

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-128711

(P2017-128711A)

(43) 公開日 平成29年7月27日 (2017.7.27)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
C08J	3/20	(2006.01)	C08J	3/20	CEQZ	4F070
C08L	9/00	(2006.01)	C08L	9/00		4J002
C08C	19/00	(2006.01)	C08C	19/00		4J100

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-232381 (P2016-232381)	(71) 出願人	515253049
(22) 出願日	平成28年11月30日 (2016.11.30)		ハンファ トータル ペトロケミカル カ ンパニー リミテッド
(31) 優先権主張番号	10-2016-0006175		大韓民国, 356-711, チョンチョン ナム-ド, ソサン-シ, デサン-ウプ, ト ゴッ2-ロ, 103
(32) 優先日	平成28年1月19日 (2016.1.19)	(74) 代理人	110001416
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		特許業務法人 信栄特許事務所
		(72) 発明者	イ, ドフン
			大韓民国, チュンチョンナム-ド, ソサン -シ, デサン-ウプ, トゴッ2-ロ, 10 3

最終頁に続く

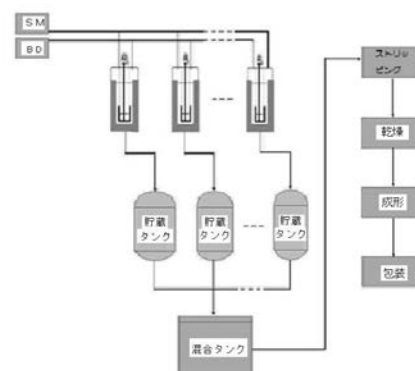
(54) 【発明の名称】 並列重合反応器を活用した共役ジエン系高分子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】既存のバッチ式と連続式の短所を補完し、ゴム複合材の製造時に所望の物性が発現できる共役ジエン系高分子の製造方法に関するものである。

【解決手段】二つまたはそれ以上のバッチ(batch)式または連続式重合反応器を並列に配置し、線形と枝形の構造を独立的に重合し、得られた陰イオン溶液重合の反応生成物を溶液状に混合し、製品化する工程を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共役ジエン系高分子の製造方法であって、二つまたはそれ以上のバッチ(batch)式または連続式重合反応器を並列に配置し、線形と枝形の構造を独立的に重合し、得られた陰イオン溶液重合の反応生成物を溶液状に混合し、製品化する工程を含む共役ジエン系高分子の製造方法。

【請求項 2】

前記枝形構造であって、3 価以上の枝形構造含量が総固体分 100 重量部を基準として 15 重量部以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の共役ジエン系高分子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記共役ジエン系高分子は、スチレンブタジエンゴム (SSBR)、イソプレングム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、ネオジムブタジエンゴム (NdBR) のうちいずれか一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の共役ジエン系高分子の製造方法。

【請求項 4】

前記バッチ式反応器は連続攪拌タンク型反応器 (CSTR) であり、インパラタイプはパドル (paddle)、アンカー (anchor)、ヘリカルリボン (helical ribbon)、ダブルヘリカルリボン (double-helical ribbon)、タービン (turbine) のうち一つまたはそれ以上を用いるバッチ式反応器であることを特徴とする請求項 1 に記載の共役ジエン系高分子の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、並列重合工程技術を用いて、陰イオン溶液重合共役ジエン系高分子の製造時に、二つ以上の反応器を用いて低分子量の（直鎖状（以下、「線形」とも称する）構造と、高分子量の線形構造と、高分子量の分岐鎖状（以下、「枝形」とも称する）構造とをそれぞれ製造し、溶液ブレンドを通じた低分子量の線形構造と、高分子量の線形構造と、高分子量の枝形構造との含量を調節し、低いムーニー粘度にてコールドフロー (cold flow) および磨耗性特性に優れたゴムを製造できる工程技術である。

【背景技術】

30

【0002】

溶液重合を用いて得られたソリューションスチレンブタジエンゴム (SSBR) は、一般的にカーボン陰イオン性を有する有機金属触媒を開始剤として使用し、陰イオン重合という重合法の特徴で分子量、分子量分布はもちろん、高分子微細構造 (micro-structure) のみならず、巨大構造 (macro-structure) も調節でき、タイヤトレッドに用いる際、濡れた路面での制動性の向上および燃比を向上させられるゴム素材である。さらに詳しく説明すると、溶液重合で製造されるソリューションスチレンブタジエンゴムはバッチ式 (batch) と連続式 (continuous) に大きく分類される。バッチ式工程は、一つの反応器を用いる方法であって、溶媒、原料、ランダム化剤を反応器に投入後、開始剤を投入して重合を進行した後、反応を終結してソリューションスチレンブタジエンゴム溶液を製造する。他方の方法である連続式工程は、直列に繋がった二つ以上の反応器の前端に溶媒、原料、ランダム化剤および開始剤を定量ポンプを用いて連続的に投入し、反応器のクリーニング過程無しに連続的にソリューションスチレンブタジエンゴム溶液を製造する方法である。連続式反応は、バッチ式に比べて生産性や製造単価の面で有利な点がある。反面、バッチ式は連続式に比べて生産性および製造単価においては劣るが、分子構造の制御、狭い分子量分布の高分子製造など連続式に比べて有利な点がある。しかし、バッチ式ソリューションスチレンブタジエンゴムから製造されたゴム複合材は、連続式ソリューションスチレンブタジエンゴムに比べて分子量が低く、機械的強度と磨耗度の面でよくない性能を示した。近年、燃比と濡れた路面での制動性のみならず、タイヤ寿命に繋がった磨耗性能が重要となり、かつて使用していたソリューションスチレンブタジエンゴムの補完が必要な状況である。詳しくは、バッチ

40

50

式反応は一つの反応器において末端変性とカップリング反応とが同時に行われ、カップリング比率と末端変性比率の調節と、末端変性剤の種類を異なるように投入して末端変性共役ジエン系高分子を製造するのに限界がある。

【0003】

既存のバッチ式工程を経て生産された製品の場合、開始剤としてはカーボン陰イオン性を有するアルキルリチウムのような有機金属触媒を用いることを特徴とする。重合開始剤は次の化学式で表示できる重合開始剤であることを特徴とする。

【0004】



【0005】

前記化学式において、Rは1つのR基当たり2～8の炭素原子のヒドロカルビル基であり、xは1～4の整数である。前記開始剤を用いて末端が陰イオンに活性したソリューションスチレンブタジエンゴムを重合し、追加にカップリング剤と変性剤の役割を同時に果たすことができる化合物を用いることにより、変性共役系高分子を製造する。一般的に、商業生産される溶液重合共役ジエン系ゴムは、2価以上の枝形構造を60%未満含んでいるが、その中でも3価以上の枝型構造は、全体含量の10%を超えない。このような変性共役ジエン系でタイヤトレッドを製造する際、燃比性能と濡れた路面での制動性が確保できるが、バッチ式で製造された製品の分子量が200,000～600,000g/molであって、シリカと複合材を製造した場合、既存のエマルジョンスチレンブタジエンゴムとカーボンブラック複合材に比べてタイヤ寿命に影響を及ぼす磨耗特性が著しく低下する結果を示すことになる。磨耗特性を補完するために連続式工程を通じて生産された製品を使用できるが、連続式工程はバッチ式と違って、正確な分子構造の制御および分子分布の制御と、末端の変性率を調節するのに限界があって、燃比性能と濡れた路面での制動性確保にはバッチ式に比べて劣勢な性能を示す。

【0006】

従来、共役ジエン系高分子重合方法は、バッチ式反応器1機を使用して、共役ジエン系高分子の重合時に分子構造および機械的物性を確保するための初期末端が陰イオンに活性した共役ジエン系高分子を製造した後、カップリング剤または変性剤を追加投入する。このような重合法は、1つの反応器において1種の製品のみ生産される特徴を有しており、このように製造された共役ジエン系高分子は、線形高分子の分子量、カップリングされた枝形高分子の分子量の独立的な制御が不可能である。このような理由から、無機充填剤を混用してゴム複合材の製造後に発現される性能は、機械的物性(引張強度、伸び率、硬度)、磨耗性能などにおいて限界を示す。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は既存のバッチ式重合工程と違って、二つ以上の反応器および多数の貯蔵タンクを用いて各反応器において分子微細構造および巨大構造を調節した製品をそれぞれ重合した後、溶液状で一定比率でブレンドして既存のバッチ式と連続式の短所を補完し、ゴム複合材の製造時に所望の物性が発現できる共役ジエン系高分子の製造方法に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は並列重合工程技術を用いて製造する溶液重合共役ジエン系高分子の製造方法に関するものであって、さらに詳しくは、陰イオン溶液重合共役ジエン系高分子の製造時に、二つ以上の反応器を用いて低分子量の線形構造と、高分子量の線形と高分子量の枝形とをそれぞれ製造した後、溶液ブレンドを通じた低分子量の線形構造と、高分子量の線形構造と、高分子量の枝形との含量を調節し、低いムーニー粘度においてコールドフロー(cold flow)および磨耗性特性に優れたゴムを製造することができる工程技術である。

【0009】

本発明による共役ジエン系高分子の製造方法は、次の段階を含んでなる。

- (1)微細分子構造の制御により分子量の調節、末端変性を行い、巨大分子構造の制御によりカップリング方法および効率を異にして互いに異なる共役ジエン系高分子を互いに異なる重合反応器において製造し、互いに異なる貯蔵タンクに貯蔵する段階；および
(2)予め重合し、貯蔵された共役ジエン系高分子を所望の比率にブレンドし、製品化する工程を通じて最終的に同一あるいは低いムーニー粘度を有しつつ巨大分子構造を調節することができる重合体を得る段階に分けられる。

【0010】

前記(1)段階において提示する開始剤ではアルキルリチウム、アルキルナトリウム、アルキルカリウムのみならず、特定の形態の陰イオン形態を有する開始剤を用いるソリューションスチレンブタジエンゴム (SSBR) の陰イオンの重合特徴を活用して分子量の調節、末端変性、カップリングなどの重合技術を用いて多様な構造に製造することが可能である。また、(2)段階においてブレンド比を調節して、末端変性率、ムーニー粘度、重量平均分子量の調節で、さらにはゴム複合材の製造時の加工性、引張強度、粘弾性、磨耗性能を調節することができる長所がある。

【0011】

前記(1)段階における追加末端変性剤またはカップリング剤は、一般的に陰イオンと反応できるいかなるものでも可能であり、官能基の個数によって分子量が増加したり、高分子の構造が変形したものが得られる。一般的に錫系列やアルコキシシランあるいはシリルハライドを用いることができ、グリシジル基が含まれた化合物も用いられる。

【0012】

例えば、錫系列としては、ジフェニル錫ジクロリド、ジブチル錫ジクロリド、ジヘキシル錫ジクロリド、ジオクチル錫ジクロリド、フェニル錫トリクロリド、ブチル錫トリクロリド、オクチル錫トリクロリド、テトラクロロ錫、テトラメトキシ錫、テトラエトキシ錫、テトラプロポキシ錫などが用いられ、アルコキシシラン系列はジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどが用いられる。

シリルハライド系列はジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシランなどが用いられる。

【0013】

グリシジル基が含まれた化合物は4,4'-メチレンビス(N,N-ジグリシジルアニリン)、N,N-ジグリシジル-4-グリシドキシアニリン、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N,N'-N'-テトラグリシジル-3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンなどが用いられる。

その他にもターシャリーブチルアクリレート、((トリアクリルオキシプロピル)トリメトキシシラン)のようにエステル基を含有しているアミノシラン誘導体が用いられる。

前記において例示した末端変性剤およびカップリング剤は単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。化合物を例示することは構造を限定しようとするのではなく、錫系列、アルコキシシラン系列、シリルハライド系列、グリシジル系列のように陰イオン活性を有する終末端と反応できるものならどのようなものでも可能である。

【0014】

本発明による共役ジエン系高分子の製造方法において、前記(1)段階の重合工程において溶液状の2基以上のバッチ式または連続式重合反応器を用いて製造し、工程において用いられる溶媒は炭化水素溶媒であって、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、イソオクタン、メチルシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン

などが用いられ、これを単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。単量体は前記炭化水素溶媒内において5～50重量%になるように添加する。好ましくは15～35重量%の水準で添加する。5重量%未満では重合時間が長くなったり、反応が難しくなることがあり、50重量%以上では溶液粘度が上昇して分子量や反応熱を制御し難くなったり、重合時に均一の攪拌が難しい。

【0015】

本発明による共役ジエン系高分子の製造方法において、前記(1)段階において、反応の温度は溶媒によって変わることができ、一般的に10～160℃において重合が可能である。重合温度によって微細構造が変わることができ、目的に応じて重合温度を調節することができる。

本発明によるバッチ式反応器は連続攪拌タンク型反応器(CSTR)であり、インパラタイプはパドル(paddle)、アンカー(ancher)、ヘリカルリボン(helical ribbon)、ダブルヘリカルリボン(double-helical ribbon)、タービン(turbine)のうち一つまたはそれ以上を用いる。

本発明による共役ジエン系高分子は、スチレンブタジエンゴム(SSBR)以外に追加に陰イオン重合が可能なイソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)と、触媒は異なるが溶液重合で製造されるネオジムブタジエンゴム(NdBR)などのジエン系ゴムも前記工程を通じて製造することができる。

【発明の効果】

【0016】

本発明は並列重合工程技術を用いて製造する溶液重合共役ジエン系高分子の製造方法に関するものであって、さらに詳しくは、陰イオン溶液重合共役ジエン系高分子の製造時に、二つ以上の反応器を用いて低分子量線形構造と、高分子量の線形と、高分子量の枝形とをそれぞれ製造した後、溶液ブレンドを通じた低分子量の線形構造と、高分子量の枝形との含量を調節して、低いムーニー粘度においてコールドフローおよび磨耗特性に優れたゴムを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】共役ジエン系高分子の製造工程の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、実施例を通じて本発明をより詳しく説明する。しかし、これら実施例は例示の目的であるだけで、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

【0019】

〔製造例〕

〔線形スチレンーブタジエン高分子の製造〕

2 m³ 容量のオートクレーブ反応器にスチレン34kg、1,3-ブタジエン136kg、ヘキサン830kgを入れ、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を2L投入した後に、反応器温度を攪拌機で回しながら50℃に昇温した。ここに、n-BuLiを入れ、重合反応を経て、分子量(Mw)が約120,000または150,000g/molである線形のSBRを重合した。以後、反応終結剤であるエタノールを添加して重合を中止させ、酸化防止剤であるI-1076を重合体に対して0.2wt%添加して線形のSBR溶液を製造した。製造した線形のSBR溶液は別途の貯蔵タンクに移送して貯蔵した。

【0020】

〔枝型スチレンーブタジエン高分子の製造〕

2 m³ 容量のオートクレーブ反応器にスチレン34kg、1,3-ブタジエン126kg、ヘキサン830kgを入れ、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を2L投入した後に、反応器温度を攪拌機で回しながら50℃に昇温した。ここに、n-BuLiを入れ、重合反応を経て、Mwが約300,000または350,000g/molである線形のSBRを重合した。反応温度が最高温度に到達して10分が経過した後、ブタジエン10kgを投入して5分間重合体の終末端をブタジエン活性陰イ

10

20

30

40

50

オンに置換した。ここに、3-glycidoxypropyltrimethoxysilaneを前記n-BuLiのモル数に対して1/3の割合で投入し、10分間反応させた。反応後、エタノールを添加して重合を中止させ、酸化防止剤であるI-1076を重合体に対して0.2wt%添加して枝形のSBR溶液を製造した。製造した枝形のSBR溶液は別途の貯蔵タンクに移送して貯蔵した。

【0021】

[ブレンド形最終製品の製造]

予め製造した線形SBRと枝形SBRとを総固体分100重量部を基準として、線形、枝形の多様な比率でブレンドタンクに移送後、30分間攪拌して均一の混合溶液を製造した後、既存のストリッパーと製品工程を活用して高分子ブレンド製品を製造した。詳しい例は下記実施例において詳細に説明する。

【0022】

製造した共役ジエン系高分子および無機充填剤を用いた複合剤の特性は下記方法を通じて分析した。

1. 高分子微細構造の分析

重合した重合体の微細構造はBruker社の400MHz ¹H-NMRを用いて確認した。

2. 分子量の測定

分子量の測定はPLgel社のポリスチレン5 μ m mixed-C column二つを直列に連結し、ポリスチレン基準サンプル(分子量5000g/mol)を重合体と共に、溶媒はテトラヒドロフラン(THF)を用いて測定した。検出器は屈折率検出器(RI)を用いた。

3. 引張実験

加硫された試験片をc-typeダンベルを製作してASTM 412引張試験法に準じて、万能試験機(LLOYD UTM)を用いて測定した。

4. ムーニー粘度

共役ジエン系高分子そのもののムーニー粘度はAlpha technology社のムーニー粘度計(Mooney viscometer)を用いて100°CにおいてML(1+4)を基準として測定した。

5. コールドフロー(cold flow)

共役ジエン系高分子そのもののコールドフロー(cold flow)はChevron Philipsにて提示した方法で、サンプルを29.0(D)×12.5(T)mmのサイズに製作して65°Cにて216gの加重下で1時間後変形された変形率で測定した。

6. DIN磨耗テスト

加硫された試片で直径10mm、高さ10mmの円筒を製作してYASUDA社の消音摩滅試験機(DIN ABRASION TESTER)を活用し、ASTM D 5963 DIN磨耗試験法に準じて測定した。

【0023】

実施例1

1) 線形スチレン-ブタジエン高分子の製造

2 m³ 容量のオートクレーブ反応器にスチレン34kg、1,3-ブタジエン136kg、ヘキサン830kgを入れ、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を2L投入した後に、反応器温度を攪拌機で回しながら50°Cに昇温した。ここに、n-BuLiを入れ、重合反応を経て、M_wが150,000g/molである線形のSBRを重合した。反応後、エタノールを添加して重合を中止させ、重合物を別途の貯蔵タンクへ移送後、酸化防止剤であるI-1076を重合体に対して0.2wt%添加して線形のSBR溶液を製造した。

【0024】

2) 枝形スチレン-ブタジエン高分子の製造

2 m³ 容量のオートクレーブ反応器にスチレン34kg、1,3-ブタジエン126kg、ヘキサン830kgを入れ、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を2L投入した後に、反応器温度を攪拌機で回しながら50°Cに昇温した。ここに、n-BuLiを入れ、重合反応を経て、M_wが300,000g/molである線形のSBRを重合した。反応温度が最高温度に到達して10分が経過した後、ブタジエン10kgを投入して5分間重合体の終末端をブタジエン活性陰イオンに置換した。ここに、3-glycidoxypropyltrimethoxysilaneを前記n-BuLiのモル数に対して1/3の割合で投入し、10分間反応させた。反応後、エタノールを添加して重合を中止させ、重合物を

10

20

30

40

50

別途の貯蔵タンクへ移送後、酸化防止剤であるI-1076を重合体に対して0.2wt%添加して枝形のSBR溶液を製造した。

【0025】

3) ブレンドSBRの製造

予め製造した1)と2)を、総固体分100重量部を基準として、1)20重量部(40kg)、2)80重量部(160kg)の比率で混合した後、30分間攪拌して均一の混合溶液を製造し、スチームストリッパーを活用して溶媒であるヘキサンを除去した。得られた固形物から大部分の水は脱水機を用いて除去し、熱風乾燥機を用いて残留水分を除去した後、移送してペーラを用いて35kg単位に包装して共役ジエン系高分子ブレンド製品を製造した。

【0026】

実施例2

前記実施例1の3)ブレンドSBRの製造過程において線形と枝形の混合比を40:60重量比に変更したことを除いては、実施例1と同一に実施した。

実施例3

前記実施例1の3)ブレンドSBRの製造過程において線形と枝形の混合比を60:40重量比に変更したことを除いては、実施例1と同一に実施した。

実施例4

前記実施例1の3)ブレンドSBRの製造過程において線形と枝形の混合比を80:20重量比に変更したことを除いては、実施例1と同一に実施した。

【0027】

実施例5

1) 線形末端変性スチレン-ブタジエン高分子の製造

2 m³ 容量のオートクレーブ反応器にスチレン34kg、1,3-ブタジエン136kg、ヘキサン830kgを入れ、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を2L投入した後に、反応器温度を攪拌機で回しながら50℃に昇温した。ここに、n-BuLiを入れ、重合反応を経て、M_wが120,000g/molである線形のSBRを重合した。反応後、エタノールを添加して重合を中止させ、重合物を別途の貯蔵タンクへ移送後、酸化防止剤であるI-1076を重合体に対して0.2wt%添加して線形のSBR溶液を製造した。

【0028】

2) 枝形スチレン-ブタジエン高分子の製造

2 m³ 容量のオートクレーブ反応器にスチレン34kg、1,3-ブタジエン126kg、ヘキサン830kgを入れ、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を2L投入した後に、反応器温度を攪拌機で回しながら50℃に昇温した。ここに、n-BuLiを入れ、重合反応を経て、M_wが350,000g/molである線形のSBRを重合した。反応温度が最高温度に到達して10分が経過した後、ブタジエン10kgを投入して5分間重合体の終末端をブタジエン活性陰イオンに置換した。ここに、3-glycidoxypropyltrimethoxysilaneを前記n-BuLiのモル数に対して1/3の割合で投入し、10分間反応させた。反応後、エタノールを添加して重合を中止させ、重合物を別途の貯蔵タンクへ移送後、酸化防止剤であるI-1076を重合体に対して0.2wt%添加して枝形のSBR溶液を製造した。

【0029】

3) ブレンドSBRの製造

予め製造した1)と2)を、総固体分100重量部を基準として、1)20重量部(40kg)、2)80重量部(160kg)の比率で混合した後、30分間攪拌して均一の混合溶液を製造し、スチームストリッパーを活用して溶媒であるヘキサンを除去した。得られた固形物から大部分の水は脱水機を用いて除去し、熱風乾燥機を用いて残留水分を除去した後、移送してペーラを用いて35kg単位に包装して共役ジエン系高分子ブレンド製品を製造した。

【0030】

実施例6

前記実施例5の3)ブレンドSBRの製造過程において線形と枝形の混合比を40:60重量比に変更したことを除いては、実施例5と同一に実施した。

10

20

30

40

50

実施例 7

前記実施例 5 の3) ブレンドSBRの製造過程において線形と枝形の混合比を60：40重量比に変更したことを除いては、実施例 5 と同一に実施した。

実施例 8

前記実施例 5 の3) ブレンドSBRの製造過程において線形と枝形の混合比を80：20重量比に変更したことを除いては、実施例 5 と同一に実施した。

【0031】

比較例 1

2 m³ 容量のオートクレーブ反応器にスチレン34kg、1,3-ブタジエン126kg、ヘキサン830kgを入れ、テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)を2L投入した後に、反応器温度を攪拌機で回しながら50℃に昇温した。ここに、n-BuLiを0.85molを投入して重合反応させ、反応温度が最高温度に到達して10分が経過した後、ブタジエン10kgを投入して5分間重合体の終末端をブタジエン活性陰イオンに置換した。ここに、3-glycidoxypopyltrimethoxysilane(GPTMS)を0.24mol投入し、10分間反応させた。反応後、エタノールを添加して重合を中止させ、重合物を別途の貯蔵タンクへ移送後、酸化防止剤であるI-1076を重合体に対して0.2wt%添加した。以後、スチームストリッパーを活用して溶媒であるヘキサンを除去した。得られた固形物から大部分の水は脱水機を用いて除去し、熱風乾燥機を用いて残留水分を除去した後、移送してベアラを用いて35kg単位に包装して共役ジエン系高分子ブレンド製品を製造した。

比較例 2

前記比較例 1 においてカップリング剤をBis(methyldimethoxysilylpropyl)-N-methylamineに変更したことを除いては、比較例 1 と同一に実施した。

【0032】

実験例 重合体と無機物との混練および物性測定実験

前記にて得られた重合体のゴム組成物の混練方法は、Thermo Scientific社のHaake Polylab OS Rheodriveを用いており、バンバリーローターを用いた。前記実施例および比較例において得られた重合体を下記表 1 に示した組成で配合した。

配合は2段階で進行した。混練は第1混練では75%充填し、ローター回転数を60rpm条件で重合体、充填剤(カーボンブラック)、オイル、酸化亜鉛(ZnO)、ステアリン酸(stearic acid)、酸化防止剤(6-PPD)を入れて温度を制御し、150～160℃にて1次ゴム組成物を得る。第2混練では配合物を室温まで冷却し、90℃以下にて硫黄(sulfur)とDPG(Diphenyl Guanidine)、CBS(N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide)を添加して5分間混練した。

配合されたゴムを160℃にてT90+5minプレスにて加硫して加硫されたゴムを製造する。

【0033】

【表 1】

表 1

物質名	含量(Phr)
重合体 (ソルーションスチレンブタジエンゴム (SSBR))	100
CB(N330)	50
Oil(TDAE)	5
ZnO	3
Stearic acid	2
6-PPD (A/O)	1
Sulfur	1.5
DPG	1.5
CBS	1.8

10

20

【0034】

本発明により製造された重合体および重合配合物を分析および性能を評価して下記表 2～表 7 に示した。

【0035】

【表 2】

表 2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
線形S-SBR	分子量	150kg/mol	150kg/mol	150kg/mol	150kg/mol
枝形S-SBR	カップリング剤	GPTMS	GPTMS	GPTMS	GPTMS
	カップリング前の 線形S-SBRの分子量	300kg/mol	300kg/mol	300kg/mol	300kg/mol
	枝数(含量%)	3(93)	3(93)	3(93)	3(93)
ブレンド比 (線形：枝形)	wt%	2:8	4:6	6:4	8:2
3価枝比率	wt%	75	56	37	19
スチレン含量	wt%	20	20	20	20
ビニル含量	wt%	61	60	60	61
分子量(MW)	g/mol	725,000	552,000	401,000	224,000
ムーニー粘度		61	45	33	24

*スチレン含量、ビニル含量はH-NMRで計算した結果

*GPTMS: 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane

【表 3】

表 3

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
線形S-SBR	分子量	120kg/mol	120kg/mol	120kg/mol	120kg/mol
枝形S-SBR	カップリング剤	GPTMS	GPTMS	GPTMS	GPTMS
	カップリング前の 線形S-SBRの分子量	350kg/mol	350kg/mol	350kg/mol	350kg/mol
	枝数(含量%)	3(91)	3(91)	3(91)	3(91)
ブレンド比 (線形：枝形)	wt%	2:8	4:6	6:4	8:2
3価枝比率	wt%	73	54	36	18
スチレン含量	wt%	21	21	21	21
ビニル含量	wt%	60	59	59	61
分子量(Mw)	g/mol	847,000	743,000	507,000	364,000
ムーニー粘度		88	63	44	31

*スチレン含量、ビニル含量はH-NMRで計算した結果

*GPTMS: 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane

【0037】

【表 4】

表 4

		比較例1	比較例2
カップリング剤		3-glycidoxypropyltrimethoxysilane	Bis(methyldimethoxysilylpropyl)-N-methylamine
スチレン含量	wt%	21	20
ビニル含量	wt%	62	61
線形分子量	g/mol	209,000	217,000
カップリング比率 (3価比率)	wt%	49 (11)	51 (7)
分子量(Mw)	g/mol	499,000	534,000
ムーニー粘度		60	64

*スチレン含量、ビニル含量はH-NMRで計算した結果

【0038】

【表 5】

表 5

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
コールドフロー (cold flow)	%	8.7	10.3	12.8	16.9
引張強度	kgf/cm ²	144	132	119	99
300%モジュラス	kgf/cm ²	129	111	98	87
DIN磨耗	Loss weight(g)	0.1457	0.1651	0.1884	0.2014

10

【0039】

【表 6】

表 6

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
コールドフロー (cold flow)	%	6.6	8.4	11.0	14.7
引張強度	kgf/cm ²	155	139	126	112
300%モジュラス	kgf/cm ²	131	117	106	100
DIN磨耗	Loss weight(g)	0.1402	0.1544	0.1685	0.1906

20

【0040】

【表 7】

表 7

		比較例1	比較例2
コールドフロー (cold flow)	%	18.8	19.1
引張強度	kgf/cm ²	125	130
300%モジュラス	kgf/cm ²	112	119
DIN磨耗	Loss weight(g)	0.1843	0.1887

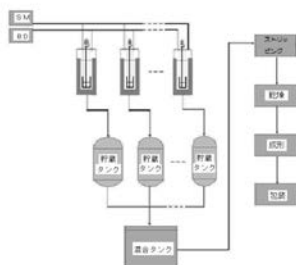
40

【0041】

線形と枝形構造を独立的に重合して溶液状に混合し、製品化する工程を経て製造したソリューションスチレンブタジエンゴムが、既存のバッチ式(batch)で生産されたソリューションスチレンブタジエンゴムに比べてコールドフローが低く、貯蔵安定性において優れた結果を示し、3個以上の枝形を含んでいて、機械的強度(引張強度、モジュラス)と磨耗性能

50

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 チョイ, チャンヒュン

大韓民国, チュンチョンナム - ド, ソサン - シ, デサン - ウプ, トゴッ 2 - ロ, 1 0 3

(72)発明者 チョイ, ジュンコル

大韓民国, チュンチョンナム - ド, ソサン - シ, デサン - ウプ, トゴッ 2 - ロ, 1 0 3

F ターム(参考) 4F070 AA08 AB09 AB11 AB16 FA04 FB06 FC03

4J002 AC03W AC03X AC06W AC06X AC08W AC08X FD010 FD020 FD090 FD140

FD150 FD170 GN01

4J100 AB02P AS02Q CA04 CA31 FA03 FA19 HB61 HC78 HD08 HE14

JA29