



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월13일
(11) 등록번호 10-2577458
(24) 등록일자 2023년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 136/06 (2006.01) C08F 295/00 (2006.01)
C08F 4/54 (2006.01) C08F 4/602 (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01) C08F 8/42 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 136/06 (2013.01)
C08F 295/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7013144
(22) 출원일자(국제) 2019년12월11일
심사청구일자 2021년04월30일
(85) 번역문제출일자 2021년04월30일
(65) 공개번호 10-2021-0070343
(43) 공개일자 2021년06월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/048443
(87) 국제공개번호 WO 2020/122108
국제공개일자 2020년06월18일

(30) 우선권주장
JP-P-2018-233795 2018년12월13일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2001302730 A*
KR1020090042752 A
US10035908 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시킴가이샤 에네오스 마테리아루
일본국 도쿄도 미나토구 히가시신바시 1쵸메 5방
2고

(72) 발명자
나카가와, 게이타
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시
1쵸오메 9반 2고오 제이에스알 가부시킴가이샤 내
우라야마, 가즈시
일본 1058640 도오교오도 미나토구 히가시신바시
1쵸오메 9반 2고오 제이에스알 가부시킴가이샤 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박수용

(54) 발명의 명칭 폴리부타디엔 조성물 및 그의 제조 방법

(57) 요약

내균열 성장성이 우수한 고무 재료를 얻을 수 있는 폴리부타디엔 조성물 및 그의 제조 방법을 제공한다. 1,2-폴리부타디엔과 란타노이드계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합하는 공정 Y를 포함하는 방법에 의해 폴리부타디엔 조성물을 제조한다. 1,2-폴리부타디엔과 1,4-폴리부타디엔을 함유하는 폴리부타디엔 조성물이며, 1,2-폴리부타디엔과 란타노이드계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합하여 얻어지는 폴리부타디엔 조성물로 한다.

(52) CPC특허분류

C08F 4/545 (2013.01)
C08F 4/602 (2013.01)
C08F 4/7096 (2013.01)
C08F 8/42 (2013.01)
C08L 53/00 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)

(72) 발명자

사노, 다쿠야

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

후쿠모토, 다카토

일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시
1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

1,2-폴리부타디엔과 란타노이드계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합하는 공정 Y를 포함하는, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 코발트계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합하여 상기 1,2-폴리부타디엔을 얻는 공정 X를 더 포함하는, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 공정 X에 있어서, 유기 알루미늄 화합물을 첨가하여 중합을 정지시키는, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 공정 Y는, 상기 공정 X에 의해 얻어진 반응 혼합물 중에 상기 란타노이드계 촉매를 첨가하여 1,3-부타디엔을 중합하는 공정인, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 코발트계 촉매는, 코발트 화합물과, 포스핀 화합물과, 유기 알루미늄 화합물을 함유하는, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 1,2-폴리부타디엔은 1,2-신디오택틱폴리부타디엔인, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 란타노이드계 촉매는, 란타노이드 화합물과, 유기 알루미늄 화합물과, 할로젠 화합물을 함유하는, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 공정 Y는 활성 말단을 갖는 1,4-폴리부타디엔을 얻는 공정이며,

상기 1,4-폴리부타디엔이 갖는 활성 말단과, 알콕시실란 화합물을 반응시키는 공정 Z를 더 포함하는, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 공정 Y에 의해 얻어진 폴리부타디엔 조성물 중에 상기 1,2-폴리부타디엔을 5 내지 30질량 % 함유하는, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련 출원의 상호 참조>

[0002] 본 출원은, 2018년 12월 13일에 출원된 일본 특허 출원 번호 2018-233795호에 기초하는 것이며, 본 명세서에 그 기재 내용을 인용한다.

[0003] 본 개시는, 폴리부타디엔 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 1,4-폴리부타디엔과 1,2-폴리부타디엔을 함유하는 폴리부타디엔 조성물 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 1,4-폴리부타디엔을 함유하는 폴리부타디엔 조성물은 탄화수소 등의 불활성 용매 중, 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 시스-1,4 중합하는 방법을 사용하여 제조된다(예를 들어, 특허문헌 1, 2 참조). 특허문헌 1, 2에는, 1,2-폴리부타디엔, 및 코발트계 촉매 또는 니켈계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 시스-1,4 중합하고, 계속하여 1,3-부타디엔을 1,2-중합함으로써 비닐·시스-폴리부타디엔 고무를 얻는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-163144호 공보
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2017-132954호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 요즘에 있어서의 환경 사정이나, 자원 절약·에너지 절약에 대한 의식의 향상 등에 따라, 내균열 성장성이 보다 우수한 고무 재료가 요구되고 있다. 폴리부타디엔 고무에 있어서도, 종래보다 더욱 내균열 성장성이 우수한 재료가 요망되고 있다.

[0007] 본 개시는 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 내균열 성장성이 우수한 고무 재료를 얻을 수 있는 폴리부타디엔 조성물 및 그의 제조 방법을 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 개시에 의하면, 이하의 폴리부타디엔 조성물 및 그의 제조 방법, 그리고 가교체가 제공된다.

[0009] [1] 1,2-폴리부타디엔과 란타노이드계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합하는 공정 Y를 포함하는, 폴리부타디엔 조성물의 제조 방법.

[0010] [2] 1,2-폴리부타디엔과 1,4-폴리부타디엔을 함유하는 폴리부타디엔 조성물이며, 상기 1,2-폴리부타디엔과 란타노이드계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합하여 얻어지는, 폴리부타디엔 조성물.

[0011] [3] 상기 [1]의 제조 방법에 의해 얻어진 폴리부타디엔 조성물 또는 상기 [2]의 폴리부타디엔 조성물을 함유하는 고무 조성물이 가교되어서 이루어지는 가교체.

발명의 효과

[0012] 본 개시의 폴리부타디엔 조성물 및 그의 제조 방법에 의하면, 내균열 성장성이 우수한 폴리부타디엔 고무를 얻

을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 개시의 양태에 관한 사항은 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「내지」를 사용하여 기재된 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미이다.
- [0014] 본 개시의 폴리부타디엔 조성물은, 1,2-폴리부타디엔과 란타노이드계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합하는 공정(이하 「공정 Y」라고 한다.)을 포함하는 방법에 의해 제조된다. 당해 방법에 의하면, 1,4-폴리부타디엔과 1,2-폴리부타디엔을 함유하는 폴리부타디엔 조성물을 얻을 수 있다. 이 폴리부타디엔 조성물은 적합하게는 공정 Y와 함께, 1,2-폴리부타디엔을 얻는 공정 X를 더 포함하는 방법에 의해 제조된다. 또한 본 제조 방법은 필요에 따라, 1,4-폴리부타디엔을 변성하는 공정 Z를 더 포함하고 있어도 된다. 이하, 각 공정에 대하여 공정 X, 공정 Y, 공정 Z의 순으로 상세하게 설명한다.
- [0015] <공정 X(1,2 중합 공정)>
- [0016] 공정 X는, 코발트계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합함으로써 1,2-폴리부타디엔을 제조하는 공정이다. 이 공정 X는 1,3-부타디엔과 유기 용매의 혼합물을 조제하는 공정과, 코발트계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔을 중합(보다 상세하게는 1,2 중합)하는 공정과, 중합 반응을 정지시키는 공정을 포함한다. 또한, 이하에서는, 공정 X에 있어서의 중합 반응에 의해 얻어진 1,2-폴리부타디엔을 「1,2-폴리부타디엔(A)」이라고도 한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「1,2 중합」이란, 1,3-부타디엔의 중합에 의해 생성되는 폴리부타디엔에 있어서, 1,3-부타디엔의 결합 양식이 1,2 결합인 모노머 단위의 비율이 50질량% 초과인 중합을 말한다. 「1,2-폴리부타디엔」이란, 1,3-부타디엔의 결합 양식이 1,2 결합인 모노머 단위의 비율이 50질량% 초과인 폴리부타디엔을 말한다.
- [0017] (조제 공정)
- [0018] 본 공정에서 사용되는 유기 용매는 탄화수소 또는 할로젠화탄화수소를 주성분으로 하는 용매이다. 탄화수소의 구체예로서는, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 탄소수 4 내지 10의 포화 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 탄소수 6 내지 20의 포화 지환식 탄화수소; 1-부텐, 2-부텐 등의 모노올레핀류; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 할로젠화탄화수소의 구체예로서는, 염화메틸렌, 클로로포름, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌, 퍼클로로에틸렌, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 브롬벤젠, 클로로톨루엔 등을 들 수 있다. 이들 중, 유기 용매로서는 탄화수소를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 「탄화수소 또는 할로젠화탄화수소를 주성분으로 한다」란, 본 공정에서 사용되는 유기 용매의 전량에 대하여 탄화수소 또는 할로젠화탄화수소가 50질량% 초과이며, 바람직하게는 70질량% 이상, 보다 바람직하게는 80질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상, 특히 바람직하게는 95질량% 이상이다.
- [0019] 1,3-부타디엔과 유기 용매의 혼합물에 있어서, 1,3-부타디엔 및 유기 용매의 합계량에 대한 1,3-부타디엔의 양은 3질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 1,3-부타디엔 및 유기 용매의 합계량에 대한 1,3-부타디엔의 양은 80질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 50질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 1,3-부타디엔과 유기 용매의 혼합물을 제조할 때의 온도는 바람직하게는 10 내지 50℃, 보다 바람직하게는 30 내지 40℃이다.
- [0020] (중합 공정)
- [0021] 본 공정에서는, 상기 조제 공정에 의해 얻어진 1,3-부타디엔과 유기 용매의 혼합물을 사용하여, 코발트계 촉매의 존재 하, 탄화수소 또는 할로젠화탄화수소를 주성분으로 하는 유기 용매 중에서 1,3-부타디엔을 1,2 중합한다. 이에 의해, 1,2-신디오택틱폴리부타디엔을 제조할 수 있다.
- [0022] 사용되는 코발트계 촉매는 코발트 화합물을 함유한다. 코발트 화합물은 바람직하게는 코발트염이며, 구체적으로는 염화코발트, 브롬화코발트, 요오드화코발트 등의 할로겐화코발트염; 옥틸산코발트, 버사트산코발트, 나프텐산코발트 등의 유기산 코발트염 등을 들 수 있다. 이들 중, 할로겐 원자를 함유하지 않는 점에 있어서, 코발트 화합물로서 유기산 코발트염을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 코발트 화합물의 사용 비율은, 코발트 화합물이 갖는 코발트 원자에 대한 1,3-부타디엔의 몰비(1,3-부타디엔/Co)가 5,000 이상이 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔/Co(몰비)를 5,000 이상으로 함으로써, 1,2-폴리부타디엔(A)의 분자량이 너무 낮아지는 것을 억제할 수 있는 점에서 적합하다. 또한, 코발트 화합물의

사용 비율은, 1,3-부타디엔/Co(몰비)가 150,000 이하가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔/Co(몰비)를 150,000 이하로 함으로써, 중합 활성의 저하의 억제를 도모할 수 있는 점에서 바람직하다. 1,3-부타디엔/Co(몰비)는 10,000 이상이 보다 바람직하다. 또한, 1,3-부타디엔/Co(몰비)는 100,000 이하가 보다 바람직하다.

[0024] 공정 X에서 사용되는 코발트계 촉매는 코발트 화합물과 함께, 포스핀 화합물과 유기 알루미늄 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다. 포스핀 화합물은, 탄소수 3 이상의 분지상의 지방족 탄화수소기 또는 탄소수 5 이상의 지환식 탄화수소기를 1개와, 2개의 방향족 탄화수소기를 갖는 포스핀 화합물인 것이 바람직하다. 탄소수 3 이상의 분지상의 지방족 탄화수소기는 바람직하게는 탄소수 3 내지 10의 분지상 알킬기이다. 탄소수 5 이상의 지환식 탄화수소기는 바람직하게는 탄소수 5 내지 10의 치환 또는 비치환된 시클로알킬기이다. 방향족 탄화수소기는 바람직하게는 페닐기이다.

[0025] 포스핀 화합물의 바람직한 구체예로서는, 디페닐시클로헥실포스핀, 디페닐이소프로필포스핀, 디페닐이소부틸포스핀, 디페닐t-부틸포스핀, 디페닐시클로헥틸포스핀, 디페닐(4-메틸시클로헥실)포스핀, 디페닐시클로헥틸포스핀, 디페닐시클로옥틸포스핀 등을 들 수 있다. 또한, 포스핀 화합물로서는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 포스핀 화합물의 배합 비율은, 코발트 화합물 1몰에 대하여 1 내지 5몰로 하는 것이 바람직하고, 1.5 내지 4몰로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0026] 유기 알루미늄 화합물로서는, 알루미늄옥산(메틸아미옥산 등), 및 트리알킬알루미늄과 물을 접촉시켜 이루어지는 화합물(이하 「수소화알루미늄 화합물」이라고 기재한다.)을 들 수 있다. 알루미늄옥산은 미리 합성한 것을 사용해도 되고, 혹은 중합계 중에서 합성한 것이어도 된다. 수소화알루미늄 화합물에 대해서 트리알킬알루미늄과 물의 접촉 방법은, 트리알킬알루미늄의 불활성 유기 용매 용액에 대하여 물을 증기, 액체 및 고체(얼음) 중 어느 상태에서 접촉시켜도 된다. 또한, 불활성 유기 용매에 대한 용해 상태, 분산 상태, 또는 유화 상태로서, 혹은 불활성 가스 중에 존재하는 가스 상태, 미스트 상태로서 접촉시켜도 된다.

[0027] 코발트계 촉매에 있어서 유기 알루미늄 화합물의 사용 비율은, 유기 알루미늄 화합물이 갖는 알루미늄 원자에 대한 1,3-부타디엔의 몰비(1,3-부타디엔/Al)가 500 이상이 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔/Al(몰비)이 500 이상이면 반응이 충분히 진행되기 쉽다. 또한, 유기 알루미늄 화합물의 사용 비율은, 1,3-부타디엔/Al이 4,000 이하가 되는 양으로 하는 것이 바람직하다. 1,3-부타디엔/Al(몰비)이 4,000 이하이면 중합 활성을 높게 할 수 있는 경향이 있는 점에서 바람직하다. 1,3-부타디엔/Al은 800 이하가 보다 바람직하다. 또한, 1,3-부타디엔/Al은 2,000 이하가 보다 바람직하다.

[0028] 1,2 중합에 있어서의 반응 온도는 통상 -20℃ 내지 80℃이고, 바람직하게는 10℃ 내지 60℃이다. 반응 시간은 바람직하게는 5분 내지 6시간이며, 보다 바람직하게는 10분 내지 3시간이다. 중합 반응은 회분식이어도 되고 연속식이어도 된다. 반응 용액 중의 1,3-부타디엔 농도는 통상 5 내지 80질량%, 바람직하게는 8 내지 25질량%이다. 또한, 촉매 및 중합체를 실활시키지 않도록 하기 위해서, 중합계 내에 산소, 물, 혹은 탄산 가스 등의 실활 작용이 있는 화합물의 혼입을 억제하는 조치를 강구해도 된다.

[0029] (정지 공정)

[0030] 공정 X에 있어서는, 신디오택틱-1,2 중합 반응이 원하는 반응 전회율에 달한 후에, 유기 알루미늄 화합물을 중합계에 첨가함으로써 1,2 중합 반응을 정지시키는 것이 바람직하다.

[0031] 1,2 중합 반응의 정지 시에 사용되는 유기 알루미늄 화합물로서는, 예를 들어 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리시클로헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 알킬알루미늄 화합물;

[0032] 수소화디에틸알루미늄, 수소화디-n-프로필알루미늄, 수소화디-n-부틸알루미늄, 수소화다이소부틸알루미늄, 수소화디헥실알루미늄, 수소화다이소헥실알루미늄, 수소화디옥틸알루미늄, 수소화다이소옥틸알루미늄 등의 수소화알루미늄 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중, 1,2 중합 반응을 정지시킬 때 사용되는 유기 알루미늄 화합물은 수소화다이소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 및 수소화디에틸알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 또한, 유기 알루미늄 화합물로서는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0033] 1,2 중합 반응의 정지 시에 유기 알루미늄 화합물의 사용 비율은, 1,2 중합 반응에서 사용하는 코발트 화합물 1몰당 1몰 이상으로 하는 것이 바람직하고, 5몰 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 유기 알루미늄 화

합물의 사용 비율은, 1,2 중합 반응에서 사용하는 코발트 화합물 1몰당 20몰 이하로 하는 것이 바람직하고, 15 몰 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 유기 알루미늄 화합물의 사용 비율을 상기 범위 내로 함으로써, 1,2-폴리부타디엔(A)의 분자량이 너무 높아지지 않거나, 또는 매트릭스 성분인 1,4-폴리부타디엔의 분자량이 너무 낮아지지 않고 적합하다. 중합 정지 반응을 행할 때의 온도는 통상 -20℃ 내지 80℃이고, 바람직하게는 10℃ 내지 60℃이다. 1,2 중합 반응에 있어서, 반응 전환율은 바람직하게는 50% 이상이며, 보다 바람직하게는 55% 이상이며, 더욱 바람직하게는 60% 이상이다.

[0034] 공정 X에 의하면, 1,2-폴리부타디엔(A)으로서 1,2-신디오택틱폴리부타디엔을 제조할 수 있다. 얻어지는 1,2-폴리부타디엔(A)의 용점은 60℃ 이상인 것이 바람직하고, 100℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 130℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 1,2-폴리부타디엔(A)의 용점은 150℃ 이하인 것이 바람직하고, 145℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 140℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 1,2-폴리부타디엔(A)의 용점을 60℃ 이상으로 함으로써, 저연비성 및 내웨트 스키드성을 충분히 확보할 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 1,2-폴리부타디엔(A)의 용점을 150℃ 이하로 함으로써, 고무 조성물의 가공성을 충분히 확보할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0035] 1,2-폴리부타디엔(A)의 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은 50,000 이상인 것이 바람직하고, 70,000 이상인 것이 보다 바람직하고, 100,000 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 1,2-폴리부타디엔(A)의 중량 평균 분자량(Mw)은 500,000 이하인 것이 바람직하고, 400,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 300,000 이하인 것이 특히 바람직하다. 1,2-폴리부타디엔(A)의 중량 평균 분자량이 50,000 미만이면, 가교체의 내마모성이 저하되기 쉬운 경향이 있고, 400,000을 초과하면, 고무 조성물의 가공성이 저하되기 쉬운 경향이 있다.

[0036] 1,2-폴리부타디엔(A)에 있어서의 1,2-비닐 결합의 함유율(1,2-비닐 결합 함량)은 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 95% 이상인 것이 특히 바람직하다. 특히, 1,2-비닐 결합의 함유율이 90% 이상이면, 폴리부타디엔 조성물을 사용하여 얻어지는 가교체의 저연비 성능을 보다 양호하게 할 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 1,2-비닐 결합 함량은 적외 분광 광도계를 사용하여 측정된 값이다.

[0037] <공정 Y(시스-1,4 중합 공정)>

[0038] 공정 Y에서는, 1,2-폴리부타디엔과 란타노이드계 촉매의 존재 하에서 1,3-부타디엔의 중합(시스-1,4 중합)을 행함으로써, 폴리부타디엔 조성물의 매트릭스 성분인 1,4-폴리부타디엔을 제조한다. 본 공정에 있어서는, 1,2-폴리부타디엔으로서, 공정 X에 의해 제조된 1,2-폴리부타디엔(A)을 사용하는 것이 바람직하다. 그 때, 상기 공정 X에 의해 얻어진 반응 혼합물 중에 란타노이드계 촉매를 첨가하여 1,3-부타디엔을 중합하는 것이, 제조 공정의 간략화를 도모하는 데 있어서 바람직하다. 또한, 공정 Y에서는, 시스-1,4 중합을 행할 때에 이소프렌을 가함으로써, 1,3-부타디엔에 더하여 이소프렌의 중합을 행할 수도 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「시스-1,4 중합」이란, 1,3-부타디엔의 중합에 의해 생성되는 폴리부타디엔에 있어서, 1,3-부타디엔의 결합 양식이 시스-1,4 결합인 모노머 단위의 비율이 50질량% 초과인 중합을 말한다. 「1,4-폴리부타디엔」이란, 1,3-부타디엔의 결합 양식이 1,4 결합(시스-1,4 결합 및 트랜스-1,4 결합을 포함한다)인 모노머 단위의 비율이 50질량% 초과인 폴리부타디엔을 말한다.

[0039] 공정 Y에 있어서 사용되는 란타노이드계 촉매는 란타노이드 화합물을 함유한다. 란타노이드 화합물은, 란타노이드에 속하는 적어도 어느 1개의 원소를 갖는 화합물이다. 또한, 란타노이드 화합물은, 란타노이드를 갖는 화합물과 루이스 염기의 반응 생성물이어도 된다. 란타노이드 화합물이 갖는 란타노이드는 네오디뮴, 프라세오디뮴, 세륨, 란탄, 가돌리늄 및 사마륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 네오디뮴인 것이 특히 바람직하다. 란타노이드 화합물의 구체예로서는, 란타노이드의 카르복실산염, 알콕사이드, β-디케톤 착체, 인산염 또는 아인산염 등을 들 수 있다.

[0040] 란타노이드의 카르복실산염의 구체예로서는, 식 (1); 「(R¹-CO₂)₃M」으로 표시되는 화합물(단, M은 란타노이드이며, R¹은 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.)을 들 수 있다. 상기 식 (1)에 있어서, R¹은 포화 또는 불포화의 1가의 쇠상 탄화수소기인 것이 바람직하고, 직쇄상 혹은 분지상의 알킬기 또는 시클로알킬기인 것이 바람직하다. 상기 식 (1) 중의 카르보닐기는, R¹이 갖는 1급, 2급 또는 3급의 탄소 원자에 결합하고 있다. M은 네오디뮴, 프라세오디뮴, 세륨, 란탄, 가돌리늄 또는 사마륨이 바람직하고, 네오디뮴이 보다 바람직하다.

[0041] 상기 식 (1)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, 옥탄산, 2-에틸헥산산, 올레산, 스테아르산, 벤조산,

나프텐산, 상품명 「버사트산」(셀 가가쿠사제, 카르복실기가 3급 탄소 원자에 결합하고 있는 카르복실산) 등의 염을 들 수 있다. 이들 중, 상기 식 (1)로 표시되는 화합물은 버사트산, 2-에틸헥산산 또는 나프텐산의 염인 것이 바람직하다.

[0042] 란타노이드의 알콕사이드의 구체예로서는, 식 (2); $(R^2O)_3M$ 으로 표시되는 화합물(단, M은 란타노이드이며, R^2 는 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다.)을 들 수 있다. 상기 식 (2)에 있어서, R^2 로서는 1가의 쇠상 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다. R^2 는 바람직하게는 1가의 방향족 탄화수소기이다. 상기 식 (2) 중의 기 「 R^2O- 」의 구체예로서는, 예를 들어 2-에틸-헥실알콕시기, 올레일알콕시기, 스테아릴알콕시기, 페녹시기, 벤질알콕시기 등을 들 수 있다. 이들 중, 기 「 R^2O- 」은 2-에틸-헥실알콕시기, 또는 벤질알콕시기가 바람직하다. M의 설명 및 바람직한 예시에 대해서는 상기 식 (1)의 설명이 적용된다.

[0043] 란타노이드의 β-디케톤 착체의 구체예로서는, 아세틸아세톤 착체, 벤조일아세톤 착체, 프로피오니트릴아세톤 착체, 발레릴아세톤 착체, 에틸아세틸아세톤 착체 등을 들 수 있다. 이들 중, 아세틸아세톤 착체 또는 에틸아세틸아세톤 착체가 바람직하다.

[0044] 란타노이드의 인산염 또는 아인산염의 구체예로서는, 인산비스(2-에틸헥실), 인산비스(1-메틸헥틸), 인산비스(p-노닐페닐), 인산비스(폴리에틸렌글리콜-p-노닐페닐), 인산(1-메틸헥틸)(2-에틸헥실), 인산(2-에틸헥실)(p-노닐페닐), 2-에틸헥실포스폰산모노-2-에틸헥실, 2-에틸헥실포스폰산모노-p-노닐페닐, 비스(2-에틸헥실)포스핀산, 비스(1-메틸헥틸)포스핀산, 비스(p-노닐페닐)포스핀산, (1-메틸헥틸)(2-에틸헥실)포스핀산, (2-에틸헥실)(p-노닐페닐)포스핀산 등의 염을 들 수 있다. 이들 중 인산염 또는 아인산염으로서는, 인산비스(2-에틸헥실), 인산비스(1-메틸헥틸), 2-에틸헥실포스폰산모노-2-에틸헥실 또는 비스(2-에틸헥실)포스핀산의 염이 바람직하다.

[0045] 공정 Y에서 사용하는 란타노이드 화합물로서는, 이들 중 카르복실산염 또는 인산염인 것이 바람직하고, 카르복실산염인 것이 보다 바람직하다. 이들 중에서도, 네오디뮴의 인산염 또는 네오디뮴의 카르복실산염이 더욱 바람직하고, 네오디뮴의 버사트산염 또는 네오디뮴의 2-에틸헥산산염 등의 카르복실산염이 특히 바람직하다.

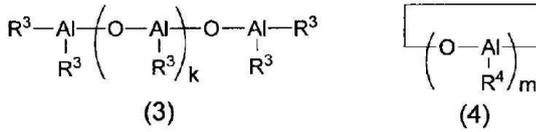
[0046] 란타노이드 화합물을 용체에 가용화시키기 위해서, 또는 장기간 안정적으로 저장하기 위해서, 란타노이드 화합물과 루이스 염기를 혼합하거나, 또는 란타노이드 화합물과 루이스 염기를 반응시켜서 반응 생성물로 하거나 하는 것도 바람직하다. 루이스 염기의 사용량은, 란타노이드 화합물이 갖는 란타노이드 1몰에 대하여 0 내지 30 몰로 하는 것이 바람직하고, 1 내지 10몰로 하는 것이 보다 바람직하다. 루이스 염기의 구체예로서는, 아세틸아세톤, 테트라히드로푸란, 피리딘, N,N-디메틸포름아미드, 티오펜, 디페닐에테르, 트리에틸아민, 유기 인 화합물, 1가 또는 2가의 알코올 등을 들 수 있다. 또한, 공정 Y에 있어서 란타노이드 화합물로서는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0047] 공정 Y에 있어서의 란타노이드 화합물의 사용 비율은, 공정 Y에서 사용하는 1,3-부타디엔 100g에 대하여 0.00001 내지 1.0밀리몰로 하는 것이 바람직하고, 0.0001 내지 0.5밀리몰로 하는 것이 보다 바람직하다. 란타노이드 화합물의 사용 비율을 0.00001밀리몰 이상으로 함으로써, 중합 활성을 충분히 높게 할 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 란타노이드 화합물의 사용 비율을 1.0밀리몰 이하로 함으로써, 촉매 농도가 너무 높아지는 것을 억제할 수 있어, 탈회 공정을 마련하지 않아도 되는 점에서 바람직하다.

[0048] 공정 Y에서 사용되는 란타노이드계 촉매는 란타노이드 화합물과 함께, 유기 알루미늄 화합물과 할로젠 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[0049] 유기 알루미늄 화합물로서는, 알루미늄옥산, 알킬알루미늄 화합물 및 수소화알루미늄 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 중, 알킬알루미늄 화합물 및 수소화알루미늄 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 화합물(이하 「알루미늄 화합물(L)」이라고 한다.)과, 알루미늄옥산을 조합하여 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0050] 본 공정에 있어서 사용되는 알루미늄옥산의 바람직한 구체예로서는, 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물 및 하기 식 (4)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 또한, 문헌(파인케미컬, 23, (9)5(1994)), 문헌(J.Am.Chem.Soc., 115, 4971(1993)), 및 문헌(J.Am.Chem.Soc., 117, 6465(1995))에 기재되어 있는 알루미늄옥산의 회합체를 사용해도 된다.



[0051]

[0052]

[0053]

[0054]

[0055]

[0056]

[0057]

[0058]

[0059]

(식 (3) 및 식 (4) 중, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이며, k 및 m은 각각 독립적으로 2 이상의 정수이다. 식 (3) 중의 복수의 R³은 서로 동일해도 되고 달라도 된다. m이 2 이상인 경우, 식 (4) 중의 복수의 R⁴는 서로 동일해도 되고 달라도 된다.)

상기 식 (3) 중의 R³ 및 상기 식 (4) 중의 R⁴로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 헥실기, 이소헥실기, 옥틸기, 이소옥틸기 등을 들 수 있다. 이들 중, 메틸기, 에틸기, 이소부틸기 또는 t-부틸기가 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다. k 및 m은 4 내지 100의 정수인 것이 바람직하다.

알루미늄옥산의 구체예로서는, 메틸알루미늄옥산(이하 「MAO」라고도 한다.), 에틸알루미늄옥산, n-프로필알루미늄옥산, n-부틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, t-부틸알루미늄옥산, 헥실알루미늄옥산, 이소헥실알루미늄옥산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, MAO가 바람직하다. 또한, 알루미늄옥산으로서는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

란타노이드계 촉매에 있어서 알루미늄옥산의 사용 비율은, 1,4 중합 반응에 있어서 사용되는 란타노이드 화합물 1몰에 대하여, 알루미늄옥산이 갖는 알루미늄(Al)의 양이 1 내지 500몰이 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 3 내지 250몰이 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하고, 5 내지 200몰이 되는 양으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 알루미늄옥산의 사용 비율을 상기 범위로 함으로써, 촉매 활성의 저하를 억제하고, 또한 촉매 잔사를 제거하는 공정을 마련하지 않고 마치는 점에서 적합하다.

알루미늄 화합물(L)의 구체예로서는, 상기 정지 공정의 설명에 있어서 예시한 알킬알루미늄 화합물 및 수소화알루미늄 화합물을 들 수 있다. 또한, 알루미늄 화합물(L)로서는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 중, 알루미늄 화합물(L)은 바람직하게는 수소화디이소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 및 수소화디에틸알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이다. 란타노이드계 촉매의 조제 시에 알루미늄 화합물(L)의 사용 비율은, 1,4 중합 반응에 있어서 사용되는 란타노이드 화합물 1몰에 대하여 알루미늄 화합물(L)의 합계의 사용량을 1 내지 700몰로 하는 것이 바람직하고, 3 내지 500몰로 하는 것이 보다 바람직하다.

란타노이드계 촉매의 일 성분으로서 사용되는 할로젠 화합물로서는, 염소 함유 화합물인 것이 바람직하고, 염화규소 화합물 및 염화탄화수소 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다. 사용되는 염화규소 화합물로서는, 트리메틸실릴클로라이드, 트리에틸실릴클로라이드, 디메틸실릴디클로라이드 등을 들 수 있다. 이들 중 염화규소 화합물로서는, 트리메틸실릴클로라이드를 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 염화탄화수소 화합물의 구체예로서는, 메틸클로라이드, 부틸클로라이드, 헥실클로라이드, 옥틸클로라이드, 클로로포름, 디클로로메탄, 벤질리덴클로라이드 등을 들 수 있다. 이들 중, 메틸클로라이드, 클로로포름 또는 디클로로메탄을 사용하는 것이 바람직하다.

란타노이드계 촉매의 조제 시에 할로젠 화합물의 사용 비율은, 란타노이드 화합물 1몰에 대하여 할로젠 화합물이 갖는 할로젠 원자의 몰비(할로젠 원자/란타노이드 화합물)가 0.5 내지 3인 것이 바람직하고, 1.0 내지 2.5인 것이 보다 바람직하고, 1.2 내지 1.8인 것이 더욱 바람직하다. 할로젠 원자/란타노이드 화합물의 몰비가 0.5 이상인 것에 의해 중합 촉매 활성을 충분히 높게 할 수 있어 바람직하다. 또한, 당해 몰비가 3 이하인 것에 의해, 할로젠 화합물이 촉매독이 되는 것을 피할 수 있는 점에서 바람직하다.

공정 Y에 있어서 1,4 중합 시의 반응 온도는 -30℃ 내지 200℃로 하는 것이 바람직하고, 0℃ 내지 150℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 중합 반응의 형식은 특별히 제한은 없고, 배치식 반응기를 사용하여 행해도 되고, 다단 연속식 반응기 등을 사용하여 연속식으로 행해도 된다. 1,3-부타디엔에 1,4 중합 반응을 중합 용매를 사용하여 행하는 경우에는, 용매 중의 모노머 농도를 5 내지 50질량%로 하는 것이 바람직하고, 7 내지 35질량%로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 1,4-폴리부타디엔을 제조하는 관점, 및 활성 말단을 갖는 1,4-폴리부타디엔을 실활시키지 않도록 하는 관점에서, 중합계 내에, 산소, 물 또는 탄산 가스 등과 같은 실활 작용이 있는 화합물이 혼입되지 않는 조치를 실시하는 것이 바람직하다.

- [0060] 상기 1,4 중합 반응에 의해, 활성 말단을 갖는 1,4-폴리부타디엔(이하 「1,4-폴리부타디엔(B)」이라고도 한다.)을 얻을 수 있다. 얻어지는 1,4-폴리부타디엔(B)의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)은 50,000 이상인 것이 바람직하고, 100,000 이상인 것이 보다 바람직하고, 150,000 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 1,4-폴리부타디엔(B)의 중량 평균 분자량(Mw)은 2,000,000 이하인 것이 바람직하고, 1,500,000 이하인 것이 보다 바람직하고, 1,000,000 이하인 것이 특히 바람직하다. 1,4-폴리부타디엔(B)의 중량 평균 분자량이 50,000 미만이면, 가교체의 내마모성이 저하되기 쉬운 경향이 있고, 2,000,000을 초과하면, 고무 조성물의 가공성이 저하되기 쉬운 경향이 있다.
- [0061] 1,4-폴리부타디엔(B)에 대해서, 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)는 제조 용이함의 관점에서 1.1 이상이 바람직하고, 2.0 이상이 보다 바람직하고, 2.1 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 1,4-폴리부타디엔(B)의 Mw/Mn은 4.0 이하가 바람직하고, 3.5 이하가 보다 바람직하다. 1,4-폴리부타디엔(B)의 Mw/Mn이 4.0 이하이면, 얻어지는 가교체의 파괴 특성 및 저발열성을 보다 양호하게 할 수 있는 점에서 적합하다.
- [0062] 1,4-폴리부타디엔(B)에 있어서의 시스-1,4 구조의 함유율은 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하고, 89% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 93% 이상인 것이 특히 바람직하다. 특히, 시스-1,4 구조의 함유율이 89% 이상이면, 폴리부타디엔 조성물을 사용하여 얻어지는 가교체의 내균열 성장성 및 내마모성을 보다 양호하게 할 수 있어 적합하다. 공정 Y에 의하면, 폴리부타디엔 조성물로서, 매트릭스 성분인 1,4-폴리부타디엔(B)과 1,2-신디오택틱폴리부타디엔의 혼합물이 얻어진다.
- [0063] 공정 Y에 의해 얻어지는 폴리부타디엔 조성물에 있어서, 1,2-폴리부타디엔(A)의 함유 비율은, 폴리부타디엔 조성물의 전량에 대하여 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 7질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 1,2-폴리부타디엔(A)의 함유 비율은, 폴리부타디엔 조성물의 전량에 대하여 30질량% 이하인 것이 바람직하고, 23질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 폴리부타디엔 조성물에 있어서, 1,2-폴리부타디엔(A)의 함유 비율이 5질량% 이상인 것에 의해, 고무 조성물의 가공성을 충분히 높게 할 수 있는 점에서 바람직하다. 또한, 1,2-폴리부타디엔(A)의 함유 비율이 30질량% 이하인 것에 의해, 고무 조성물을 사용하여 얻어지는 가교체의 내마모성을 충분히 높게 할 수 있는 점에서 적합하다.
- [0064] <공정 Z(변성 공정)>
- [0065] 상기 공정 Y에 있어서, 시스-1,4 중합 반응이 원하는 반응 전환율에 달한 후, 통상의 방법에 따라서 즉시 노화 방지제(예를 들어, 2,4-디-tert-부틸-p-크레졸, 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸 등)를 중합계에 첨가해도 되지만, 노화 방지제를 첨가하기 전에, 알콕시실란 화합물을 사용하여 1,4-폴리부타디엔(B)의 중합 말단을 변성시켜도 된다. 이러한 변성 반응에 의해, 1,4-폴리부타디엔(B)의 활성 말단과 알콕시실란 화합물이 반응하여, 중합 말단에 규소 함유기가 도입된 1,4-폴리부타디엔을 얻을 수 있다. 즉, 본 공정에 의하면, 말단 변성된 1,4-폴리부타디엔을 함유하는 폴리부타디엔 조성물을 제조할 수 있다.
- [0066] 변성 공정에 있어서 사용되는 알콕시실란 화합물(이하 「알콕시실란 화합물(S)」이라고도 한다.)은 적어도 1개의 알콕시실릴기를 갖고, 또한 1,4-폴리부타디엔(B)이 갖는 활성 말단과 반응할 수 있는 화합물인 것이 바람직하다. 이들 중, 알콕시실란 화합물(S)은 활성 말단과의 반응성이 높은 점에서, 에폭시기, 이소시아네이트기, 카르보닐기 및 시아노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 갖는 알콕시실란 화합물인 것이 바람직하다. 또한, 알콕시실란 화합물(S)은 부분 축합물이어도 되고, 알콕시실란 화합물과 부분 축합물의 혼합물이어도 된다.
- [0067] 알콕시실란 화합물(S)의 구체예로서는, 에폭시기를 함유하는 알콕시실란 화합물로서, 예를 들어 2-글리시독시에틸트리메톡시실란, 2-글리시독시에틸트리메톡시실란, (2-글리시독시에틸)메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, (3-글리시독시프로필)메틸디메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸(메틸)디메톡시실란 등을;
- [0068] 이소시아네이트기를 함유하는 알콕시실란 화합물로서, 예를 들어 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리아이소프로폭시실란 등을;
- [0069] 카르보닐기를 함유하는 알콕시실란 화합물로서, 예를 들어 3-(메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메트)아크릴로일

옥시프로필트라이소프로폭시실란 등을;

- [0070] 시아노기를 함유하는 알콕시실란 화합물로서, 예를 들어 3-시아노프로필트리에톡시실란, 3-시아노프로필트리에톡시실란, 3-시아노프로필메틸디에톡시실란, 3-시아노프로필트라이소프로폭시실란 등을 각각 들 수 있다. 또한, 알콕시실란 화합물(S)로서는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 「(메트)아크릴로」는, 「아크릴로」 및 「메타크릴로」를 포함하는 의미이다.
- [0071] 상기 변성 반응 시에 알콕시실란 화합물(S)의 사용 비율은, 상기 공정 Y에 있어서 사용되는 란타노이드 화합물 1몰에 대하여 0.01몰 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.1몰 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 0.01몰 미만으로 하면, 변성 반응의 진행이 충분하지 않아, 충전제의 분산성이 충분히 개량되지 않을 우려가 있다. 또한, 알콕시실란 화합물(S)의 사용 비율은, 상기 공정 Y에 있어서 사용되는 란타노이드 화합물 1몰에 대하여 200몰 이하로 하는 것이 바람직하고, 150몰 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 200몰을 초과하여 사용해도 변성 반응은 포화되고 있어, 사용한 분의 비용이 불필요하게 들어버린다. 알콕시실란 화합물(S)의 첨가 방법은 특별히 제한되지 않고, 일괄하여 첨가하는 방법, 분할하여 첨가하는 방법, 또는 연속적으로 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 변성 반응은 용액 중에서 행하는 것이 바람직하다. 용액으로서, 상기 공정 Y에 의해 얻어진 미반응 모노머를 포함하는 용액을 그대로 사용할 수 있다. 이 경우, 제조 공정의 간략화를 도모할 수 있는 점에서 적합하다. 또한, 변성 반응의 형식은 특별히 제한은 없고, 배치식 반응기를 사용하여 행해도 되고, 다만 연속식 반응기나 인라인 믹서 등의 장치를 사용하여 연속식으로 행해도 된다. 상기 변성 반응은, 중합 반응 종료 후에 임의로 행하여지는 탈용매 처리, 수 처리, 열 처리, 중합체 단리에 필요한 여러 조작 등의 전에 행하는 것이 바람직하다.
- [0073] 상기 변성 반응의 온도는 1,4-폴리부타디엔의 중합 온도와 동일하게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 20 내지 100℃로 하는 것이 바람직하고, 40 내지 90℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 온도가 너무 낮으면 중합체의 점도가 상승하는 경향이 있고, 온도가 너무 높으면 중합 활성 말단이 실활되기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다. 변성 반응에 있어서의 반응 시간은 5분 내지 5시간으로 하는 것이 바람직하고, 15분 내지 1시간으로 하는 것이 보다 바람직하다. 본 개시의 제조 방법에 있어서 변성 반응을 행하지 않는 경우에는, 공정 Y에 의한 1,4 중합 종료 후에, 또한 변성 반응을 행하는 경우에는 변성 반응 후에, 소망에 따라 공지된 노화 방지제나 반응 정지제를 탈용 공정에 있어서 첨가할 수 있다.
- [0074] 공정 Z에 의해 1,4-폴리부타디엔(B)의 말단 변성을 행한 경우, 변성 반응 후의 탈용 공정에 있어서, 활성 말단에 도입된 알콕시실란 화합물(S)의 잔기와 축합 반응하고, 또한 소비되는 화합물(이하 「축합 촉매」라고도 한다.)을 더 첨가해도 된다. 축합 촉매의 구체예로서는, 주기율표의 4A족, 2B족, 3B족, 4B족 및 5B족에 포함되는 원소 중 적어도 하나의 원소를 함유하는 축합 촉매를 첨가하는 것이 바람직하다. 축합 촉매를 첨가함으로써, 알콕시실란 화합물(S)의 잔기의 축합 반응을 더욱 효과적으로 촉진시킬 수 있어, 가공성, 저온 특성 및 내마모성이 우수한 1,4-폴리부타디엔을 얻는 것이 가능하게 된다.
- [0075] 축합 촉매로서는, 티타늄, 주석, 지르코늄, 비스무트 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 것임이 바람직하다. 이들의 구체예로서는, 티타늄 함유의 축합 촉매로서, 예를 들어 테트라메톡시티타늄, 테트라에톡시티타늄, 테트라*i*-프로폭시티타늄, 테트라*tert*-부톡시티타늄, 티타늄트리부톡시스테아레이트, 티타늄트리프로폭시에틸아세토아세테이트 등을; 주석 함유의 축합 촉매로서, 예를 들어 비스(*n*-옥타노에이트)주석, 비스(2-에틸헥사노에이트)주석, 비스(라우레이트)주석 등을; 지르코늄 함유의 축합 촉매로서, 예를 들어 테트라에톡시지르코늄, 테트라*n*-프로폭시지르코늄, 테트라*tert*-부톡시지르코늄 등을; 비스무트 함유의 축합 촉매로서, 예를 들어 트리스(2-에틸헥사노에이트)비스무트, 트리스(라우레이트)비스무트 등을; 알루미늄 함유의 축합 촉매로서, 예를 들어, 트리에톡시알루미늄, 트리*n*-프로폭시알루미늄, 트리*i*-프로폭시알루미늄, 알루미늄디부톡시에틸아세토아세테이트 등을 각각 들 수 있다.
- [0076] 상기에서 얻어진 용액으로부터 용매를 제거하고, 폴리부타디엔을 단리함으로써, 본 개시의 폴리부타디엔 조성물을 얻을 수 있다. 폴리부타디엔을 단리하기 위해서는, 예를 들어 스팀 스트리핑 등의 공지된 탈용매 방법 및 열처리 등의 건조 조작에 의해 행할 수 있다.
- [0077] 상기 제조 방법에 의해 얻어진 폴리부타디엔 조성물은 매트릭스 성분으로서의 1,4-폴리부타디엔에, 용점이 60 내지 150℃인 1,2-신디오택틱폴리부타디엔이, 1,4-폴리부타디엔과 1,2-폴리부타디엔의 합계량에 대하여 5 내지 30질량% 함유된 조성물인 것이 바람직하다. 이 경우, 내균열 성장성이 보다 우수한 가황 고무를 얻기 위한 재

료로서 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 폴리부타디엔 조성물 중에 포함되는 1,4-폴리부타디엔이 상기 공정 Z에 의해 말단 변성되어 있는 경우, 말단에 알콕시실란 화합물(S)의 잔기가 도입된 1,4-폴리부타디엔과, 1,2-신디오택틱폴리부타디엔을 함유하는 폴리부타디엔 조성물을 얻을 수 있다. 이 경우, 당해 폴리부타디엔 조성물은 내균열 성장성이 우수함과 함께, 또한 저연비 성능이 우수한 가황 고무를 얻기 위한 재료로서 적합하다.

[0078] 폴리부타디엔 조성물에 있어서, 시스-1,4 결합의 함유율은 55% 이상인 것이 바람직하고, 65% 이상인 것이 보다 바람직하고, 75% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 시스-1,4 결합의 함유율이 55% 이상이면, 얻어지는 가교체의 내균열 성장성 및 내마모성을 보다 양호하게 할 수 있어 적합하다. 또한, 폴리부타디엔 조성물에 있어서의 시스-1,4 결합의 함유율은 95% 이하인 것이 바람직하고, 92% 이하인 것이 보다 바람직하고, 90% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0079] 폴리부타디엔 조성물에 있어서, 1,2 결합의 함유율은 40% 이하인 것이 바람직하고, 30% 이하인 것이 보다 바람직하고, 25% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리부타디엔 조성물에 있어서의 1,2 결합의 함유율은 5% 이상인 것이 바람직하고, 8% 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0080] 폴리부타디엔 조성물의 무니 점도(ML1+4, 100℃)는 10 이상인 것이 바람직하고, 20 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 폴리부타디엔 조성물의 무니 점도(ML1+4, 100℃)는 150 이하인 것이 바람직하고, 100 이하인 것이 보다 바람직하다. 무니 점도(ML1+4, 100℃)가 10 이상인 것에 의해, 파괴 특성을 비롯한 고무 물성을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 무니 점도(ML1+4, 100℃)가 150 이하인 것에 의해 작업성을 양호하게 할 수 있음과 함께, 각종 배합제와 함께 균일한 혼련을 행할 수 있는 점에서 적합하다. 또한, 본 명세서에 있어서 무니 점도(ML1+4, 100℃)는 JIS K6300-1:2013에 따라서 측정된 값이다.

[0081] 얻어지는 폴리부타디엔 조성물에 있어서의 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)는 제조 용이함의 관점에서, 1.1 이상이 바람직하고, 2.0 이상이 보다 바람직하고, 2.1 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리부타디엔 조성물의 Mw/Mn은 4.0 이하가 바람직하고, 3.5 이하가 보다 바람직하다. 폴리부타디엔 조성물의 Mw/Mn이 4.0 이하인 것에 의해, 얻어지는 가교체의 파괴 특성을 보다 양호하게 할 수 있는 점에서 적합하다.

[0082] <고무 조성물>

[0083] 상기 고무 조성물은, 상기 제조 방법에 의해 얻어진 폴리부타디엔 조성물을 함유함과 함께, 필요에 따라 다른 성분을 함유한다. 이하에, 다른 성분에 대하여 설명한다.

[0084] 본 발명의 고무 조성물에는 무기 필러가 배합되어 있어도 된다. 무기 필러로서는, 실리카, 카본 블랙 등을 들 수 있다. 실리카로서는, 습식 실리카(합수 규산), 건식 실리카(무수 규산), 콜로이드 실리카, 침강 실리카, 규산칼슘, 규산알루미늄 등을 들 수 있다. 바람직하게는 습식 실리카이다.

[0085] 카본 블랙로서는, GPF, FEF, HAF, ISAF, SAF 등을 들 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 고무 조성물에는 무기 필러로서 실리카나 카본 블랙 이외에, 클레이, 탄산칼슘 등의 각종 보강성 충전제가 배합되어 있어도 된다. 고무 조성물 중에 있어서의 무기 필러의 함유 비율은, 고무 조성물에 포함되는 고무 성분의 전체량 100질량부에 대하여 바람직하게는 25 내지 130질량부, 보다 바람직하게는 30 내지 110질량부이다.

[0086] 고무 조성물에는 통상 가교제가 함유된다. 가교제로서는, 황, 할로겐화황, 유기 과산화물, 퀴논디옥시미, 유기 다가 아민 화합물, 메틸올기를 갖는 알킬페놀 수지 등을 들 수 있고, 통상 황이 사용된다. 황의 배합량은, 고무 조성물에 포함되는 고무 성분의 합계량 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 5질량부, 보다 바람직하게는 0.5 내지 3질량부이다.

[0087] 고무 조성물에는, 폴리부타디엔과는 상이한 다른 고무 성분이 배합되어 있어도 된다. 이러한 다른 고무 성분의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 스티렌이소프렌 공중합체 고무, 부타디엔이소프렌 공중합체 고무 등을 들 수 있다. 그 다른 고무 성분의 배합량은, 그 다른 고무 성분의 배합에 의한 저연비 성능 등의 개선 효과를 충분히 얻는 관점에서, 고무 조성물에 포함되는 중합체 성분의 합계량 100질량부에 대하여 바람직하게는 5질량부 이상이며, 보다 바람직하게는 10질량부 이상이다. 또한, 그 다른 고무 성분의 배합량은, 폴리부타디엔 조성물의 배합에 의해 내균열 성장성이 충분히 개선된 가교체를 얻는 관점에서, 고무 조성물에 포함되는 중합체 성분의 합계량 100질량부에 대하여 바람직하게는 60질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 50질량부 이하이다.

[0088] 고무 조성물에는, 상기한 성분 이외에 예를 들어 노화 방지제, 아연화, 스테아르산, 연화제, 가황 촉진제, 실란 커플링제, 상용화제, 가황 보조제, 프로세스 오일, 가공 보조제, 스코치 방지제 등, 고무 조성물에 있어서 일반

적으로 사용되는 각종 첨가제를 배합시킬 수 있다. 이들의 배합 비율은 본 개시의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 각종 성분에 따라서 적절히 선택할 수 있다.

- [0089] <가교제>
- [0090] 본 개시의 고무 조성물은 중합체 성분 및 무기 필러 외에, 필요에 따라 배합되는 성분을 개방식 혼련기(예를 들어, 롤), 밀폐식 혼련기(예를 들어, 뱅버리 믹서) 등의 혼련기를 사용하여 혼련되고, 성형 가공 후에 가교(가황)됨으로써, 가교체로서 각종 고무 제품에 적용 가능하다. 구체적으로는, 예를 들어 타이어 트레드, 언더 트레드, 카커스, 사이드 월, 비드부 등의 타이어 용도; 패킹, 가스킷, 웨더스트립, O-링 등의 시일재; 자동차, 선박, 항공기, 철도 등의 각종 차량용의 내외장 표피재; 건축 재료; 산업 기계용이나 설비용 등의 방진 고무류; 다이어프램, 롤, 라디에이터 호스, 에어 호스 등의 각종 호스 및 호스 커버류; 동력 전달용 벨트 등의 벨트류; 라이닝; 더스트 부츠; 의료용 기기 재료; 방현재; 전선용 절연 재료; 기타의 공업품 등의 용도에 적용할 수 있다.
- [0091] 상기 폴리부타디엔 조성물에 의하면, 내균열 성장성이 우수하고, 또한 저연비 성능 및 강성이 우수한 가교체를 제조할 수 있다. 따라서, 상기 폴리부타디엔 조성물은 특히 타이어의 트레드 및 사이드 월용의 재료로서 적합하게 사용할 수 있다. 타이어의 제조는 통상의 방법에 따라서 행할 수 있다. 예를 들어, 고무 성분 및 필요에 따라서 배합되는 성분을 함유하는 고무 조성물을 혼련기로 혼합하고, 시트상으로 한 것을, 통상의 방법에 따라서 소정 위치에 배치하여 가황 성형함으로써 트레드 고무 또는 사이드 월 고무로서 형성되어, 공기 주입 타이어가 얻어진다.
- [0092] **실시예**
- [0093] 이하, 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 개시는 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예, 비교예 중의 「부」 및 「%」는, 특별히 언급이 없는 한 질량 기준이다. 중합체의 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타내었다.
- [0094] [무니 점도]: JIS K6300-1:2013에 따라서, L 로터를 사용하여, 예열 1분, 로터 작동 시간 4분, 온도 100℃의 조건에서 측정하였다.
- [0095] [분자량 분포]: 겔 투과 크로마토그래프(상품명; VISCOTEK GPCmax, Malvern사제)를 사용하고, 검지기로써 시차 굴절계를 사용하여 이하의 조건에서 측정하고, 표준 폴리스티렌 환산값으로서 산출하였다.
- [0096] 칼럼; 상품명 「GMHHR-H」(도소사제) 2개, 칼럼 온도; 38℃
- [0097] 이동상; 테트라히드로푸란, 유속; 1.0ml/분
- [0098] 샘플 농도; 10mg/20ml
- [0099] [시스-1,4 결합 함량 및 1,2-비닐 결합 함량]: 적외 분광 광도계(상품명; FT/IR-4100 시리즈, Jasco사제)를 사용하여, ZnSe 프리즘을 사용하여 파수 1000 내지 600cm⁻¹을 측정하였다.
- [0100] [1,2-폴리부타디엔 함유율]: 이하의 계산식 (1) 내지 (4)에 따라서, 1,2-신디오택틱폴리부타디엔의 함유율 α 를 계산하였다. 또한, 계산식 (1) 내지 (4) 중의 약칭은 이하의 의미이다.
- [0101] Q1: 1,3-부타디엔(신디오택틱-1,2 중합용) 투입량
- [0102] Q2: 1,2-폴리부타디엔 생성량
- [0103] Q3: 1,2 중합에 있어서의 미반응 1,3-부타디엔량
- [0104] Q4: 1,3-부타디엔(시스-1,4 중합용) 투입량
- [0105] Q5: 1,4-폴리부타디엔 생성량
- [0106] $Q2=Q1 \times (\text{신디오택틱-1,2 중합의 반응 전화율}) \dots(1)$
- [0107] $Q3=Q1-Q2 \dots(2)$
- [0108] $Q5=(Q3+Q4) \times (\text{시스-1,4 중합의 반응 전화율}) \dots(3)$
- [0109] 함유율 $\alpha=(Q2 \div (Q2+Q5)) \times 100 \dots(4)$

[0110] 1. 폴리부타디엔 고무의 제조 및 평가

[0111] [실시예 1]

[0112] 시클로헥산 1.5kg, 1,3-부타디엔 50g을 질소 치환된 3L 오토클레이브에 투입하였다. 이것과는 별도로, 염화코발트를 0.02밀리몰 함유하는 디클로라이드 용액, 디페닐시클로헥실포스핀을 0.04밀리몰 함유하는 디클로라이드 용액, 및 0.6밀리몰의 메틸알루미늄옥산(MAO)을 함유하는 톨루엔 용액을 혼합하고, 30℃에서 60분간 반응시킴으로써 촉매 조성물 A를 조제하였다. 이 촉매 조성물 A를 상기 오토클레이브에 투입하고, 30℃에서 1시간 반응(신디오택틱-1,2 중합)시켜서 중합체 용액을 얻었다. 또한, 투입한 1,3-부타디엔의 반응 전화율은 약 75%였다. 그 후, 중합 반응을 정지시키기 위해서, 수소화디소부틸알루미늄을 0.2밀리몰 함유하는 톨루엔 용액을 상기 오토클레이브에 투입하고, 15분간 교반하였다.

[0113] 계속해서, 얻어진 중합체 용액에 1,3-부타디엔 250g을 투입하였다. 또한 별도로, 0.037밀리몰의 버사트산네오디뮴(Nd(ver)₃)을 함유하는 시클로헥산 용액, 1.2밀리몰의 MAO를 함유하는 톨루엔 용액, 2.86밀리몰의 수소화디소부틸알루미늄을 함유하는 톨루엔 용액, 및 0.045밀리몰의 트리메틸실릴클로라이드(Me₃SiCl)를 함유하는 톨루엔 용액과, 1,3-부타디엔 4.5밀리몰을 30℃에서 60분간 반응시킴으로써 촉매 조성물 B를 조제하였다. 이 촉매 조성물 B를 상기 오토클레이브에 투입하고, 70℃에서 1시간 반응(시스-1,4 중합)시켜서 중합체 용액을 얻었다. 또한, 투입한 1,3-부타디엔의 반응 전화율은 거의 100%였다.

[0114] 이어서, 상기 반응에 의해 얻어진 폴리부타디엔 고무의 각종 물성값을 측정하기 위해서, 상기 중합체 용액으로부터 200g의 중합체 용액을 발취하고, 발취한 중합체 용액에 2,4-디-tert-부틸-p-크레졸 1.5g을 포함하는 톨루엔 용액을 첨가하고, 중합 반응을 정지시켰다. 그 후, 스팀 스트리핑에 의해 탈용매하고, 110℃의 물로 건조시켰다. 얻어진 건조물을 폴리부타디엔 고무 P로 하였다. 폴리부타디엔 고무 P의 각종 물성값을 측정할 바, 1,2-폴리부타디엔 함유율이 11%, 1,2-폴리부타디엔 용점이 137℃, 1,2-폴리부타디엔 중량 평균 분자량(Mw)이 140,000, 무니 점도(ML1+4, 100℃)가 57, 분자량 분포(Mw/Mn)가 3.14, 시스-1,4 결합의 함유율이 87.6%, 1,2-비닐 결합의 함유율이 11.1%였다.

[0115] [실시예 2 및 비교예 1]

[0116] 실시예 1에 있어서 1,2 중합의 중합 처방을 하기 표 1과 같이 하고, 시스-1,4 중합의 중합 처방을 하기 표 2에 기재된 바와 같이 한 점 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조작을 행하여, 폴리부타디엔 고무 Q, R을 각각 얻었다. 또한, 얻어진 폴리부타디엔 고무 Q, R의 각 물성값의 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 표 3 중, 비교예 2에는 시판품의 폴리부타디엔 고무(상품명 「BR01」, JSR사제)의 측정 결과를 나타내고 있다.

표 1

	시클로헥산 [kg]	1,3-부타디엔 [kg]	촉매 조성물 A						반응 정지제	
			코발트 화합물		포스핀 화합물		알루미늄옥산		종류	배합량 [mmol]
			종류	배합량 [mmol]	종류	배합량 [mmol]	종류	배합량 [mmol]		
실시예 1	1.5	0.05	CoCl ₂	0.02	PCH	0.04	MAO	0.60	AlBuH	0.2
실시예 2	1.5	0.05	CoCl ₂	0.02	PCH	0.04	MAO	0.64	AlBuH	0.2
비교예 1	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
비교예 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0117]

표 2

	추가 1,3-부타디엔 [kg]	촉매 조성물 B								
		란타노이드 화합물		알루미늄옥산		알루미늄 화합물(L)		할로젠 화합물		1,3-부타디엔
		종류	배합량 [mmol]	종류	배합량 [mmol]	종류	배합량 [mmol]	종류	배합량 [mmol]	배합량 [mmol]
실시예 1	0.25	NdVer	0.037	MAO	1.20	AlBuH	2.86	MeSiCl	0.045	4.5
실시예 2	0.25	NdVer	0.037	MAO	1.20	AlBuH	2.86	MeSiCl	0.045	4.5
비교예 1	0.3	NdVer	0.043	MAO	1.37	-	3.09	MeSiCl	0.051	5.1
비교예 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0118]

- [0119] 표 1 및 표 2 중의 약칭은 이하의 의미이다.
- [0120] CoCL2: 염화코발트
- [0121] PCH: 디페닐시클로헥실포스핀
- [0122] AlBuH: 수소화다이소부틸알루미늄
- [0123] NdVer: 버사트산네오디움
- [0124] MeSiCl: 트리메틸실릴클로라이드

표 3

	명칭	1,2- 폴리부타디엔 함유량[%]	1,2- 폴리부타디엔 용점[℃]	1,2- 폴리부타디엔 Mw	무니 점도 ML1+4,100℃	Mw/Mn	시스- 1,4 결합 [%]	1,2- 비닐 결합 [%]	
[0125]	실시예 1	P	11	137	140000	57	3.14	87.6	11.1
	실시예 2	Q	17	137	140000	58	3.43	83.2	16.7
	비교예 1	R	—	—	—	50	2.31	99.1	0.2
	비교예 2	BR01	—	—	—	40	—	97.7	1.6

- [0126] [실시예 3]
- [0127] 1,4-폴리부타디엔의 변성체를 함유하는 폴리부타디엔 고무(이하 「변성 폴리부타디엔 고무」라고 기재한다.)를 얻기 위해서, 실시예 1의 나머지 중합체 용액에 다음 처리를 행하였다. 온도 70℃로 유지한 중합체 용액에, 1.62밀리몰의 3-글리시딜옥시프로필(디메톡시)메틸실란(이하 「GOPDMS」라고 기재한다.)을 함유하는 톨루엔 용액을 첨가하고, 30분간 반응시켜서 반응 용액을 얻었다. 그 후, 이 반응 용액에, 2,4-디-tert-부틸-p-크레졸 1.5g을 포함하는 톨루엔 용액을 첨가하여, 변성 중합체 용액을 얻었다(수량: 1.6kg). 계속해서 이 변성 중합체 용액에, 수산화나트륨에 의해 pH10으로 조정된 수용액 5L을 첨가하고, 110℃에서 1시간, 탈용매와 함께 축합 반응을 행하였다. 그 후, 110℃의 롤로 건조시키고, 얻어진 건조물을 변성 폴리부타디엔 고무 S로 하였다. 변성 폴리부타디엔 고무 S의 무니 점도의 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다.
- [0128] [실시예 4 및 비교예 3]
- [0129] 실시예 3에 있어서, 실시예 1의 중합체 용액을 사용하는 대신에 실시예 2, 비교예 1의 중합체 용액을 각각 사용한 점, 및 GOPDMS의 사용량을 하기 표 4와 같이 변경한 점 이외에는 실시예 3과 마찬가지로의 조작을 행하여, 변성 폴리부타디엔 고무 T, U를 각각 얻었다. 얻어진 변성 폴리부타디엔 고무 T, U의 무니 점도의 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 또한, 표 4 중, 비교예 4에서는 시판품의 폴리부타디엔 고무(상품명 「BR01」, JSR사제)를 사용하였다.

표 4

	명칭	변성 반응제		무니 점도 ML1+4,100℃	
		알콕시실란 화합물			
		종류	배합량 [mmol]		
[0130]	실시예 3	S	GOPDMS	1.62	63
	실시예 4	T	GOPDMS	1.62	66
	비교예 3	U	GOPDMS	1.85	65
	비교예 4	BR01	—	—	45

- [0131] 2. 카본 블랙 배합 고무 조성물의 조제 및 평가
- [0132] [실시예 5]

- [0133] 실시예 3의 변성 폴리부타디엔 고무 S를 60%, 천연 고무를 40% 포함하는 고무 성분 100부에 대하여 카본 블랙 (상품명 「다이아 블랙 N339」, 미쓰비시 케미컬사제) 60부, T-DAE 프로세스 오일 10부, 스테아르산 2부, 노화 방지제로서 N-페닐-N'-(1,3-디메틸부틸)-p-페닐렌디아민(상품명 「노크락 6C」, 오우찌 신포 가가꾸 고교사제) 1부, 산화아연 3부, 가황 촉진제로서 CZ(상품명 「노크셀러 CZ-G」, 오우찌 신포 가가꾸 고교사제) 1부, 및 황 1.2부를 배합하고, 플라스토밀을 사용하여 혼련함으로써 카본 블랙 배합 고무 조성물을 얻었다. 그 후, 이 카본 블랙 배합 고무 조성물을 160℃, 12분의 조건에서 가황함으로써 카본 블랙 배합 가황 고무를 얻었다. 얻어진 카본 블랙 배합 가황 고무의 여러 특성의 평가를 이하에 나타내는 평가 방법 (1) 내지 (3)에 의해 행하였다. 배합 처방 및 평가 결과를 하기 표 5에 나타내었다.
- [0134] (1) 내균열 성장성
- [0135] 얻어진 고무 조성물을 캘린더 가공에 의해 시트상으로 성형한 후, 가황 프레스기를 사용하여 160℃에서 소정 시간 가황 처리함으로써, 두께가 2mm인 가교 고무를 포함하는 시트를 제작하였다. 얻어진 시트에 대하여 펀칭 가공을 실시함으로써, ASTM D638에 기재된 IV형의 덤벨을 포함하는 시험편을 제작하였다. 이때, 덤벨의 길이 방향이 시트의 열리(列理) 방향이 되도록 시트에 대하여 펀칭 가공을 실시함과 함께, 덤벨에 있어서의 길이 방향의 중앙 위치에 반열리(反列理) 방향으로 신장되는 균열을 형성하였다.
- [0136] 얻어진 시험편에 대해서, 신장률이 100%, 측정 온도가 23℃, 회전수가 300cpm인 조건으로 정신장 피로 시험을 행하고, 시험편이 파단될 때까지의 사이클수를 측정하였다. 비교예 6을 100으로 한 지수로 나타내고, 수치가 클수록 내균열 성장성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0137] (2) 강성(M300)
- [0138] 가황 고무를 측정용 시료로 하고, JIS K6251:2010에 준거하여 인장 시험을 행하였다. 시험 샘플로서 덤벨상 3호형을 사용하여, 300% 신장 시의 인장 응력(M300)을 실온에서 측정하였다. 비교예 2를 100으로 한 지수로 나타내고, 수치가 클수록 강성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0139] (3) 저연비성(50℃tan δ)
- [0140] 가황 고무를 측정용 시료로 하고, ARES-RDA(TA Instruments사제)를 사용하여, 전단 변형 1.0%, 각속도 100라디안 매초, 50℃의 조건에서 측정하였다. 비교예 2를 100으로 한 지수로 나타내고, 수치가 클수록 에너지 손실이 작고, 저히스테리시스 손실 특성이 양호한 것을 나타낸다.
- [0141] [실시예 6, 비교예 5 내지 8]
- [0142] 배합 처방을 하기 표 5에 나타내는 처방으로 변경한 점 이외에는 실시예 5와 마찬가지로 하여 혼련을 행함으로써, 카본 블랙 배합 고무 조성물을 얻었다. 또한, 얻어진 카본 블랙 배합 고무 조성물을 사용하여 실시예 5와 마찬가지로 하여 카본 블랙 배합 가황 고무를 제조하고, 물성 평가를 행하였다. 그들의 결과를 하기 표 5에 나타냈다. 또한, 하기 표 5 중, 폴리부타디엔의 약칭은 이하의 의미이다.
- [0143] S: 실시예 3의 변성 폴리부타디엔 고무 S
- [0144] T: 실시예 4의 변성 폴리부타디엔 고무 T
- [0145] U: 비교예 3의 변성 폴리부타디엔 고무 U
- [0146] BR01: 상품명 「BR01」, JSR사제 부타디엔 고무
- [0147] RB840: 상품명 「RB840」, JSR사제 1,2-폴리부타디엔
- [0148] VCR412: 상품명 「VCR412」, 우베 고산사제 비닐·시스-폴리부타디엔(1,2-폴리부타디엔 함량 12.0질량%)

표 5

		실시예 5	실시예 6	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
배합 처방		배합량 (질량부)					
폴리부타디엔	S	60	-	-	-	-	-
	T	-	60	-	-	-	-
	U	-	-	60	-	54	-
	BR01	-	-	-	60	-	-
	RB840	-	-	-	-	6	-
	VCR412	-	-	-	-	-	60
천연 고무	40	40	40	40	40	40	
카본 블랙	60	60	60	60	60	60	
프로세스 오일	10	10	10	10	10	10	
스테아르산	2	2	2	2	2	2	
노화 방지제	1	1	1	1	1	1	
산화아연	3	3	3	3	3	3	
가황 촉진제	1	1	1	1	1	1	
황	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
평가							
내균열 성장성		330	278	62	100	77	71
M300		130	130	107	100	126	147
저연비성		124	121	120	100	124	91

[0149]

[0150]

표 5에 나타난 바와 같이, 실시예 5, 6의 카본 블랙 배합 가황 고무는 강성, 저연비성 및 내균열 성장성에 있어서, 비교예 5, 6의 가황 고무에 비하여 양호한 평가 결과가 얻어졌다. 또한, 비교예 7과 비교하면, 실시예 5, 6의 카본 블랙 배합 가황 고무는 내균열 성장성이 우수하고, 비교예 8과 비교하면, 저연비성 및 내균열 성장성이 우수하였다. 특히 내균열 성장성에 대해서는, 실시예 5에서는 비교예 5의 약 5.3배, 비교예 6의 3.3배, 비교예 7의 약 4.3배, 비교예 8의 약 4.6배이며, 실시예 6에서는 비교예 5의 약 4.4배, 비교예 6의 약 2.7배, 비교예 7의 약 3.6배, 비교예 8의 약 3.9배로, 크게 개선되었다.

[0151]

이상에 의해, 본 개시의 폴리부타디엔 고무 조성물의 제조 방법에 의하면, 내균열 성장성이 우수함과 함께, 저연비성 및 내균열 성장성이 우수한 가황 고무를 얻을 수 있음이 명확해졌다.