(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08L 13/02

(45) 공고일자 1999년06월01일
(11) 등록번호 10-0190734
(24) 등록일자 1999년01월21일

(21) 출원번호 10-1992-0702011
(22) 출원일자 1992년08월21일
번역문제출일자 1992년08월21일
(65) 공개번호 특1992-0703715
(43) 공개일자 1992년12월18일

(30) 우선권주장 481,390 1990년02월22일 미국(US)
(73) 특허권자 더 굿이어 타이어 앤드 러버 캄파니 스위셔 케드린 엠
미국 오하이오주 44316- 1 애크론 이스트 마켓트 스트리트 1144
(72) 발명자 데인켄튼파커
미합중국오하이오44646매실론노쓰웨스트노르위치애비뉴945
제임스랄프퍼돈,쥬니어
미합중국오하이오44224스토우엠글우드드라이브3167
(74) 대리인 김영, 김창세, 장성구

심사관 : 주영식

# (54) 수소화된라텍스의오존분해방법

## 요약

본 발명은 오존을, 오존이 가교결합된 탄성중합체성 중합체 및 잔류 하이드라진과 반응하여 감소된 수준의 잔류 하이드라진을 함유하는 가용성(필수적으로 비가교결합된) 탄성중합체성 중합체를 생성하는데 충분한 양으로 및 조건하에, 잔류 하이드라진을 함유하는 가교결합된 탄성중합체성 중합체의 에멀젼에 첨가함을 포함하여, 잔류 하이드라진을 함유하는 가교결합된 탄성중합체성 중합체의 상기 에멀젼을 처리하여 감소된 잔류 하이드라진 농도를 갖는 가용성 탄성중합체성 중합체의 라텍스를 수득하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 또한 본래의 라텍스내에 존재할 수 있는 착색체(color body), 예를들면 벤조퀴논을 제거시킴으로써 라텍스의 색상도 향상시킨다.

## 명세서

[발명의 명칭]

수소화된 라텍스의 오존 분해 방법

[발명의 상세한 설명]

(발명의 배경)

몇몇 경우에, 고무를 수소화시켜 그의 산화분해 및 열분해에 대한 내성을 향상시키는 것이 바람직하다. 예를들면, 때때로 높은 작업온도에 노출되는 적용분야에 사용되는 니트릴 고무는 수소화시키는 것이 유익하다. 중합체의 수소화 반응은 통상 고반응성 화합물 또는 이종 촉매를 사용하는 용액 기술(solution technique)에 의해 행하여 왔다. 그러나 유감스럽게도, 이러한 기술은 취급 및 적용이 어렵다. 그러나, 이러한 난점들은 로우슨 지. 와이드만(Lawson G. Wideman)의 미합중국 특허 제4,452,950호에 기술되어 있는 바와 같이 라텍스 형태의 고무를 수소화시킴으로써 극복된다.

상기 와이드만의 특허에 개시된 방법은

(a) 라텍스 형태의 불포화 중합체를, (1) 산소, 공기 및 하이드로퍼옥사이드로 이루어진 그룹중에서 선택된 산화제, (2) 하이드라진 및 그의 수화물로 이루어진 그룹중에서 선택된 환원제 및 (3) 금속이온 개시제와 혼합하고,

(b) 생성된 혼합물을 0℃ 내지 반응 혼합물의 환류온도 사이의 온도로 가열함을 포함하여, 불포화 중합체의 탄소-탄소 이중결합을 수소화시킴을 포함한다. 물론, 상기 와이드만의 방법에 의해 라텍스 형태의 탄성중합체성 중합체를 수소화시키는 것과 관련된 많은 잇점이 있다. 그러나, 와이드만에 의해 개시된 방법이 상업적으로 생존하기 위해서는 극복되어야만 할 난점이 있다. 예를들면, 와이드만의 방법에 의해 고도의 포화도가 달성될 때, 전형적으로는 개개 라텍스 입자내에서 중합체의 가교결합이 일어난다. 이것은 환원공정 도중에 일어나는 탄성중합체성 중합체의 가교결합에 기인한다. 이러한 가교결합은 보통 바람직하지 못하며, 일반적으로는 탄성중합체성 중합체가 가교결합되지 않는 것이 바람직하다.

직면하게 되는 또다른 문제는 수소화된 탄성중합체성 중합체의 에멀젼중에 잔류 하이드라진이 존재한다는 사실이다. 라텍스중에 잔류 하이드라진이 고수준으로 존재하는 것은 상업적으로 용인되지 않는다. 실제로, 라텍스중의 잔류 하이드라진의 수준이 약 10ppm(parts per million)을 초과하는 것은 매우 바람직하지 못하다.

대부분의 경우에, 라텍스중의 잔류 하이드라진의 농도는 약 4ppm 미만이 바람직하다.

(발명의 개요)

본 발명의 방법을 실행함으로써, 와이드만의 기술에 의해 라텍스 형태로 환원시킨 탄성중합체성 중합체를 처리하여 겔을 제거하는 동시에 라텍스중에 존재하는 잔류 하이드라진의 농도를 감소시킬 수 있다. 이러한 절차는 환원된 라텍스를 라텍스중의 겔화된(가교결합된)중합체 및 잔류 하이드라진의 수준을 감소시키는 이중기능(dual function)을 제공하는 오존으로 처리함을 포함한다. 본 절차는 또한 환원된 라텍스내에 존재할 수 있는 착색체(color body), 예를들면 벤조퀴논을 제거함으로써 라텍스의 색상을 향상시킨다.

보다 구체적으로, 본 발명은 오존을, 오존이 가교결합된 탄성중합체성 중합체 및 잔류 하이드라진과 반응하여 감소된 수준의 잔류 하이드라진을 함유하는 가용성(필수적으로 비가교결합된) 탄성중합체성 중합체를 생성하는데 충분한 양으로 및 조건하에, 잔류 하이드라진을 함유하는 가교결합된 탄성중합체성 중합체의 에멀젼에 첨가함을 포함하여, 잔류 하이드라진을 함유하는 가교결합된 탄성중합체성 중합체의 상기 에멀젼을 처리하여 감소된 수준의 잔류 하이드라진을 함유하는 가용성(비가교결합된) 탄성중합체성 중합체의 라텍스를 수득하는 방법을 개시한다.

본 발명은 또한 탄성중합체성 중합체의 에멀젼을 에멀젼중의 잔류 하이드라진의 농도를 감소시키는데 충분한 양으로 및 조건하에 오존으로 처리함을 포함하여, 상기 탄성중합체성 중합체의 에멀젼내의 잔류 하이드라진 농도를 감소시키는 방법도 개시한다.

(발명의 상세한 설명)

본 발명의 방법에 따라 처리하는 에멀젼은 통상 그 교시 내용이 본원에 참고로 인용된 와이드만의 미합중국 특허 제4,452,950호의 방법에 의해 제조한다. 와이드만의 기술은 본질적으로 불포화 탄성중합체성 중합체 라텍스를 (1) 산소, 공기 및 하이드로퍼옥사이드로 이루어진 그룹중에서 선택된 산화제, (2) 하이드라진 및 하이드라진의 수화물로 이루어진 그룹중에서 선택된 환원제 및 (3) 금속 이온 활성제와 혼합시킴을 포함하여, 라텍스 형태의 불포화 탄성중합체성 중합체내의 탄소-탄소 이중 결합을 수소화시키는 방법이다. 이러한 수소화 반응은 실제로 약 0℃ 내지 약 300℃ 범위내의 온도에서 수행할 수 있다.

일반적으로는, 약 20℃ 내지 약 150℃ 범위내의 온도, 가장 바람직하게는 100℃ 미만의 온도에서 수소화 반응을 행하여 선택적 수소화시켜 바람직하지 못한 부반응을 억제하는 것이 바람직하다.

이러한 수소화 반응은 전형적으로 대기압 내지 300㎏/㎠ 범위의 압력에서 수행한다.

와이드만의 수소화 공정의 수행시에는 전형적으로 산소가 사용될 것이다. 그러나, 공기, 또는 과산화수소, 큐밀 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드, p-메탄 하이드로퍼옥사이드 등과 같은 기타 산화제가 사용될 수도 있다. 금속이온 활성화제로서는 하이드라진과 반응하는 이온 또는 염을 갖는 각종 금속이 사용될 수 있다. 하이드라진과 반응하며, 따라서 와이드만의 수소화 기술에 금속 이온 활성화제로서 유용한 금속의 대표적인 예는 안티몬, 아르센, 비스무트, 세륨, 크롬, 코발트, 구리, 금, 철, 납, 망간, 수은, 몰리브덴, 니켈, 오스뮴, 팔라듐, 백금, 세륨, 은, 텔루륨, 주석 및 바나듐이다. 철 및 구리가 바람직한 금속 이온 활성화제이며, 그중 철이 가장 바람직하다.

또한, 하이드로퀴논, 카테콜, 퀴논, o-페닐렌디아민 및 세륨과 같은 각종 시약이 과산화수소 또는 산소와 하이드라진 사이의 반응을 촉매화시킬 것이라는 사실도 널리 공지되어 있다. 이러한 반응이 종 및 림(Zhong and Lim)의 문헌[The copper-Catalyzed Redox Reaction Between Aqueous Hydrogen Peroxide and Hydrazine. 1. New Experimental Results and Observations, Journal of the American Chemical Society, Vol. 111, No. 22, pages 8398-8404(1989) at page 8401]에 기술되어 있다. 상기 종 및 림의 교시에 따르면, 하이드로퀴논을 사용하여 산소와 와이드만의 방법에 따라 환원된 고무의 수성 에멀젼중의 잔류 하이드라진과의 반응을 촉매화시킬 수 있다. 이러한 기술을 이용함으로써, 라텍스내의 잔류 하이드라진의 수준을 약 1 내지 2%의 전형적인 수준 내지는 약 50ppm 내지 약 100ppm 범위내의 수준으로 감소시킬 수 있다. 이러한 기술은 산소 및 소량의 촉매, 예를들면 하이드로퀴논, 카테콜, 퀴논 또는 o-페닐렌 디아민을 잔류 하이드라진을 함유하는 라텍스중에서 간단히 혼합시킴으로써 달성할 수 있다. 이러한 공정은 경우에 따라 촉매농도, 온도 및 산소 압력을 증가시킴으로써 촉진시킬 수 있다.

전형적으로는, 약 0.001phr 내지 약 1phr(고무 100부당의 중량부)의 촉매가 사용될 것이다. 대부분의 경우, 사용된 촉매의 양은 약 0.05phr 내지 약 0.25phr 범위내일 것이다. 유감스럽게도, 본 공정은 통상 잔류 하이드라진의 수준을 목적하는 극히 낮은 수준까지 감소시키지 못할 것이기 때문에 상기한 문제점에 대한 절대적인 해답은 아니다. 그러나, 보통은 상기와 같은 미완성 기술을 라텍스중의 잔류 하이드라진의 수준을 감소시키기 위한 중간 방법으로서 사용하는 것이 바람직하다. 달리 말해, 보통은 라텍스를 초기에 산소 또는 과산화수소 및 촉매로 처리하여 라텍스중의 잔류 하이드라진의 수준을 약 50 내지 100ppm 으로 감소시킨 다음, 이어서 라텍스를 본 발명에 따라 오존으로 처리하는 것이 바람직하다.

실제로, 특정 유형의 수소화된 라텍스를 본 발명의 방법에 의해 처리할 수 있다. 예를들면, 라텍스는 폴리부타디엔 고무, 폴리이소프렌, 니트릴 고무, 카복실화 니트릴 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌-부타디엔 고무 등일 수 있다.

이러한 수소화된 고무는 전형적으로 약 90% 내지 약 99%의 포화도를 가질 것이다. 수소화된 고무는 약 95% 내지 약 98%의 포화도를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명을 실시하는 경우, 오존을 목적하는 결과를 얻는데 충분한 시간동안 라텍스와 간단히 혼합한다. 이러한 혼합은 라텍스를 통하여 오존을 버블링(bubbling)시킴으로써 달성할 수 있다. 또한, 라텍스를 오존-함유 대기하에 급속히 교반하여 행할 수도 있다. 오존-함유 대기를 가압하에 두는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 실시에 있어서, 처리할 라텍스를 통하여 오존을 골고루 혼합하기 위한 다른 기술을 이용할 수도 있다. 이러한 처리 공정 수행시의 온도는 중요하지 않다. 실제로는, 라텍스의 빙점과 그의 비점 사이의 특정 온도가 사용될 수 있다.

그러나, 실용상의 이유 때문에, 라텍스는 통상 약 0℃ 내지 약 60℃ 범위내의 온도에서 오존으로 처리한다. 가장 바람직하게는, 약 15℃ 내지 약 30℃ 범위내의 온도를 사용한다. 더 높은 온도는 비록 더 빠른 반응 속도를 얻을 수는 있지만 라텍스중의 오존의 용해도를 감소시킬 수 있다. 오존 처리 공정은 원하지 않는 수준의 가교결합을 제거하는데 충분하고 잔류 하이드라진의 농도를 허용가능한 수준까지 감소시키는데 충분한 시간동안 수행한다. 사용되는 처리시간은 전형적으로는 약 15분 내지 약 6시간의 범위내이다.

라텍스를 오존으로 처리하는 경우에 사용되는 기간은 전형적으로는 약 30분 내지 약 2시간 범위내이다.

수소화공정 도중에 발생할 수 있는 겔화 반응은 본질적으로 에멀젼중에서의 탄성중합체성 중합체의 가교결합에 기인한다. 가교결합된 탄성중합체성 중합체의 에멀젼을 오존으로 처리함으로써 오존 분해 반응을 야기시킨다. 이러한 오존분해 반응에 있어서, 가교결합된 고무내에 남아 있는 이중결합이 형성된 오존화물(ozonide)로 공격당한다. 저온 반응 조건하에 형성된 오존화물을 매우 불안정하며, 라텍스내의 물과의 가수분해에 의해 파괴된다. 그 결과로 가교결합된 탄성중합체성 중합체가 일반적으로는 알데하이드 그룹으로 말단화된 저분자량의 고무 단편(segment)으로 분열된다. 연속된 오존분해 반응은 초기의 알데하이드 그룹을 카복실산 그룹으로 계속 산화시킬 것이다. 고무 단편상의 말단 알데하이드 그룹은 또한 에탄올중의 나트륨 보로하이드라이드와 같은 시약을 경우에 따라서는 약 -20℃ 내지 약 0℃ 범위내의 온도에서 첨가함으로써 알콜로 환원시킬 수도 있다. 특정한 경우에는, 생성된 중합체는 필수적으로 비가교결합되며, 고무를 위한 전형적인 용매중에 가용성이다. 이러한 가용성(soluble) 중합체의 용액은 325 메쉬 체를 통과할 것이다.

라텍스를 오존으로 처리한 후, 상기 라텍스를 통상의 방식으로 사용할 수 있다. 또한, 라텍스를 응집시켜 건조 고무(dry rubber)를 회수할 수도 있다. 염-산(salt-acid) 응집절차와 같은 표준응집 기술을 사용할 수도 있다. 그러나, 추가의 카복실레이트-말단화된 비누형 중합체 단편의 생성에 기인한 오존화와 함께 라텍스 용해도가 향상된다는 것을 알아야만 한다. 이러한 특징은 때로는 바람직할지 모르지만 추가의 응집제의 사용을 필요로 할 것이며, 이때 응집재의 양은 생성된 카복실레이트의 수준에 따를 것이다.

이제부터 본 발명을 하기 실시예들에서 더욱 상세히 기술할 것이다. 이들 실시예는 단지 예시 목적일 뿐이지 본 발명의 범주 또는 본 발명을 실시할 수 있는 방식을 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다. 별도의 언급이 없는한, 모든 부 및 %는 중량에 의한다.

(실시예 1)

와이드만의 방법을 이용하여 니트릴 고무 라텍스를 96.2%의 포화도로 수소화시켰다. 라텍스를 산소 및 소량의 하이드로퀴논으로 처리하여 잔류 하이드라진을 58.5ppm 수준으로 감소시켰다. 이어서, 대략 150㎖의 생성된 라텍스를 자기 교반기와 함께 비이커내에 위치시킨 다음, 과량의 오존(오존/공기 혼합물로서)으로 처리하였다. 15분 간격으로 샘플을 채취하여 20㎖ 바이알(Vial)내에 단단히 밀봉시켰다. 또한, 또다른 150㎖의 라텍스 샘플을 대조물로서 질소로 처리하였다.

질소로 처리된 라텍스의 샘플도 또한 15분 간격으로 채취하였다.

채취된 샘플들을 잔류 하이드라진에 대해 분석하였다. 이러한 실험의 결과가 하기 표 I에 나타나 있다.

[표 1]

| | 잔류 하이드라진(ppm) | |
|---|---|---|
| 처리 시간 | 오 존 | 질 소 |
| 0분 | 58.5 | 58.5 |
| 15분 | 28.5 | 47.3 |
| 30분 | 8.2 | 45.5 |
| 45분 | 5.8 | 35.6 |
| 60분 | 2.9 | 31.7 |

상기 표 I로부터 알 수 있는 바와 같이, 오존으로 처리하면 라텍스중의 잔류 하이드라진의 수준을 3ppm 미만으로 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 공정은 라텍스중의 잔류 하이드라진의 수준을 극히 낮은 수준까지 감소시키기 위한 현존하는 수단이다. 질소를 공기/오존 혼합물과 동일한 유량으로 사용하여 행한 대조실험도 또한 라텍스중의 잔류 하이드라진의 수준을 감소시킨다. 그러나, 질소로 60분간 처리한 후, 잔류 하드라진의 수준은 단지 31.7ppm으로 감소되었다. 데이타의 편대수(semi-log) 도표를 만든 결과, 그것은 잔류 하이드라진 수준의 감소 비율이 오존 및 질소 둘 모두에 대해 필수적으로 1차(first order)임을 나타내었다.

(실시예 2)

니트릴 고무 라텍스를 실시예 1에 기술된 바와 같이 와이드만의 절차에 따라 수소화시켰다. 라텍스의 3㎖ 샘플을 메탄올/염화나트륨 포화 용액중에서 응집시켰다. 이어서, 0.3g의 메탄올-습윤된 흡취 중합체(methanol-wet, blotted polymer)를 트리클로로메탄 15㎖ 및 아세토니트릴 1㎖를 함유하는 용액중에 용해시켰다. 고도로 팽윤된 불용성 겔이 생성되었다. 불용성 겔의 분자량이 필수적으로 무한하기는 하지만, 소량의 중합체가 트리클로로메탄 및 아세토니트릴의 혼합물과 같은 적합한 용매중에 용해될 것이다. 이러한 미처리된 부분 가용성 분획은 135,000의 수평균분자량, 543,000의 중량비 분자량 및 3.249의 고유점도를 갖는 것으로 측정되었다.

수소화된 라텍스의 150㎖ 샘플을 자기 교반봉과 함께 400㎖들이 비이커에 넣고 실온에서 6시간에 걸쳐 과량의 공기/오존 혼합물로 처리하였다. 대략 2.5시간동안 오존 처리한 후, 라텍스의 일부가 트리클로로

메탄/아세토니트릴 용매중에서 응집되었으며 전혀 겔을 나타내지 않았다. 따라서, 본 발명의 오존 처리 공정은 와이드만의 수소화 공정의 결과로서 형성된 겔을 제거하는데 효과적인 수단이다. 대략 2.5시간동안 오존 처리한 후에 회수된 중합체는 16,000의 수평균 분자량, 37,000의 중량비 분자량 및 0.225의 고유점도를 갖는 것으로 측정되었다.

이들 실시예는 본 발명의 기술을 이용하여 라텍스로부터 겔 및 잔류 하이드라진을 제거할 수 있음을 보여준다. 또한, 본 발명의 기술을 사용하면 벤조퀴논과 같은 착색체도 제거되어 라텍스의 색상도 향상된다. 본 발명의 방법을 이용하여 제조한 고무는 말단 카복실 그룹을 함유하기 때문에, 그들을 카복실화된 고무의 경화시에 통상 사용되는 경화제, 예를들면 산화아연 또는 산화 마그네슘을 사용하여 경화시킬 수 있다. 또한, 고무가 매우 높은 수준의 포화도를 갖기 때문에, 경화 제형에서 디큐밀 퍼옥사이드, 2,5-비스(t-부틸퍼옥시)-2,5-디메틸헥산 또는 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산-3과 같은 퍼옥사이드 가교결합제를 사용하는 것도 바람직할 수 있다.

지금까지 본 발명을 예시할 목적으로 특정의 대표적인 실시태양 및 그 상세를 나타내었지만, 본 기술분야의 전문가들은 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서도 각종 변화 및 변형을 행할 수 있음을 알 수 있을 것이다.

## *(57) 청구의 범위*

### 청구항 1

오존이 가교결합된 탄성중합체성 중합체 및 잔류 하이드라진과 반응하여 감소된 수준의 잔류 하이드라진을 함유하는 가용성 탄성중합체성 중합체의 라텍스를 생성시키기 위해 약 0℃ 내지 약 60℃의 온도에서 약 15분 내지 약 6시간동안 잔류 하이드라진을 함유하는 가교결합된 탄성중합체성 중합체의 에멀젼을 오존과 접촉시킴을 포함하는,

감소된 잔류 하이드라진 농도를 갖는 가용성 탄성중합체성 중합체의 라텍스를 수득하기 위하여 잔류 하이드라진을 함유하는 가교결합된 탄성중합체성 중합체의 에멀젼을 처리하는 방법.

### 청구항 2

탄성중합체성 중합체의 에멀젼을, 상기 에멀젼내의 잔류 하이드라진의 농도를 감소시키기 위해 약 0℃ 내지 약 60℃의 온도에서 약 15분 내지 약 6시간동안 오존과 접촉시킴을 포함하는, 상기 에멀젼내의 잔류 하이드라진의 농도를 감소시키는 방법.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 중합체가 니트릴 고무인 방법.

### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 중합체가 니트릴 고무인 방법.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 방법을 약 15℃ 내지 약 30℃ 범위내의 온도에서 수행하는 방법.

### 청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 방법을 약 15℃ 내지 약 30℃ 범위내의 온도에서 수행하는 방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 중합체가 약 94% 내지 약 99%의 포화도를 갖는 방법.

### 청구항 8

제 2 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 중합체가 약 94% 내지 약 99%의 포화도를 갖는 방법.

### 청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 에멀젼내의 잔류 하이드라진의 수준을 약 3ppm 미만으로 감소시키는 방법.

### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 중합체가 약 95% 내지 약 98%의 포화도를 갖는 방법.

**청구항 11**

제 2 항에 있어서,

상기 탄성중합체성 중합체가 약 95% 내지 약 98%의 포화도를 갖는 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 정의된 방법에 의해 제조된 가용성 탄성중합체성 중합체의 라텍스.