

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0075671 (43) 공개일자 2017년07월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 36/04 (2006.01) C08F 4/54 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)		(71) 출원인 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(52) CPC특허분류 C08F 36/04 (2013.01) C08F 4/545 (2013.01)		(72) 발명자 최수영 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내 유석준 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내 (뒷면에 계속)
(21) 출원번호 10-2016-0178245 (22) 출원일자 2016년12월23일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 특허법인태평양
(30) 우선권주장 1020150184806 2015년12월23일 대한민국(KR)		
전체 청구항 수 : 총 19 항		
(54) 발명의 명칭 공액디엔계 중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 공액디엔계 중합체		

(57) 요약

본 발명은 제조시간이 단축되고, 구조 비율이 조절된 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있는 공액디엔계 중합체의 제조방법, 이로부터 제조된 공액디엔계 중합체, 상기 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 9/00 (2013.01)

(72) 발명자

박성호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김수화

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

조우진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

촉매 조성물의 존재 하 공액디엔계 단량체를 중합하는 단계를 포함하고,

상기 촉매 조성물이

a) 희토류 금속 화합물과 제1 알킬화제를 1차 혼합하여 촉매 혼합물을 제조하는 단계; 및

b) 상기 1차 촉매 혼합물에 제2 알킬화제와 할로젠 화합물을 투입하고 2차 혼합하는 단계를 통하여 제조된 것이고,

상기 제1 알킬화제와 제2 알킬화제는 1:1 내지 19:1의 중량비를 가지는 양으로 사용되며,

상기 2차 혼합은 1차 혼합 대비 상대적으로 낮은 온도 조건하에서 수행하는것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 알킬화제와 제2 알킬화제는 3:2 내지 9:1의 중량비를 가지는 양으로 사용되는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 단계 a)의 1차 혼합은 0℃ 내지 50℃의 온도 조건에서 수행하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 단계 a)의 1차 혼합은 0℃ 내지 30℃의 온도 조건에서 수행하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 단계 b)의 2차 혼합은 -10℃ 내지 25℃의 온도 조건에서 수행하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 희토류 금속 화합물은 네오디뮴, 란탄 및 가돌리늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속을 포함하는 화합물인 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

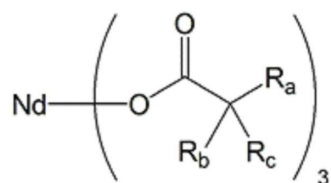
상기 희토류 금속 화합물은 희토류 금속을 포함하는 카르복실산염, 유기인산염, 인산염, 유기 포스폰산염, 포스폰산염, 유기 포스핀산염, 카르바산염, 디티오카르바산염, 크산토젠산염, β -디케토네이트, 알콕시드, 알릴옥시드, 할로겐화물, 의사 할로겐화물, 옥시할라이드 및 1 이상의 희토류 금속-탄소 결합을 포함하는 유기 희토류 금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 희토류 금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_a 내지 R_c 는 서로 독립적으로 수소 원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_a 는 탄소수 6 내지 12의 알킬기이고,

R_b 및 R_c 는 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 알킬기인 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 희토류 금속 화합물은 $Nd(2\text{-에틸헥사노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디에틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디프로필 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디부틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디헥실 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디옥틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-프로필 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-부틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-헥실 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-프로필-2-부틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-프로필-2-헥실 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-프로필-2-이소프로필 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-부틸-2-헥실 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-헥실-2-옥틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-t-부틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디에틸 옥타노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디프로필 옥타노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디부틸 옥타노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디헥실 옥타노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-프로필 옥타노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-헥실 옥타노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디에틸 노나노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디프로필 노나노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디부틸 노나노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디헥실 노나노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-프로필 노나노에이트})_3$ 및 $Nd(2\text{-에틸-2-헥실 노나노에이트})_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 제1 알킬화제 및 제2 알킬화제는 서로 독립적으로 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물 및 유기 리튬 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 할로겐 화합물은 알루미늄할로겐 화합물; 보론, 실리콘, 주석 또는 티타늄으로 치환된 무기할로겐 화합물; 및 유기할로겐 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것은 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 제1 알킬화제 및 제2 알킬화제의 총 함량은 희토류 금속 화합물 1 몰에 대하여 5 몰 내지 200 몰인 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 할로겐 화합물은 희토류 금속 화합물 1 몰에 대하여 1 몰 내지 20 몰의 양으로 사용하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 단계 a)의 1차 혼합 시 공액디엔계 단량체 및 반응 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 사용하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 17

청구항 15에 있어서,

상기 반응용매는 선형, 분지형 또는 환형의 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 18

청구항 1의 제조방법으로부터 제조된 공액디엔계 중합체.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 공액디엔계 중합체는 시스 결합, 트랜스 결합 및 비닐 결합 비율이 61.3:1:0.25 내지 21.1:1:0.1인 것인 공액디엔계 중합체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제조시간이 단축되고, 구조 비율이 조절된 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있는 공액디엔계 중합체의 제조방법, 이로부터 제조된 공액디엔계 중합체, 상기 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 주행저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 웨트 스키드 저항으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.

[0004] 상기의 공액디엔계 중합체는 일반적으로 촉매 조성물을 제조한 후 상기 촉매 조성물의 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합반응시킴으로서 제조하고 있다. 이때, 촉매 조성물에는 촉매 활성화를 위하여 알킬화제를 포함하고 있으며, 이는 촉매 활성종을 만드는데 기여하여 공액디엔계 중합체의 구조에 영향을 미친다. 또한, 상기 알킬화제는 중합반응 시 무니점도 조절 역할도 함께 수행하고 있다. 이에, 목표하는 무니점도 조절을 위한 추가 투입 이후에 공액디엔계 중합체를 제조하기까지 오랜 시간이 소요되고 있으며, 제조시간이 길어짐에 따라 공정효율이 저하되는 문제가 있다.

[0005] 따라서, 공정 효율이 우수하면서도 목적하는 물성을 갖는 공액디엔계 중합체를 용이하게 제조할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) JP 2002-030107 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로부터 제조된 공액디엔계 중합체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것이다.

[0011] 아울러, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고무 조성물로부터 제조된 고무 성형품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 촉매 조성물의 존재 하 공액디엔계 단량체를 중합하는 단계를 포함하고, 상기 촉매 조성물이 a) 희토류 금속 화합물과 제1 알킬화제를 1차 혼합하여 촉매 혼합물을 제조하는

단계; 및 b) 상기 1차 촉매 혼합물에 제2 알킬화제와 할로젠 화합물을 투입하고 2차 혼합하는 단계를 통하여 제조된 것이고, 상기 제1 알킬화제와 제2 알킬화제는 1:1 내지 19:1의 중량비를 가지는 양으로 사용되며, 상기 2차 혼합은 1차 혼합 대비 상대적으로 낮은 온도 조건하에서 수행되는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로부터 제조된 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[0017] 아울러, 본 발명은 상기의 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[0019] 더 나아가, 본 발명은 상기 고무 조성물로부터 제조된 고무 성형품을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 제조방법은 촉매 조성물의 제조 시 알킬화제를 분할투입하여 제조함으로써 공정에 필요한 시간을 단축할 수 있고, 구조적인 부분에서 시스, 트랜스 및 비닐 결합량이 특정비율로 조절된 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기의 공액디엔계 중합체를 포함함으로써 인장강도와 주행저항성이 우수할 수 있고, 따라서 상기 고무 조성물로부터 제조된 고무 성형품은 연비특성과 내마모성이 우수할 수 있다.

[0023] 따라서, 본 발명에 따른 공액디엔계 중합체의 제조방법 및 이로부터 제조된 공액디엔계 중합체는 이를 필요로 하는 산업, 예컨대 타이어 산업 등에 용이하게 적용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0028] 본 발명은 시스 결합, 트랜스 결합 및 비닐 결합 비율이 조절된 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있는 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 촉매 조성물의 존재 하 공액디엔계 단량체를 중합하는 단계를 포함하고, 상기 촉매 조성물이 a) 희토류 금속 화합물과 제1 알킬화제를 1차 혼합하여 촉매 혼합물을 제조하는 단계; 및 b) 상기 1차 촉매 혼합물에 제2 알킬화제와 할로젠 화합물을 투입하고 2차 혼합하는 단계를 통하여 제조된 것이고, 상기 제1 알킬화제와 제2 알킬화제는 1:1 내지 19:1의 중량비를 가지는 양으로 사용되며, 상기 2차 혼합은 1차 혼합 대비 상대적으로 낮은 온도 조건하에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체의 제조방법은 희토류 금속 화합물, 알킬화제 및 할로젠 화합물을 포함하는 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합함으로써 제조된 것일 수 있으며, 상기 촉매 조성물은 희토류 금속 화합물, 알킬화제 및 할로젠 화합물을 혼합하여 제조하는 것일 수 있다.

[0032] 구체적으로는, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물은 하기의 단계에 의하여 제조하는 것일 수 있다:

[0033] 단계 a: 희토류 금속 화합물과 제1 알킬화제를 1차 혼합하여 촉매 혼합물을 제조하는 단계; 및

[0034] 단계 b: 상기 촉매 혼합물에 제2 알킬화제 및 할로젠 화합물을 투입하고 2차 혼합하는 단계.

[0036] 본 발명에서 상기 제1 알킬화제 및 제2 알킬화제에서 '제1' 및 '제2'는 투입 시점을 구분하기 위한 것이거나, 투입 시점을 구분하면서 서로 다른 물질임을 나타내는 것일 수 있다. 예컨대, 상기 제1 알킬화제 및 제2 알킬화제는 서로 동일한 물질이나 투입 시점이 다른 것일 수 있으며, 또는 서로 상이한 물질이면서 투입 시점이 다른 것일 수도 있다.

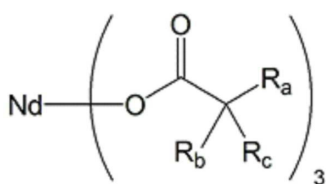
[0038] 상기 단계 a는 희토류 금속 화합물과 제1 알킬화제를 1차 혼합하여 촉매 혼합물을 제조하는 단계로, 예컨대 반응기에 희토류 금속 화합물 및 제1 알킬화제를 순차적으로 투입하고 1차 혼합함으로써 수행할 수 있다.

[0039] 상기 희토류 금속 화합물은 란탄, 네오디뮴, 세륨, 가돌리늄 또는 프라세오디뮴 등과 같은 원자번호 57 내지 71의 희토류 금속 중 어느 하나 이상을 포함하는 화합물인 것일 수 있으며, 구체적으로는 네오디뮴, 란탄 및 가돌리늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속을 포함하는 화합물인 것일 수 있다.

[0040] 또한, 상기 희토류 금속 화합물은 상기의 희토류 금속 함유 카르복실산염, 유기인산염, 인산염, 유기 포스폰산염, 포스폰산염, 유기 포스핀산염, 카르바미드, 디티오카르바미드, 크산토젠산염, β-디케토네이트, 알콕시드, 알릴옥시드, 할로겐화물, 의사 할로겐화물, 옥시할라이드 및 1 이상의 희토류 금속-탄소 결합을 포함하는 유기 희토류 금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0041] 구체적으로는, 상기 희토류 금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 네오디뮴 화합물인 것일 수 있다.

[0042] [화학식 1]



[0043]

[0044] 상기 화학식 1에서,

[0045] R_a 내지 R_c 는 서로 독립적으로 수소 원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

[0046] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R_a 는 탄소수 6 내지 12의 알킬기이고, R_b 및 R_c 는 서로 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 알킬기인 것일 수 있다.

[0047] 보다 구체적으로, 상기 희토류 금속 화합물은 Nd(네오데카노에이트)₃, Nd(2-에틸헥사노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디옥틸 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-이소프로필 데카노에이트)₃, Nd(2-부틸-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-헥실-2-옥틸 데카노에이트)₃, Nd(2-t-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 옥타노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 옥타노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-헥실 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 노나노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 노나노에이트)₃ 및 Nd(2-에틸-2-헥실 노나노에이트)₃로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0048] 이와 같이, 상기 화학식 1의 네오디뮴 화합물은 α 위치에 탄소수 2 이상의 다양한 길이의 알킬기를 치환기로 포함하는 카르복실레이트 리간드를 포함함으로써, 네오디뮴 중심 금속 주위에 입체적인 변화를 유도하여 화합물 간의 엉킴 현상을 차단할 수 있으며, 그 결과 올리고머화를 억제할 수 있다. 또한, 상기 네오디뮴 화합물은 중합 용매에 대한 용해도가 높고, 촉매 활성종으로의 전환에 어려움이 있는 중심 부분에 위치하는 네오디뮴 비율

이 감소되어 촉매 활성종으로의 전환율이 높을 수 있다.

- [0049] 또한, 상기 희토류 금속 화합물의 용해도는 상온(25℃)에서 비극성 용매 6 g 당 약 4 g 이상일 수 있다. 본 발명에 있어서, 네오디뮴 화합물의 용해도는 탁한 현상 없이 맑게 용해되는 정도를 의미하는 것일 수 있다.
- [0051] 상기 제1 알킬화제는 후술하는 제2 알킬화제와 동일한 것이거나, 상이한 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 조성물 제조에 사용된 알킬화제는 히드로카르빌기를 다른 금속으로 전달할 수 있는 유기금속 화합물로서 조촉매의 역할을 하는 것일 수 있다. 여기에서, 상기 알킬화제는 제1 알킬화제 및 제2 알킬화제를 포함하여 모든 알킬화제를 나타내는 것일 수 있다.
- [0052] 상기 제1 알킬화제는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물, 또는 유기 리튬 화합물 등과 같이, 비극성 용매에 가용성이며, 금속-탄소 결합을 함유하는 유기금속 화합물일 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 유기 알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리스클로헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 알킬알루미늄; 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 디-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 디페닐알루미늄 하이드라이드, 디-p-톨릴알루미늄 하이드라이드, 디벤질알루미늄 하이드라이드, 페닐에틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐이소프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐이소부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴에틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 벤질에틸알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질이소프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 벤질이소부틸알루미늄 하이드라이드 또는 벤질-n-옥틸알루미늄 수소 등의 디히드로카르빌알루미늄 하이드라이드; 에틸알루미늄 디하이드라이드, n-프로필알루미늄 디하이드라이드, 이소프로필알루미늄 디하이드라이드, n-부틸알루미늄 디하이드라이드, 이소부틸알루미늄 디하이드라이드, 또는 n-옥틸알루미늄 디하이드라이드 등과 같은 히드로카르빌알루미늄 디하이드라이드 등을 들 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 유기 마그네슘 화합물로는 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘, 또는 디벤질마그네슘과 같은 알킬마그네슘 화합물 등을 들 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 유기 리튬 화합물로는 n-부틸리튬 등과 같은 알킬리튬 화합물 등을 들 수 있다.
- [0056] 상기 제1 알킬화제로는 상기한 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물, 및 유기 리튬 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로 중합반응시 분자량 조절제로서의 역할을 할 수 있는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH)가 사용될 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 제1 알킬화제는 후술하는 2차 혼합시에 사용되는 제2 알킬화제와 1:1 내지 19:1의 중량비를 가지는 양으로 사용되는 것일 수 있다. 구체적으로는, 상기 제1 알킬화제와 제2 알킬화제는 3:2 내지 9:1의 중량비를 가지는 양으로 사용되는 것일 수 있다.
- [0059] 한편, 촉매 조성물 제조에 사용되는 알킬화제의 총 함량은 희토류 금속 화합물 1 몰에 대하여 5 내지 200 몰의 비율일 수 있고, 구체적으로는 5 내지 100 몰의 비율일 수 있다. 이때, 상기 알킬화제의 총 함량은 제1 알킬화제 및 제2 알킬화제의 합계량을 나타내는 것이다.
- [0061] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 단계 a의 1차 혼합 시 공액디엔계 단량체 및 반응 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 사용하는 것일 수 있다.
- [0062] 이때, 상기 1차 혼합 시 공액디엔계 단량체를 더 사용하는 경우, 촉매 조성물을 구성하는 성분(희토류 금속 화합물 및 제1 알킬화제)과 혼합되어 예비혼합(premixing)형 촉매 또는 예비 중합(preforming)형 촉매를 형성할 수 있으며, 이에 촉매 조성물의 활성을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 이를 이용하여 제조된 공액디엔계 중합체를

안정화 시킬 수 있다.

- [0063] 여기에서, 상기 공액디엔계 단량체는 후술하는 공액디엔계 중합체 제조단계에서 사용되는 공액디엔계 단량체와 동일한 것일 수 있으며, 예컨대 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0064] 상기 공액디엔계 단량체는 후술하는 단계 2에서 사용되는 공액디엔계 단량체 총 사용량 범위 내에서 일부의 양으로 사용되는 것일 수 있으며, 구체적으로는 상기 희토류 금속 화합물 1 몰에 대하여 1 몰 내지 100 몰비, 보다 구체적으로는 5 몰 내지 50 몰비, 보다 더 구체적으로는 10 몰 내지 40 몰비로 사용되는 것일 수 있다.
- [0065] 상기 반응용매는 촉매 조성물을 구성하는 성분과 반응성이 없는 비극성 용매인 것일 수 있으며, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 이소펜탄, 이소헥산, 이소옥탄, 2,2-디메틸부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 또는 메틸시클로헥산 등과 같은 선형, 분지형 또는 환형의 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소; 석유 에테르(petroleum ether) 또는 석유 주정제(petroleum spirits), 또는 케로센(kerosene) 등과 같은 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소의 혼합용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매일 수 있다. 구체적으로는, n-헥산, 시클로헥산 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0067] 상기 단계 b는 촉매 조성물을 제조하기 위한 단계로, 1차 혼합에 의하여 제조된 촉매 혼합물에 제2 알킬화제 및 할로젠 화합물을 투입하고 2차 혼합하여 수행할 수 있다.
- [0068] 상기 제2 알킬화제는 전술한 제1 알킬화제와 동일하거나, 상이한 물질인 것일 수 있으며, 구체적으로는 동일한 물질인 것일 수 있다.
- [0070] 또한, 상기 할로젠 화합물은 공액디엔계 중합체의 제조시 할로젠화제로서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용 가능할 수 있으며, 예컨대 상기 할로젠 화합물은 알루미늄할로젠 화합물 또는 상기 알루미늄할로젠 화합물에서 알루미늄을 보론, 실리콘, 주석 또는 티타늄으로 치환시킨 무기할로젠 화합물이거나, t-알킬할로젠 화합물(탄소원자수 4 내지 20의 알킬)과 같은 유기할로젠 화합물일 수 있다.
- [0071] 구체적으로는, 상기 무기할로젠 화합물은 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄클로라이드(DEAC), 디메틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디메틸알루미늄 플루오라이드, 디에틸알루미늄 플루오라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디브로마이드, 에틸알루미늄 디브로마이드, 메틸알루미늄 디플루오라이드, 에틸알루미늄 디플루오라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 부틸마그네슘 클로라이드, 부틸마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 트리메틸주석 클로라이드, 트리메틸주석 브로마이드, 트리에틸주석 클로라이드, 트리에틸주석 브로마이드, 디-t-부틸주석 디클로라이드, 디-t-부틸주석 디브로마이드, 디부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디브로마이드, 트리부틸주석 클로라이드 또는 트리부틸주석 브로마이드 등을 들 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 유기할로젠 화합물로는 t-부틸 클로라이드, t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-디-페닐메탄, 브로모-디-페닐메탄, 트리페닐메틸 클로라이드, 트리페닐메틸브로마이드, 벤질리덴 클로라이드, 벤질리덴 브로마이드, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 또는 메틸 브로모포르메이트 등을 들 수 있다.
- [0074] 상기 할로젠 화합물로는 상기한 무기할로젠 화합물 및 유기할로젠 화합물 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있으며, 상기 할로젠 화합물은 상기 희토류 금속 화합물 1 몰에 대하여 1 몰 내지 20 몰, 구체적으로는 1 몰 내지 5 몰, 보다 구체적으로는 2 몰 내지 3 몰로 사용될 수 있다.
- [0076] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물 제조에 있어 단계 b)에서의 2차 혼합은 단계 a)에서의 1차

혼합 대비 상대적으로 낮은 온도 조건하에서 수행되는 것일 수 있다.

- [0077] 구체적으로, 상기 1차 혼합은 50℃ 이하의 온도, 더 구체적으로는 0℃ 이상 50℃ 미만의 온도, 보다 더 구체적으로는 0℃ 내지 30℃의 온도 조건하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 2차 혼합은 30℃ 이하의 온도 조건, 구체적으로는 -10℃ 이상 30℃ 미만의 온도, 더 구체적으로는 -10℃ 내지 25℃의 온도 조건 하에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0079] 여기에서, 상기 1차 혼합과 2차 혼합은 각각 전술한 온도 조건하에서 수행되되, 상기 2차 혼합은 상대적으로 1차 혼합 대비 낮은 온도 조건이 되도록 조절하는 것일 수 있다.
- [0080] 상기 1차 혼합 및 2차 혼합을 상기의 조건 하에서 수행하는 경우, 촉매 활성종을 용이하게 형성시킬 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 촉매 조성물의 제조에 있어서 상기 촉매 조성물을 구성하는 각 성분을 일괄적으로 혼합하여 제조하지 않고, 희토류 금속 화합물과 제1 알킬화제를 혼합하고, 제2 알킬화제와 할로겐 화합물을 추가 투입하여 혼합함으로써 제1 알킬화제 및 제2 알킬화제의 투입 비율을 목적하는 바에 따라 조절할 수 있어 촉매 활성종 형성을 조절할 수 있다. 이에, 상기 촉매 조성물을 이용하여 제조된 공액디엔계 중합체 내 시스 결합, 트랜스 결합 및 비닐 결합 구조의 비율이 조절될 수 있다.
- [0084] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 상기의 촉매 조성물 존재 하 공액디엔계 단량체를 중합반응시킴으로써 수행하는 것일 수 있다.
- [0085] 구체적으로, 상기 중합반응은 유기용매 중, 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하여 수행하는 것일 수 있다.
- [0086] 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔계 단량체이거나, 1,3-부타디엔계 단량체 및 이와 공중합이 가능한 부타디엔계 단량체인 것일 수 있다. 상기 1,3-부타디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 또는 2-에틸-1,3-부타디엔 등의 1,3-부타디엔 또는 그 유도체일 수 있다. 또한, 상기 1,3-부타디엔과 공중합 가능한 그 외의 부타디엔계 단량체는 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 또는 2,4-헥사디엔 등일 수 있으며, 이들 중 하나 또는 둘 이상의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 공액디엔계 중합체를 제조하기 위해 사용되는 상기 유기용매는 펜탄, 헥산, 이소펜탄, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄 등과 같은 지방족 탄화수소계 용매; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등과 같은 시클로지방족 탄화수소계 용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매 등일 수 있으며, 이들 중 하나 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 유기용매의 사용량은 특별히 제한되는 것은 아니나 예컨대, 유기용매 중 상기 공액디엔계 단량체의 농도가 3 중량% 내지 80 중량%가 되는 양으로 사용하는 것일 수 있다.
- [0088] 또한, 상기 중합반응은 라디칼 중합에 의해 수행되는 것일 수 있으며, 예컨대 벌크중합, 용액중합, 현탁중합 또는 유화중합일 수 있다. 구체적으로는 용액중합일 수 있으며, 상기 중합은 회분식 및 연속식 중 어느 방법으로 도 수행할 수 있다.
- [0089] 한편, 상기 중합반응 시 폴리옥시에틸렌글리콜포스페이트 등의 반응 정지제; 또는 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸 등과 같은 산화방지제 등의 첨가제를 더 사용할 수 있다. 이외에도, 용액중합이 용이하게 수행될 수 있도록 목적하는 바에 따라 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제 또는 산소포착제와 같은 첨가제를 더 사용할 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 중합은 20℃ 내지 200℃, 구체적으로는 20℃ 내지 100℃의 온도에서 15분 내지 3시간, 구체적으로는 30분 내지 2시간 동안 중합반응시킴으로써 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 중합반응시 온도가 200℃를 초과하는 경우에는 중합반응을 충분히 제어하기가 어려울 수 있으며, 생성된 공액디엔계 중합체 내 시스-1,4 결합 함량이 낮아질 수 있다. 또한, 상기 중합반응시 온도가 20℃ 보다 낮은 경우에는 중합반응 속도 및 효율이 저하될 수 있다.
- [0092] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로부터 제조된 공액디엔계 중합체를 제공한다.

- [0093] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 시스 결합, 트랜스 결합 및 비닐 결합 비율이 61.3:1:0.25 내지 21.1:1:0.11인 것을 특징으로 한다. 만약, 상기 공액디엔계 중합체가 상기의 시스 결합, 트랜스 결합 및 비닐 결합 비율을 나타내는 경우, 인장강도 및 주행저항성이 향상될 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 2.0 내지 3.5의 좁은 분자량 분포(M_w/M_n)를 갖는 것일 수 있다. 상기 공액디엔계 중합체의 분자량 분포가 3.5를 초과하거나, 2.0 미만일 경우에는 이를 포함하는 고무 조성물의 인장특성 및 점탄성이 저하될 우려가 있다. 구체적으로는, 분자량 분포 제어에 따른 인장특성 및 점탄성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 공액디엔계 중합체의 분자량 분포는 2.2 내지 3.2일 수 있다.
- [0095] 여기에서, 상기 분자량 분포는 중량평균분자량(M_w)대 수평균분자량(M_n)의 비(M_w/M_n)로부터 계산할 수 있다. 이때, 상기 수평균분자량(M_n)은 n 개의 중합체 분자의 분자량을 측정하고 이들 분자량의 총합을 구하여 n 으로 나누어 계산한 개별 중합체 분자량의 공통평균(common average)이며, 상기 중량평균분자량(M_w)은 고분자 조성물의 분자량 분포를 나타내는 것이다. 모든 분자량 평균은 몰당 그램(g/mol)으로 표현할 수 있으며, 상기 중량평균분자량 및 수평균분자량은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량일 수 있다.
- [0096] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 상기한 분자량 분포 조건을 충족하는 동시에, 중량평균분자량(M_w)이 5×10^5 g/mol 내지 1.2×10^6 g/mol, 구체적으로는 6×10^5 g/mol 내지 1.0×10^6 g/mol 일 수 있다. 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 수평균분자량(M_n)이 1.5×10^5 g/mol 내지 3.5×10^5 g/mol, 구체적으로는 2.0×10^5 g/mol 내지 3.2×10^5 g/mol 일 수 있다. 상기 중량평균분자량(M_w) 및 수평균분자량(M_n)의 범위에서, 상기 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장특성이 우수한 효과가 있고, 공액디엔계 중합체의 가공성이 뛰어나 고무 조성물의 작업성이 향상되고, 혼반죽이 용이해져, 고무 조성물의 물성을 충분히 향상시키기는 효과가 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 상기한 분자량 분포와 함께 중량평균분자량(M_w) 및 수평균분자량 조건을 동시에 충족함으로써 이를 포함하는 고무 조성물의 인장특성, 점탄성 및 가공성이 발란스 좋게 개선될 수 있다.
- [0097]
- [0098] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 100℃에서의 무니점도(mooney viscosity, MV)가 20 내지 60, 구체적으로는 30 내지 50인 것일 수 있다. 상기한 범위의 무니 점도를 가질 때 보다 우수한 가공성을 나타낼 수 있다.
- [0099] 여기에서, 상기 무니점도는 무니점도계, 예를 들어, Monsanto사 MV2000E로 100에서 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여 측정할 수 있다. 이때 사용된 시료는 실온(23 ± 3)에서 30분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래턴(Platen)을 작동시켜 측정할 수 있다.
- [0101] 아울러, 본 발명은 상기의 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.
- [0102] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 10 중량% 이상, 구체적으로는 10 중량% 내지 100 중량%의 상기의 공액디엔계 중합체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0103] 또한, 상기 고무 조성물은 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 고무 성분 1 중량부 내지 900 중량부를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0104] 상기 고무 성분은 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 구체적으로 상기 고무 성분은 시스-1,4-폴리이소프렌을 포함하는 천연 고무(NR); 상기 일반적인 천연고무를 변성 또는 정제한, 에폭시화 천연고무(ENR), 탈단백 천연고무(DPNR), 수소화 천연고무 등의 변성 천연고무; 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 부틸고무(IIR), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리이소부틸렌-코-이소프렌, 네오프렌, 폴리(에틸렌-코-프로필렌), 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌), 폴리(스티렌-코-이소프렌-코-부타디엔), 폴리(이소프렌-코-부타디엔), 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-디엔), 폴리설파이드 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, 부틸 고무, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 고무 조성물은 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 충전제 10 중량부 내지 120 중량부를 더 포

합하는 것일 수 있다.

- [0107] 상기 충전제는 실리카계 충전제, 카본블랙계 충전제 또는 이들 조합인 것일 수 있다.
- [0108] 상기 충전제가 실리카계 충전제일 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위하여 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있다.
- [0109] 상기 실란 커플링제로는 구체적으로 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라수피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리수피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디수피드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라수피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라수피드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라수피드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토테틸트리메톡시실란, 2-머캅토테틸트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라수피드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라수피드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라수피드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라수피드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노수피드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노수피드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라수피드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라수피드 또는 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라수피드 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 보강성 개선 효과를 고려할 때 상기 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리수피드 또는 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라수피드일 수 있다.
- [0111] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 고무 조성물은 황 가교성일 수 있으며, 이에 따라 가황제를 더 포함할 수 있다.
- [0112] 상기 가황제는 구체적으로 황분말일 수 있으며, 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량범위로 포함될 때, 가황 고무 조성물의 필요한 탄성률 및 강도를 확보할 수 있으며, 동시에 저연비성을 얻을 수 있다.
- [0114] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기한 성분들 외에, 통상 고무 공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제, 공정유, 가소제, 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white), 스테아르산, 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.
- [0115] 상기 가황 촉진제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 M(2-머캅토펜조티아졸), DM(디벤조티아졸디수피드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아졸설펜아미드) 등의 티아졸계 화합물, 혹은 DPG(디페닐구아니딘) 등의 구아니딘계 화합물이 사용될 수 있다. 상기 가황 촉진제는 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0116] 또한, 상기 공정유는 고무 조성물 내 연화제로서 작용하는 것으로, 구체적으로는 파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 인장 강도 및 내마모성을 고려할 때 방향족계 공정유가, 히스테리시스 손실 및 저온 특성을 고려할 때 나프텐계 또는 파라핀계 공정유가 사용될 수 있다. 상기 공정유는 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 함량으로 포함될 때, 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지할 수 있다.
- [0117] 또한, 상기 노화방지제로는 구체적으로 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, 또는 디페닐아민과 아세톤의 고온 축합물 등을 들 수 있다. 상기 노화방지제는 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 6중량부로 사용될 수 있다.
- [0119] 본 발명의 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 뱀버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있으며, 또 성형 가공 후 가황 공정에 의해 연비특성 및 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.
- [0121] 더 나아가, 본 발명은 상기 고무 조성물로부터 제조된 고무 성형품을 제공한다.

[0122] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 성형품은 방진고무, 벨트 컨베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품을 포함하는 것이거나, 또는 타이어 트레드, 언더 트레드, 사이드 월, 카카스 코팅 고무, 벨트 코팅 고무, 비드 필터, 체이퍼, 또는 비드 코팅 고무 등의 타이어의 각 부재를 포함하는 것일 수 있다.

[0124] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0126] 제조예 1

[0127] 네오디뮴 베르사테이트(neodymium versatate, NdV) 헥산용액 1.65 g, 디이소부틸알루미늄 히드라이드(diisobutylaluminum hydride, DIBAH) 1.05 g, 1,3-부타디엔 1.8 g을 30℃의 온도에서 1차 혼합하여 촉매 혼합물을 제조하고, 여기에 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride) 0.29 g, 디이소부틸알루미늄 히드라이드 0.26 g을 추가 투입하여 15℃의 온도에서 2차 혼합하여 촉매 조성물을 제조하였다.

[0129] 제조예 2

[0130] 디이소부틸알루미늄 히드라이드(DIBAH)를 1차 혼합시에 0.78 g, 2차 혼합시에 0.53 g으로 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 촉매 조성물을 제조하였다.

[0132] 제조예 3

[0133] 디이소부틸알루미늄 히드라이드(DIBAH)를 1차 혼합시에 1.18 g, 2차 혼합시에 0.13 g으로 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 촉매 조성물을 제조하였다.

[0135] 비교 제조예 1

[0136] 네오디뮴 베르사테이트(neodymium versatate, NdV) 헥산용액 1.65 g, 디이소부틸알루미늄 히드라이드(diisobutylaluminum hydride, DIBAH) 1.31 g, 1,3-부타디엔 1.8 g, 디에틸알루미늄 클로라이드 0.29 g을 30℃의 온도에서 혼합하여 촉매 조성물을 제조하였다.

[0138] 비교 제조예 2

[0139] 디이소부틸알루미늄 히드라이드(DIBAH)를 1차 혼합시에 0.53 g, 2차 혼합시에 0.78 g으로 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 촉매 조성물을 제조하였다.

[0141] 비교 제조예 3

[0142] 1차 혼합시에 60℃의 온도에서 수행하고, 2차 혼합시에 40℃에서 수행한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통하여 촉매 조성물을 제조하였다.

[0144] 실시예 1

[0145] 질소 조건하에서 15L 반응기에 4.2kg 헥산과 500g 1,3-부타디엔을 넣은 후 70℃로 승온하고 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물을 첨가한 후 중합을 진행하여 1,3-부타디엔 중합체를 제조하였다. 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율은 약 100% 이었다.

[0147] 실시예 2

[0148] 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물 대신에 제조예 2에서 제조된 촉매 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 1,3-부타디엔 중합체를 제조하였다.

[0150] 실시예 3

[0151] 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물 대신에 제조예 3에서 제조된 촉매 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 1,3-부타디엔 중합체를 제조하였다.

[0153] 비교예 1

[0154] 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물 대신에 비교 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 1,3-부타디엔 중합체를 제조하였다.

[0156] 비교예 2

[0157] 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물 대신에 비교 제조예 2에서 제조된 촉매 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 1,3-부타디엔 중합체를 제조하였다.

[0159] 비교예 3

[0160] 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물 대신에 비교 제조예 3에서 제조된 촉매 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 1,3-부타디엔 중합체를 제조하였다.

[0162] 실험예

[0163] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 각 1,3-부타디엔 중합체 내 시스 결합량, 트랜스 결합량 및 비닐 결합량을 비교분석하였다.

[0164] 상기 각 결합량은 NMR로 분석하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	시스 결합: 트랜스 결합: 비닐 (wt%)	중합 소요시간
실시예 1	48.4:1:0.2	50
실시예 2	46.4:1:0.24	50
실시예 3	40.8:1:0.22	50
비교예 1	29.0:1:0.27	80
비교예 2	20.1:1:0.17	100
비교예 3	32.0:1:0.33	120

[0167] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법을 통하여 제조된 실시예 1 내지 실시예 3의 공액디엔 중합체 내 시스 결합, 트랜스 결합 및 비닐 결합 비율이 비교예 1 내지 비교예 3의 공액디엔 중합체와 비교하여 상당히 상이한 비율을 나타내었으며, 중합 소요시간에 있어서도 실시예 1 내지 실시예 3의 공액디엔 중합체 제조 시가 비교예 1 내지 비교예 3의 공액디엔 중합체 제조 시에 소요되는 시간보다 훨씬 감소하였다.

[0168] 구체적으로, 촉매 조성물의 제조에 있어 알킬화제를 일괄적으로 투입하여 제조된 비교 제조예 1의 촉매 조성물을 사용한 비교예 1, 알킬화제를 분할투입하되 제2 알킬화제를 제1 알킬화제 보다 더 높은 비율로 사용하여 제조된 비교 제조예 2의 촉매 조성물을 사용한 비교예 2 및 1차 혼합과 2차 혼합시 온도가 본 발명에서 제시하는

온도범위를 벗어난 조건에서 수행하여 제조된 비교 제조예 3의 촉매 조성물을 사용한 비교예 3의 각 공액디엔 중합체 대비 실시예 1 내지 실시예 3의 공액디엔 중합체는 중합체 내 시스 결합 비율이 크게 증가하였다.

[0169] 이는, 본 발명의 제조방법에 의하여 공액디엔계 중합체를 제조함으로써 상기 중합체 내 구조를 조절할 수 있고, 따라서 목적하는 바에 따라 상기 구조의 비율을 조절함으로써 목적하는 효과를 보다 용이하게 달성할 수 있음을 나타내는 결과이다.