いるものであってよい。

10

【0099】

また、前記変性反応は、0 から90 で1分から5時間の間反応を行うことであってよい。

【0100】

前記の変性反応の終了後、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール(BHT)のイソプロパノール溶液等を重合反応系に添加し重合反応を停止させることができる。

【0101】

前記段階3は、第1重合体の分岐化度を高めるための段階で、第1重合体にハロゲン化硫黄を添加し15分以上混合して行ってよく、具体的には、15分以上60分以下で攪拌し混合してよい。

20

【0102】

本発明に一実施形態による製造方法は、変性剤から由来された作用基を含む第1重合体を製造し、これをハロゲン化硫黄と混合させることで、重合体を構成する高分子鎖内の二重結合と親電子性添加反応(electrophilic addition)が起きて重合体鎖内に長鎖分岐を形成させることができる。このため、直線性を低め分岐化度を高めることができ、結果的に製造された変性共役ジエン系重合体の配合加工性を向上させることができる。

【0103】

前記ハロゲン化硫黄は、第1重合体100重量部対比0.1から0.3重量部で用いられるものであってよい。もし、前記ハロゲン化硫黄が前記の比率で用いられる場合、重合体鎖に悪影響を及ぼさずに長鎖分岐を容易に形成させることができる。

30

【0104】

また、前記ハロゲン化硫黄は、二塩化二硫黄(S_2Cl_2)、二塩化硫黄(SCL_2)及び塩化チオニル(SOC_2)からなる群から選択された1種以上のものであってよい。

【0105】

また、前記段階3で、混合は、段階1での重合温度対比5 から20 上昇された温度条件で行うことであってよい。もし、前記段階3の混合を前記条件で行う場合、反応中に重合体溶液の粘度を低め、流動をより容易にでき、このため、重合体を構成する高分子鎖間に分岐化を容易に誘導できる。

40

【0106】

本発明の一実施形態による前記製造方法は、段階3以降に水蒸気の供給を介して溶剤の分圧を低めるスチームストリッピング等の脱溶媒処理や真空乾燥処理を経て、変性共役ジエン系重合体を取得できる。また、前記の反応の結果で取得される反応生成物中には、前記の変性共役ジエン系重合体とともに、変性されていない活性重合体が含まれてもよい。

【0107】

また、本発明は、前記の製造方法を介して製造された変性共役ジエン系重合体を提供する。本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、前述した製造方法によって製造されることで、優れた配合物性及び配合加工性を有することができるよう最適化された分子量分布、直線性、ムーニー粘度等の特性を有し得る。

50

【0108】

具体的に、前記変性共役ジエン系重合体は、2.0から3.5の分子量分布 (M_w / M_n) を有してよい。

【0109】

具体的に、前記分子量分布は、2.5から3.5、2.5から3.2又は2.6から3.0であってよい。

【0110】

本発明において、変性共役ジエン系重合体の分子量分布は、重量平均分子量 (M_w) 対数平均分子量 (M_n) の比 (M_w / M_n) から計算されてよい。このとき、前記数平均分子量 (M_n) は、 n 個の重合体分子の分子量を測定しこれら分子量の総合を求めて n で分けて計算した個別重合体分子量の共通平均 (common average) であり、前記重量平均分子量 (M_w) は、高分子組成物の分子量分布を示す。全ての分子量平均は、モル当たりグラム (g / mol) に表現されてよい。また、前記重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で分析されるポリスチレン換算分子量を意味してよい。

10

【0111】

本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、前記の分子量分布条件を充足するとともに、重量平均分子量 (M_w) が 3×10^5 から $1.5 \times 10^6 g / mol$ であってよく、数平均分子量 (M_n) が 1.0×10^5 から $5.0 \times 10^5 g / mol$ であってよく、この範囲内でゴム組成物に適用時に引張特性に優れ、加工性に優れてゴム組成物の作業性改善により混練が容易なため、ゴム組成物の機械的物性及び物性バランスに優れた効果がある。前記重量平均分子量は、一例として、 5×10^5 から $1.2 \times 10^6 g / mol$ 、又は 5×10^5 から $8 \times 10^5 g / mol$ であってよく、数平均分子量は、一例として、 1.5×10^5 から $3.5 \times 10^5 g / mol$ 、又は 2.0×10^5 から $2.7 \times 10^5 g / mol$ であってよい。

20

【0112】

より具体的に、本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、前記の分子量分布とともに重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量の条件を同時に充足する場合、ゴム組成物に適用時のゴム組成物に対する引張特性、粘弾性及び加工性に優れ、これらの間の物性バランスに優れた効果がある。

30

【0113】

また、本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、100 での直線性 ($-S / R$) が 0.6 未満であってよく、具体的には、0.4 以上、0.6 未満、又は 0.44 以上、0.58 未満であってよい。

【0114】

前記直線性 ($-S / R : stress / relaxation$) は、物質内に発生された同一量の変形 ($strain$) に対する応答で表れるストレス ($stress$) の変化を示すもので、前記直線性を介して変性共役ジエン系重合体の分岐化度を予測できる。例えば、前記直線性が低いほど分岐化度が高いことを意味する。また、前記数値は絶対値を示すものである。

40

【0115】

一方、前記直線性が低すぎる場合、すなわち、分岐化度が高すぎる場合には、ゴム組成物に適用時に加工性は改善されるが、回転抵抗が増加し機械的特性が減少される問題が発生し得る。

【0116】

しかし、本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、前記範囲の直線性を有することで、ゴム組成物に適用時に引張特性及び粘弾性等の配合物性と配合加工性のいずれにも優れた効果がある。

【0117】

また、本発明の一実施形態による前記変性共役ジエン系重合体は、100 でのムーニ

50

ー粘度 (mooney viscosity, MV) が 20 以上 100 以下のものであってよく、具体的には、30 以上 80 以下、35 以上 75 以下又は 40 以上 70 以下であってよい。本発明による前記変性共役ジエン系重合体は、前述した範囲のムーニー粘度を有することで加工性に優れる。

【0118】

本発明で、前記ムーニー粘度は、ムーニー粘度計、例えば、Monsanto社MV2000EのLarge Rotorを用い、100 及びRotor Speed 2 ± 0.02 rpmの条件で測定した。具体的には、重合体を室温 (23 ± 5) で30分以上放置した後、 27 ± 3 gを採取しダイキャピティ内部に入れておき、プラテン (Platen) を作動させてトルクを印加しつつムーニー粘度を測定したものである。また、前記直線性 (-S/R) は、前記ムーニー粘度の測定後、トルクが緩みながら表れるムーニー粘度変化の傾き値を測定しこれの絶対値として得た。

10

【0119】

また、前記共役ジエン系重合体は、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で測定した共役ジエン部のシス-1,4結合含量が95%以上、より具体的には98%以上のものであってよい。このため、ゴム組成物に適用時、ゴム組成物の耐磨耗性、耐亀裂性及び耐オゾン性が向上され得る。

【0120】

また、前記変性共役ジエン系重合体は、フーリエ変換赤外分光法で測定した共役ジエン部のビニル含量が5%以下、より具体的には2%以下であってよい。重合体内ビニル含量が5%を超過する場合、これを含むゴム組成物の耐磨耗性、耐亀裂性及び耐オゾン性が劣化される恐れがある。

20

【0121】

ここで、前記フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による重合体内のシス-1,4結合含量及びビニル含量は、同一セルの二硫化炭素をブランクにして5mg/mLの濃度で調剤した共役ジエン系重合体の二硫化炭素溶液のFT-IR透過率スペクトラムを測定した後、測定スペクトラムの 1130 cm^{-1} 付近の最大ピーク値 (a、ベースライン)、トランス-1,4結合を示す 967 cm^{-1} 付近の最小ピーク値 (b)、ビニル結合を示す 911 cm^{-1} 付近の最小ピーク値 (c)、そして、シス-1,4結合を示す 736 cm^{-1} 付近の最小ピーク値 (d) を用いて、それぞれの含量を求めたものである。

30

【0122】

さらに、本発明は、前記共役ジエン系重合体を含むゴム組成物、及び、前記ゴム組成物から製造された成型品を提供する。

【0123】

本発明の一実施形態による前記ゴム組成物は、変性共役ジエン系重合体を0.1重量%以上100重量%以下、具体的には、10重量%から100重量%、より具体的には、20重量%から90重量%で含むものであってよい。もし、前記変性共役ジエン系重合体の含量が0.1重量%未満の場合、結果的に前記ゴム組成物を用いて製造された成型品、例えば、タイヤの耐磨耗性及び耐亀裂性等の改善効果が微々であり得る。

【0124】

また、前記ゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体外に必要によって他のゴム成分をさらに含んでよく、このとき、前記ゴム成分は、ゴム組成物全体重量に対し90重量%以下の含量で含まれてよい。具体的には、前記変性共役ジエン系共重合体100重量部に対し、1重量部から900重量部で含まれるものであってよい。

40

【0125】

前記ゴム成分は、天然ゴム又は合成ゴムであってよく、例えば、前記ゴム成分は、シス-1,4-ポリイソプレンを含む天然ゴム (NR) ; 前記一般的な天然ゴムを変性又は精製したエポキシ化天然ゴム (ENR)、脱タンパク天然ゴム (DPNR)、水素化天然ゴム等の変性天然ゴム ; スチレン-ブタジエン共重合体 (SBR)、ポリブタジエン (BR)、ポリイソプレン (IR)、ブチルゴム (IIR)、エチレン-プロピレン共重合体

50

、ポリイソブチレン - コ - イソブレン、ネオプレン、ポリ(エチレン - コ - プロピレン)、ポリ(スチレン - コ - ブタジエン)、ポリ(スチレン - コ - イソブレン)、ポリ(スチレン - コ - イソブレン - コ - ブタジエン)、ポリ(イソブレン - コ - ブタジエン)、ポリ(エチレン - コ - プロピレン - コ - ジエン)、ポリスルフィドゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、ハロゲン化ブチルゴム等のような合成ゴムであってよく、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。

【0126】

また、前記ゴム組成物は、変性共役ジエン系重合体100重量部に対し、0.1重量部から150重量部の充填剤を含むものであってよく、前記充填剤は、シリカ系、カーボンブラック又はこれらの組み合わせのものであってよい。具体的には、前記充填剤は、カーボンブラックのものであってよい。

10

【0127】

前記カーボンブラック系充填剤は、特別に制限するものではないが、例えば、窒素吸着比表面積(N_2SA 、 $JIS\ K\ 6217-2:2001$ に準拠して測定する)が $20\ m^2/g$ から $250\ m^2/g$ のものであってよい。また、前記カーボンブラックは、ジブチルフタレート吸油量(DBP)が $80\ cc/100\ g$ から $200\ cc/100\ g$ のものであってよい。前記カーボンブラックの窒素吸着比表面積が $250\ m^2/g$ を超過すれば、ゴム組成物の加工性が低下される恐れがあり、 $20\ m^2/g$ 未満であれば、カーボンブラックによる補強性能が微々であり得る。また、前記カーボンブラックの DBP 吸油量が $200\ cc/100\ g$ を超過すれば、ゴム組成物の加工性が低下される恐れがあり、 $80\ cc/100\ g$ 未満であれば、カーボンブラックによる補強性能が微々であり得る。

20

【0128】

また、前記シリカは、特別に制限するものではないが、例えば、湿式シリカ(含水ケイ酸)、乾式シリカ(無水ケイ酸)、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム又はコロイダルシリカ等であってよい。具体的に、前記シリカは、破壊特性の改良効果及びウェットグリップ性($wet\ grip$)の両立効果が最も著しい湿式シリカであってよい。また、前記シリカは、窒素吸着比表面積($nitrogen\ surface\ area\ per\ gram$ 、 N_2SA)が $120\ m^2/g$ から $180\ m^2/g$ であり、 $CTAB$ ($cetyl\ trimethyl\ ammonium\ bromide$)吸着比表面積が $100\ m^2/g$ から $200\ m^2/g$ であってよい。前記シリカの窒素吸着比表面積が $120\ m^2/g$ 未満であれば、シリカによる補強性能が低下される恐れがあり、 $180\ m^2/g$ を超過すれば、ゴム組成物の加工性が低下される恐れがある。また、前記シリカの $CTAB$ 吸着比表面積が $100\ m^2/g$ 未満であれば、充填剤であるシリカによる補強性能が低下される恐れがあり、 $200\ m^2/g$ を超過すれば、ゴム組成物の加工性が低下される恐れがある。

30

【0129】

一方、前記充填剤としてシリカが用いられる場合、補強性及び低発熱性改善のために、シランカップリング剤が共に用いられてよい。

【0130】

前記シランカップリング剤としては、具体的に、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)トリスルフィド、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(2-トリエトキシシリルエチル)テトラスルフィド、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス(2-トリメトキシシリルエチル)テトラスルフィド、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、2-トリエトキシシリルエチル-N,N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾ

40

50

リルトラスルフィド、3 - トリエトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、3 - トリメトキシシリルプロピルメタクリレートモノスルフィド、ビス(3 - ジエトキシメチルシリルプロピル)テトラスルフィド、3 - メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、ジメトキシメチルシリルプロピル - N, N - ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、又はジメトキシメチルシリルプロピルベンゾチアゾリルトラスルフィド等を挙げられ、これらのうち何れか一つ又は二つ以上の混合物が用いられてよい。より具体的には、補強性改善効果を考慮する際、前記シランカップリング剤は、ビス(3 - トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド又は3 - トリメトキシシリルプロピルベンゾチアゾリルトラスルフィドであってよい。

【0131】

また、本発明による一実施形態によるゴム組成物は、硫黄架橋性であってよく、これによって加硫剤をさらに含んでよい。

【0132】

前記加硫剤は、具体的に硫黄粉末であってよく、ゴム成分100重量部に対し、0.1重量部から10重量部で含まれてよい。前記含量範囲で含まれるとき、加硫ゴム組成物の必要な弾性率及び強度を確保でき、同時に低燃費性を得ることができる。

【0133】

また、本発明による一実施形態によるゴム組成物は、前記の成分外に、通常ゴム工業界において用いられる各種添加剤、具体的には加硫促進剤、プロセス油、可塑剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華(zinc white)、ステアリン酸、熱硬化性樹脂、又は熱可塑性樹脂等をさらに含んでよい。

【0134】

前記加硫促進剤は、特別に限定されるものではなく、具体的には、M(2 - メルカプトベンゾチアゾール)、DM(ジベンゾチアジルスルフィド)、CZ(N - シクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド)等のチアゾール系化合物、あるいはDPG(ジフェニルグアニジン)等のグアニジン系化合物が用いられてよい。前記加硫促進剤は、ゴム成分100重量部に対し、0.1重量部から5重量部で含まれてよい。

【0135】

また、前記プロセス油は、ゴム組成物内で軟化剤として作用するものであって、具体的にはパラフィン系、ナフテン系、又は芳香族系化合物であってよく、より具体的には、引張強度及び耐磨耗性を考慮する際に芳香族系プロセス油が、ヒステリシス損失及び低温特性を考慮する際にナフテン系又はパラフィン系プロセス油が用いられてよい。前記プロセス油は、ゴム成分100重量部に対し、100重量部以下の含量で含まれてよく、前記含量で含まれるとき、加硫ゴムの引張強度、低発熱性(低燃費性)の低下を防止できる。

【0136】

また、前記老化防止剤としては、具体的に、N - イソプロピル - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、N - (1, 3 - ジメチルブチル) - N' - フェニル - p - フェニレンジアミン、6 - エトキシ - 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 2 - ジヒドロキノリン、又はジフェニルアミンとアセトンの高温縮合物等が挙げられる。前記老化防止剤は、ゴム成分100重量部に対し、0.1重量部から6重量部で用いられてよい。

【0137】

本発明の一実施形態によるゴム組成物は、前記配合処方によってパンバリーミキサー、ロール、インターナルミキサー等の混練機を用いて混練することで収得でき、また、成形加工後の加硫工程によって低発熱性、且つ、耐磨耗性に優れたゴム組成物を収得できる。

【0138】

これによって前記ゴム組成物は、タイヤトレッド、アンダートレッド、サイドウォール、カカスコーティングゴム、ベルトコーティングゴム、ビードフィラ、チェーファー、又はビードコーティングゴム等のタイヤの各部材や防振ゴム、ベルトコンベヤー、ホース等の各種工業用ゴム製品の製造に有用である。

【0139】

10

20

30

40

50

前記ゴム組成物を用いて製造された成型品は、タイヤ又はタイヤトレッドを含むものであってよい。

【0140】

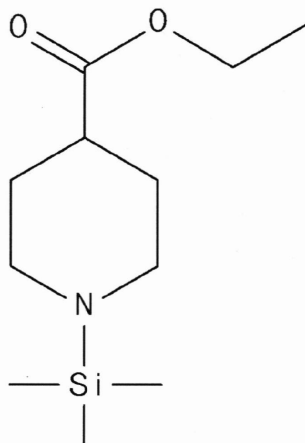
以下、実施例及び実験例によって本発明をより詳細に説明する。しかし、下記実施例及び実験例は、本発明を例示するためのものであって、これらだけで本発明の範囲が限定されるものではない。

【0141】

製造例：エチル 1 - (トリメチルシリル) ピペリジン - 4 - カルボキシレートの製造
ジクロロメタン (CH_2Cl_2) 中エチルピペリジン - 4 - カルボキシレート (ethyl piperidine - 3 - carboxylate) 2 g が溶解された溶液に、0
でトリエチルアミン (Et_3N) 1.77 ml 及び塩化トリメチルシリル (TMSCl) 1.62 ml を添加し、この反応混合物を 0 で 5 時間の間攪拌した。次いで、生成された溶液中の溶媒を減圧下で蒸発させ、ヘキサンに再溶解させた後、濾過して下記のような構造の化合物を収得し、 ^1H の核磁気共鳴の分光学的スペクトラムを観察した。

【0142】

【化 1 1】



(i)

【0143】

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) 4.11 - 4.08 (m, 2H), 3.13 - 3.11 (m, 2H), 2.61 - 2.54 (m, 2H), 2.34 - 2.32 (m, 1H), 1.74 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.23 - 1.22 (m, 3H), 0.05 - 0.00 (m, 9H)。

【0144】

[実施例 1]

20 L のオートクレーブ反応器に、1,3 - ブタジエン 550 g 及び n - ヘキサン 3681 g を入れた後、反応器内部温度を 70 に昇温した。ここに触媒組成物を添加した後、60 分間重合を進行した。このとき、前記触媒組成物は、n - ヘキサン溶媒中にネオジムバーサテート (Neodymium versatate (Nd (2 - エチルヘキサノエート) $_3$))、Solvay 社) 0.715 mmol を添加し、ジイソブチルアルミニウムヒドライド (DIBAH) 及び塩化ジエチルアルミニウム (DEAC) を前記ネオジムバーサテート : DIBAH : DEAC = 1 : 9.5 : 2.4 のモル比になるように順次投入した後、混合して製造した。前記製造例で製造された化学式 (i) の化合物を添加した後、30 分間変性反応を進行させた (変性剤 : Nd = 5 : 1 当量)。以後、重合停止剤として HPS (HPS - 81、IC ケミカル) と酸化防止剤として Wings t a y - K を単量体 100 重量部対比それぞれ 0.15 重量部及び 0.4 重量部で添加し、第 1 重合体を製造した。以後、反応器内部温度を 80 に昇温させて二塩化二硫黄 (S_2Cl_2) を添加し、15 分間攪拌して前記第 1 重合体と混合した。このとき、二塩化二硫黄は、

第1重合体100重量部対比0.1重量部で添加した。以後、スチームストリッピングを介して溶媒を除去し、6インチHot Roll(110)を用いて4分間乾燥し変性ブタジエン重合体を製造した。

【0145】

[実施例2]

実施例1において、二塩化二硫黄を添加し60分間攪拌して第1重合体と混合させたことを除いては、実施例1と同一の方法を介して変性ブタジエン重合体を製造した。

【0146】

[実施例3]

実施例1において、二塩化二硫黄を添加し80分間攪拌して第1重合体と混合させたことを除いては、実施例1と同一の方法を介して変性ブタジエン重合体を製造した。

10

【0147】

[実施例4]

実施例1において、触媒組成物製造時にネオジムパーサテートを0.769mmolで添加し、二塩化二硫黄を単量体100重量部対比0.30重量部で添加したことを除いては、実施例1と同一の方法を介して変性ブタジエン重合体を製造した。

【0148】

[実施例5]

実施例4において、二塩化二硫黄を単量体100重量部対比0.32重量部に添加したことを除いては、実施例4と同一の方法を介して変性ブタジエン重合体を製造した。

20

【0149】

[比較例1]

未変性ブタジエン重合体として、BR1208(LG化学)を比較例として用いた。

【0150】

[比較例2]

未変性ブタジエン重合体として、CB25(Lanxess社)を比較例として用いた。

【0151】

[比較例3]

20Lのオートクレーブ反応器に、1,3-ブタジエン550g及びn-ヘキサン3681gを入れた後、反応器内部温度を70に昇温した。ここに触媒組成物を添加した後、60分間重合を進行した。このとき、前記触媒組成物は、n-ヘキサン溶媒中にネオジムパーサテート(Neodymium versatate、Solvay社)0.715mmolを添加し、ジイソブチルアルミニウムヒドリド(DIBAH)及び塩化ジエチルアルミニウム(DEAC)を前記ネオジムパーサテート:DIBAH:DEAC=1:9.5:2.4のモル比になるように順次投入した後、混合して製造した。前記製造例で製造された化学式(i)の化合物を添加した後、30分間変性反応を進行させた(変性剤:Nd=5:1当量)。以後、重合停止剤としてHPSSと酸化防止剤としてWingstay-Kを単量体100重量部対比それぞれ0.15重量部及び0.4重量部で添加した。以後、スチームストリッピングを介して溶媒を除去し、6インチHot Roll(110)を用いて4分間乾燥し変性ブタジエン重合体を製造した。

30

40

【0152】

[比較例4]

実施例1において、二塩化二硫黄を添加し5分間攪拌して第1重合体と混合させたことを除きいては、実施例1と同一の方法を介して変性ブタジエン重合体を製造した。

【0153】

<実験例1>

前記実施例及び比較例の重合体に対して下記のような方法でそれぞれの物性を測定し、その結果を下記表1で表した。

【0154】

50

1) 微細構造の分析

Varian VNMR S 500 Mhz NMRを用いて各重合体内のシス、トランス及びビニル結合含量を測定しており、溶媒としては1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンD2 (Cambridge Isotope社)を用いた。

【0155】

2) 重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、及び分子量分布 (MWD)

各重合体を40 条件下でテトラヒドロフラン (THF) に30 分間溶かした後、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC: gel permeation chromatography) に積載し流した。このとき、カラムはポリマーラボラトリーズ社 (Polymer Laboratories) の商品名PLgel Olexisカラム二本とPLgel mixed - Cカラム一本を組み合わせて用いた。また、新たに入れ替えたカラムは、全て混床 (mixed bed) タイプのカラムを用い、ゲル浸透クロマトグラフィー標準物質 (GPC Standard material) としてポリスチレン (Polystyrene) を用いた。

10

【0156】

3) ムーニー粘度 (RP、Raw polymer) 及び - S / R 値

各重合体に対して、Monsanto社MV2000EのLarge Rotorを用い、100 でRotor Speed 2 ± 0.02 rpmの条件でムーニー粘度 (ML1 + 4, @ 100) (MU) を測定した。このとき用いられた試料は、室温 (23 ± 3) で30分以上放置した後、 27 ± 3 gを採取しダイキャピティ内部に入れておき、プラテン (Platen) を作動させてトルクを印加しつつムーニー粘度を測定した。また、ムーニー粘度の測定後、トルクが緩みながら表れるムーニー粘度の変化を1分間観察し、その傾き値から - S / R 値を決定した。

20

【0157】

【表 1】

区分		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
微細構造(シス: ビニル:トラン ス)		97.4: 0.5:2 .2	96.9: 1.0:2 .1	96.5: 1.0:2 .5	96.6: 0.9:2 .5	96.8: 0.9:2 .3	-	-	97.6: 0.5:2 .0	96.9: 1.0:2 .1
GPC 結果	Mn(x10 ⁵ g/mol)	2.34	2.30	2.30	2.22	2.21	-	-	2.44	2.42
	Mw(x10 ⁵ g/mol)	6.41	6.48	6.50	6.36	6.37	-	-	6.26	6.28
	MWD(Mw/M n)	2.73	2.81	2.83	2.86	2.88	-	-	2.57	2.60
ムーニー粘度 (RP) (ML1+4、 @100°C) (MU)		51	53	53	48	52	45	45	49	51
-S/R		0.578 2	0.532 4	0.435 5	0.470 9	0.434 2	0.72 74	0.6 585	0.760 0	0.684 1

10

20

【0158】

前記表1で表された通り、本発明の一実施形態による実施例1から実施例5の変性共役ジエン系重合体は、-S/R値が0.6未満を示しただけなく、比較例1から比較例4の重合体対比大きく低い数値を示した。これは、本発明の一実施形態による変性共役ジエン重合体が高い分岐化度を有することを意味する結果である。

30

【0159】

< 実験例 2 >

前記実施例1から実施例5及び比較例1から比較例4で製造した各重合体を用いて、ゴム組成物及びゴム試料を製造した後、下記のような方法で引張強度、300%モデュラス、伸率、そして、粘弾性特性(回転抵抗性)をそれぞれ測定した。その結果を下記表2で表した。

【0160】

具体的に、前記ゴム組成物は、前記各重合体100重量部にカーボンブラック70重量部、プロセス油(process oil)22.5重量部、老化防止剤(TMDQ)2重量部、酸化亜鉛(ZnO)3重量部及びステアリン酸(stearic acid)2重量部を配合し、それぞれのゴム組成物を製造した。以後、前記各ゴム組成物に硫黄2重量部、加硫促進剤(CZ)2重量部及び加硫促進剤(DPG)0.5重量部を添加し、50で1.5分間50rpmで弱く混合した後、50のロールを用いてシート形態の加硫配合物を得た。得た加硫配合物を160で25分間加硫しゴム試料を製造した。

40

【0161】

1) ムーニー粘度(FMB、Final Master Batch)

ムーニー粘度(ML1+4、@100)(MU)は、前記製造された各加硫配合物を用いて測定した。具体的に、Monsanto社MV2000EでLarge Roto

50

rを用い、100 でRotor Speed 2 ± 0.02 rpmの条件でムーニー粘度(MV)を測定した。このとき用いられた試料は、室温(23 ± 3)で30分以上放置した後、 27 ± 3 gを 27 ± 3 gを採取しダイキャビティ内部に入れておき、プラテン(Platen)を作動させてトルクを印加しつつムーニー粘度を測定した。

【0162】

2) 引張強度(tensile strength、 $\text{kg} \cdot \text{f} / \text{cm}^2$)、300%モデュラス(300% modulus、 $\text{kg} \cdot \text{f} / \text{cm}^2$)及び伸率

前記各ゴム組成物を150 でt90分加硫した後、ASTM D412に準じて加硫物の引張強度、300%伸張時のモデュラス(M-300%)及び破断時加硫物の伸率を測定した。測定値は、比較例2の結果値を100とし、下記数学式1を介して計算し指数化(Index)した。

10

【0163】

【数1】

$$\text{Index} = (\text{測定値} / \text{基準値}) * 100 \quad [\text{数学式1}]$$

【0164】

3) 粘弾性特性(Tan @60)

低燃費特性に最も重要なTan 物性は、ドイツGabo社DMTS 500Nを用い、周波数10Hz、Prestrain3%、Dynamic Strain3%で60での粘弾性係数(Tan)を測定した。このとき、60でのTan 値は、回転抵抗特性の燃費性を示すものである。測定値は、比較例2の結果値を100とし、下記数学式2を介して計算し指数化(Index)した。

20

【0165】

【数2】

$$\text{Index} = (\text{基準値} / \text{測定値}) * 100 \quad [\text{数学式2}]$$

【0166】

30

【表 2】

区分		実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4
ムーニー粘度 (FMB)		67	69	68	63	66	63	60	72	73
ΔMV		16	16	15	15	14	18	15	23	22
引張特 性	M-300%	109	108	107	105	105	93	100	110	109
	引張強度	101	100	101	98	96	94	100	102	100
	伸率	93	92	95	95	97	101	100	93	94
粘弾性 特性	Tan δ @ 60°C	110	109	102	106	99	88	100	110	110
*ムーニー粘度の差(ΔMV)は、ムーニー粘度(FMB)で表 1 に記載されたムーニー粘度(RP)を引いた値であり、小さいほど重合体の加工性に優れることを示すものである。										

10

20

【 0 1 6 7 】

前記表 2 で表された通り、本発明の一実施形態による実施例 1 から実施例 5 を含むゴム組成物から製造されたゴム試料が、比較例 1 から比較例 4 対比引張特性及び粘弾性特性に優れ且つ改善された加工性を示した。

【 0 1 6 8 】

具体的に、比較例 3 及び比較例 4 の重合体を含むゴム組成物から製造された各ゴム試料は、実施例 1 に比べ引張特性及び粘弾性特性は類似の水準を示したが、加工性が低下されることを確認した。これを介して、本発明の一実施形態による製造方法は、ハロゲン化硫黄を添加し 15 分以上混合する段階を含むことで、高い分岐化度を有する重合体を形成でき、このため、引張特性及び粘弾性特性のような配合物性に優れ同時に配合加工性も改善され得ることを確認した。

30

【 0 1 6 9 】

一方、前記実施例 3 及び実施例 5 は、実施例 1、実施例 2 及び実施例 4 に比べ粘弾性特性が低下されており、このとき、前記実施例 3 及び実施例 5 は、それぞれハロゲン化硫黄を添加し 80 分を混合して製造するか、ハロゲン化硫黄を第 1 重合体 100 重量部対比 0.32 重量部で添加し製造したもので、前記表 1 で表したところのように、-S/R 値が 0.44 未満を示した。これを介して、変性共役ジエン系重合体の製造時にハロゲン化硫黄の使用量と混合時間を調節する場合、配合物性及び配合加工性を同時にさらに優秀な水準に改善させることができることを確認した。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 アン、チョン - ホン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 カン、ソク - ヨン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 中川 裕文

- (56)参考文献 特表2010 - 530464 (JP, A)
特開2008 - 274067 (JP, A)
特開2014 - 058480 (JP, A)
特表2015 - 524018 (JP, A)
特表2016 - 535130 (JP, A)
特表2016 - 539213 (JP, A)
特表2015 - 533849 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C08C 19/00 - 19/44
C08F 4/00 - 246/00
CAplus/REGISTRY (STN)