



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월21일

(11) 등록번호 10-2009776

(24) 등록일자 2019년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08C 19/00 (2006.01) C08C 19/20 (2006.01)  
C08L 15/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7035405

(22) 출원일자(국제) 2013년06월18일

심사청구일자 2018년03월26일

(85) 번역문제출일자 2014년12월17일

(65) 공개번호 10-2015-0022836

(43) 공개일자 2015년03월04일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/062656

(87) 국제공개번호 WO 2013/189947

국제공개일자 2013년12월27일

(30) 우선권주장

12172485.0 2012년06월18일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

EP02363303 A1\*

KR1020030090777 A\*

CN102037027 A

JP2013231156 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아람세오 도이치란트 게엠베하

독일 41540 도르마겐 알테 헤어슈트라쎄 2

(72) 발명자

클로펜부르크, 하이케

독일 40625 뒤셀도르프 프뢰벨스트라쎄 24

그로쓰, 토마스

독일 42489 빌프라트 홀룬더베크 12

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준

전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 무니 점프를 갖는 고-무니 NDBR

## (57) 요약

1) 부타디엔 및/또는 이소프렌으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체를 적어도 1종의 불활성 유기 용매의 존재 하에 및 네오디움 카르복실레이트를 기재로 하는 적어도 1종의 촉매의 존재 하에 -20℃ 내지 150℃의 온도에서 중합시키고, 2) 이어서 양성자성 화합물을 첨가하여 중합을 종결시키고, 3) 이어서 중합체에 염화황을 첨가하고, 상기 염화황은 중합체에의 첨가 전에 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르로 처리되는 것을 특징으로 하는, 95 중량% 초과 시스-1,4 단위 분획 및 1 중량% 미만의 1,2-비닐 분획을 갖는 고분자량 폴리부타디엔의 제조에서 무니 점도를 단계적으로 증가시키는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

**루카센, 알렉스**

네덜란드 엔엘-7597 엔이 사쓰벨트 보른세스트라트  
50

**하디, 데이브**

네덜란드 엔엘-2353 엠에스 레이더도르프 렌테카데  
19

**장, 안**

독일 51375 레버쿠젠 뒤넨베크 20

**레-자틀러, 알리시아**

독일 44793 보훔 인 더 젠케 25

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

1) 부타디엔 및/또는 이소프렌으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체를 적어도 1종의 불활성 유기 용매의 존재 하에 및 네오디움 카르복실레이트를 기재로 하는 적어도 1종의 촉매의 존재 하에  $-20^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 중합시키고,

2) 이어서 양성자성 화합물을 첨가하여 중합을 종결시키고,

3) 이어서 중합체에 염화황을 첨가하고, 상기 염화황은 첨가 전에 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르로 처리되는 것

을 특징으로 하는, 95 중량% 초과 함량의 시스-1,4 단위 및 1 중량% 미만 함량의 1,2-비닐을 갖는 고분자량 폴리부타디엔의 제조에서 무니 점도(Mooney viscosity)를 단계적으로 증가시키는 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

- a) - 성분 A: 네오디움의 알콜레이트 또는 카르복실레이트, 또는 네오디움 베르사테이트,
- 성분 B: 디알킬알루미늄 히드라이드 또는 디이소부틸알루미늄 히드라이드 (DIBAH),
- 성분 C: 디엔, 부타디엔 또는 이소프렌, 및
- 성분 D: 적어도 1종의 유기금속 할라이드, 또는 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 (EASC)

로 구성된 네오디움 기재 촉매계를 사용하는 예비형성 공정의 존재 또는 부재 하에 촉매를 제조하는 단계,

b)  $-20^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 단량체를 중합시키는 단계,

c) 양성자성 화합물을 사용하여 중합을 종결시키는 단계, 및

d) 염화황을 첨가하며, 여기서 염화황은 첨가 전에 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르로 처리되는 것인 단계

를 포함하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 양성자성 화합물이 카르복실산 및/또는 지방산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 양성자성 화합물이 스테아르산 또는 라우르산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 전처리된 염화황의 첨가를 수행하는 온도가  $20^{\circ}\text{C}$  내지  $150^{\circ}\text{C}$ , 또는  $50^{\circ}\text{C}$  내지  $120^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 안정화제를 첨가하는 것, 또는 염화황의 첨가 후에 안정화제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 첨가된 염화황의 양이 디엔 고무 100 중량부 당 0.05 내지 0.7 중량부, 또는 0.1 내지 0.4 중

량부인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 염화황이 이염화이황, 이염화황 및/또는 티오닐 클로라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제1항 또는 제7항에 있어서, 염화황 대 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르의 정량적 비가 1:0.01 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 카르복실산이 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산의 군으로부터의 화합물, 베르사트산, 옥탄산 또는 이소옥탄산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 지방산이 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 식물성 또는 동물성 지방산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산 또는 올레산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 지방산 에스테르가 천연 또는 개질된, 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 식물성 또는 동물성 지방산 에스테르, 또는 에폭시화 대두 오일을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 단계 3) 후에 수득된 폴리부타디엔이 단계 2) 후 폴리부타디엔의 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4)를 기준으로 적어도 50%의 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4)의 단계적 증가를 나타내는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 단계 2) 후 폴리부타디엔의 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4) (초기 무니 점도)가 적어도 20 MU, 20 내지 25 MU, 또는 적어도 40 MU이고, 단계 3)에서 염화황의 첨가 후 폴리부타디엔의 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4) (최종 무니 점도)가 적어도 30 MU, 40 내지 50 MU, 또는 60 내지 80 MU이며, 여기서 겔 함량은 1 중량 % 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제8항 및 제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따라 수득가능한 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 폴리부타디엔의 개질 계수가 1.3 내지 2.5, 또는 1.4 내지 2.1이며, 여기서 먼저 무니 응력 이완이 ASTM D1646-00에 따라 단계 2 후 (MSR (2)) 및 단계 3 후 (MSR (3)) 측정된 다음, 수득된 지수 MSR (2)/MSR (3)이 개질 계수를 제공하는 것을 특징으로 하는 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 천연 또는 개질된, 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 식물성 또는 동물성 지방산 에스테르, 또는 에폭시화 대두 오일을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔.

## 청구항 19

제15항에 있어서, 베르사트산, 옥탄산, 이소옥탄산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산 또는 올레산을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔.

## 청구항 20

제15항에 따른 폴리부타디엔을 포함하는 고무 혼합물.

## 청구항 21

제20항에 있어서, 임의의 유형의 성형품, 타이어 구성요소 또는 골프공의 제조를 위한 고무 혼합물.

## 청구항 22

제20항에 있어서, 열가소성 물질의 충격-개질을 위한 고무 혼합물.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 95 중량% 초과와 고함량의 시스-1,4 단위 및 1 중량% 미만의 저함량의 1,2-비닐을 갖는 고분자량 폴리부타디엔의 제조에서 무니 점도(Mooney viscosity)를 단계적으로 증가시키는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 폴리부타디엔은 타이어 산업에서 고무 혼합물의 중요한 구성성분으로 사용되며, 여기서는 예를 들어 구름 저항(rolling resistance) 및 마모 값의 감소와 같은 최종 성질의 개선을 이루는 것이 바람직하다. 또 다른 응용 분야는 골프 공 코어 또는 구두 바닥에 의해 제공되는데, 여기서는 높은 반발 탄력성이 주요 관건이다.

[0003] 고함량의 시스-1,4 단위를 갖는 폴리부타디엔은 상당한 시간 동안 산업적 대규모로 생산되어 왔고, 타이어 및 기타 고무 제품의 제조, 그리고 또한 폴리스티렌의 충격-개질을 위해 사용되고 있다.

[0004] 고함량의 시스-1,4 단위는 현재, 예를 들어 EP-A 1 0 011 184 및 EP-B-A1 0 007 027에 기재된 것과 같이, 희토류 금속의 화합물을 기재로 하는 촉매를 이용하여서만 수득된다.

[0005] 고-시스 폴리부타디엔 군 내에서도 특정의 네오디움-촉매된 폴리부타디엔이 구름 저항, 마모 값 및 반발 탄력성에 있어서 특히 유리한 성질을 갖는다는 것이 선행 기술로부터 알려져 있다. 사용된 촉매계가 폴리부타디엔의 제조에 중요한 역할을 한다.

[0006] 예를 들어, 산업에서 사용되는 네오디움 촉매는 다수의 촉매 성분으로 이루어진 지글러/나타(Ziegler/Natta) 계이다. 촉매 형성은 거의 상이한 촉매 센터의 형성을 포함하여, 중합체 내 적어도 2방식의 몰 질량 분포를 초래한다. 지글러/나타 촉매계에서 알려진 3 촉매 성분은 네오디움 공급원, 염화물 공급원 및 유기알루미늄 화합물로 거의 구성되고, 이들은 매우 광범하게 다양한 방식으로 특정 온도 조건 하에 혼합되며, 그렇게 하여 중합 공정을 위한 촉매계가 에이징 하에 또는 없이 제조된다.

[0007] 상기 선행 기술은 폴리부타디엔의 제조를 위해 사용되는 지글러/나타 촉매계를 위한 다수의 제조 방법을 개시한다.

[0008] 선행 기술로부터 알려진 또 다른 문헌은 EP 0 127 236이며, 여기서 촉매는 산화네오디움 및 네오디움 알콜레이트 및 카르복실레이트를 유기금속 할라이드 및 또한 유기 화합물과 20℃ 내지 25℃의 온도에서 혼합함으로써 제조된다. 50℃ 내지 80℃에서 상기 4 성분을 혼합하는 것도 가능하다. 상기 변형에서는, 혼합물을 20 내지 25℃로 냉각시킨 다음, DIBAH를 첨가한다. 에이징에 대한 언급은 없다.

[0009] EP 1 176 157 B1은 촉매 제조가 예비형성 공정을 사용하는, 감소된 용액 점도/무니 점도 비를 갖는 폴리부타디엔의 제조 방법을 개시한다. 여기서는, 네오디움 베르사테이트를 먼저 DIBAH 및 이소프렌과 50℃에서 혼합하고, 상기 혼합물을 그 후 5℃까지 냉각시킨 다음, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(EASC)를 첨가한다. 에이징은 10℃ 내지 -80℃의 온도에서 수분 내지 수일이 걸릴 수 있다. 중합 공정 도중, 예를 들어 비스디엔과 같은 공단량체를 첨가하여 중합체의 분지화도를 증가시키고, 따라서 또한 매우 제한된 용액 점도/무니 점도 비

를 수득한다. 비스디엔에 의한 커플링 때문에, 수득되는 분지화된 중합체 내 분자 당 자유 쇠 말단의 수는 적어도 4인 한편, 직쇄 분자에서는 2에 불과하다.

- [0010] 중합체에서 쇠 말단의 수는 에너지 소산과 직접 상호연관된다. 자유 쇠 말단의 수가 증가함에 따라, 중합체를 통한 에너지 소산도 증가한다. 그러나, 중합체 내 에너지 소산이 감소함에 따라, 예를 들어 중합체의 구름 저항도 감소하고, 그의 반발 탄력성이 개선된다. 그러므로, 동일한 몰 질량의 경우, 분자 당 단지 2개의 쇠 말단을 갖는 직쇄 중합체의 최종 성질은 분지화된 중합체의 것보다 항상 더 좋다.
- [0011] 상업적으로 제조된 중합체는 통계적 몰 질량 분포를 갖는 것으로 알려져 있고, 여기서 몰 질량 분포의 폭은 촉매-제조 공정에 의해 영향을 받는다.
- [0012] "무니 점도의 단계적 증가"라는 표현 및 "무니 값의 단계적 증가" 또는 "무니 점프"와 같은 유사한 표현은 중합체의 무니 점도를 실질적으로 증가시키는 기술을 의미한다.
- [0013] 엘라스토머성 불포화 디엔 중합체의 분자량을 증가시키는 능력은 여러 이유에서 중요하다. 이는, 통상적으로 사용되는 용액 중합 기술에서, 보다 나은 열 전이가 이루어지기 때문에 "시멘트" (중합 공정에 사용되는 유기-용매 매질 중 중합체의 용액)에 보다 낮은 점도를 도입하고 "시멘트"에 더 높은 고형분으로 작업을 가능하게 하는 대단한 장점을 가지면서, 저분자량 모 중합체의 초기 제조를 가능하게 한다. 이들 디엔 중합체의 저온 유동을 감소시키고, 따라서 그들의 오일-증량(oil-extension) 능력을 증가시키는 것도 가능하다.
- [0014] 고분자량 중합체, 특히 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔을 직접 제조하기에 위해 용액 중합 방법을 사용하는 것은 높은 용액 점도 때문에 특히 어렵고 비경제적임이 선행 기술로부터 잘 알려져 있다. 교반에 어려움이 있다. 다른 현상은 중합 계의 불균질성 및 대단히 감소된 열 전이이다. 그러므로 고분자량으로 연장시키는 직접 중합 방법은 반응 공간에서 감소된 고형분으로 인하여 낮은 속도의 중합체 제조를 필요로 할 것이다. 이러한 유형의 과정은 중합체 제조의 비용을 상당히 증가시킨다.
- [0015] 예비형성 공정이 Nd 촉매의 촉매 효과를 변화시킬 수 있다고 알려져 있지만, 이들 예비형성된 Nd 촉매는 비교적 낮은 저온 유동을 갖는 중합체를 제공하고, 상기 예비형성 공정은 대부분 촉매의 활성을 감소시키고, 따라서 네오디움 소비가 종종 상당히 증가한다.
- [0016] 낮은 저온 유동을 갖는 폴리디엔은 디엔 중합체를 중합 공정 후 이염화이황, 이염화황, 티오닐 클로라이드, 이브로민화이황 또는 티오닐 브로마이드 (독일 특허 12 60 794)로 처리할 경우에 제조될 수 있음이 또한 알려져 있다. 그러나 독일 특허 12 60 794에 기재된 엘라스토머성 디엔 중합체의 제조를 위한 방법은, 무니 값의 단계적 증가가 중합 공정 후 중합체의 무니 점도보다 적어도 50% 커야할 경우 상기 방법이 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔에 부적합하다는 것인데, 그 이유는 "단계적-증가 중합체"가 겔화를 나타내고, 이것이 반응기 내벽 위에 대한 침착물 때문에 반응기 작동 시간을 감소시키기 때문이다. 반응기의 유지 및 세정은 시간-소모적이고 고비용이다. 또한 실제 중합체에 겔 함량이 존재할 우려가 있고, 그렇다면 타이어 응용을 위해 사용될 수 없다.
- [0017] DE 44 36 059 A1도 마찬가지로 Nd-촉매된 디엔 고무의 분자량을 단계적으로 증가시키는 방법을 기재하고 있는데, 여기서는 중합체의 고유한 냄새가 반응 혼합물의 모든 저비점 구성성분을 제거하기 위한 중합 공정 후의 감압 단계를 통해 감소된다. 여기서 무니 값의 단계적 증가는 중합 공정 후 디엔 고무의 무니 점도보다 약 27% 더 크다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0018] 그러므로, 본 발명의 목적은 무니 점도의 단계적 증가가 중합 공정 후 중합체의 무니 점도보다 적어도 50% 더 크고, 동시에 겔화를 전혀 또는 실질적으로 나타내지 않는, 무니 점도의 단계적 증가를 수득하기 위한 간단하고 효과적이며 경제적인 방법을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0019] 서두에 언급된 유형의 방법이 상기 목적을 이루기 위해 제안되며, 이는
- [0020] 1) 부타디엔 및/또는 이소프렌으로부터 선택된 적어도 1종의 단량체를 적어도 1종의 불활성 유기 용매의 존재 하에 및 네오디움 카르복실레이트를 기재로 하는 적어도 1종의 촉매의 존재 하에 -20℃ 내지 150℃의 온도에서

중합시키고,

- [0021] 2) 이어서 양성자성 화합물을 첨가하여 중합을 종결시키고,
- [0022] 3) 이어서 중합체에 염화황을 첨가하고, 상기 염화황은 첨가 전에 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르로 처리되는 것을 포함한다.
- [0023] 염화황을 중합체에 첨가하는 것을 위해 사용되는 또 다른 용어는 중합체의 "개질"이다.
- [0024] 첨가에 앞서 염화황을 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르로 처리하는 것이, 임의의 원치 않는 겔화를 초래하지 않으면서, 더 큰 "단계적-증가 반응" 또는 개질을 이룰 수 있게 함이 놀랍게도 발견되었다.
- [0025] 어떤 특별한 이론을 도입하려는 의도는 아니지만 - 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르를 이용한 처리는 중합 용매, 특히 핵산 중 염화황의 용해도를 개선하고, 따라서 염화황의 중합체 중 균일한 분포를 보장함으로써 국소적인 가교를 방지하거나 적어도 감소시키는 것으로 생각된다. 이는 겔화의 방지 또는 감소를 의미한다. 따라서 염화황의 반응성을 조절하는 것이 가능하다.
- [0026] 청구된 방법에 의해 제조된 폴리부타디엔의 겔 함량은 바람직하게는 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.3 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.2 중량% 미만임이 놀랍게도 밝혀졌다. 겔 함량의 측정 방법을 이하에 기술한다.
- [0027] 사용되는 용어를 이제 설명할 것이다:
- [0028] 초기 무니 점도: 중합체의 중합 후, 즉 단계 2) 후 무니 점도 (ML 1+4 100°C).
- [0029] 최종 무니 점도: 개질 후 또는 무니 값의 단계적 증가 또는 중합체의 단계적-증가 반응 후 (단계적-증가 중합체), 즉 단계 3) 후 무니 점도 (ML 1+4 100°C).
- [0030] 단계적-증가 중합체: 개질 후, 무니 값의 단계적 증가 후 또는 단계적-증가 반응 후 고분자량 폴리부타디엔.
- [0031] 희토류 금속의 화합물, 예를 들어 세륨 화합물, 란타넘 화합물, 프라세오디뮴 화합물, 가돌리늄 화합물 또는 네오디뮴 화합물을 기재로 하는 지글러-나타 촉매를 사용하는 것이, 이들이 탄화수소에 용해성인 경우, 바람직하다. 희토류 금속의 상응하는 염을 지글러-나타 촉매로 사용하는 것이 특히 바람직하며, 그 예는 네오디뮴 카르복실레이트, 특히 네오디뮴 네오데카노에이트, 네오디뮴 옥타노에이트, 네오디뮴 나프테네이트, 네오디뮴 2,2-디에틸헥사노에이트 또는 네오디뮴 2,2-디에틸헥타노에이트, 또는 이 외 란타넘 또는 프라세오디뮴의 상응하는 염이다. 사용될 수 있는 지글러-나타 촉매는 또한, 예를 들어 EP-A 1025136 및 EP-A 1078939에 기재된 것과 같은 메탈로센 기재의 촉매계를 포함한다.
- [0032] 청구된 방법은 다음 단계를 기반으로 하는 것이 바람직하다:
- [0033] a) - 성분 A: 네오디뮴의 알콜레이트 또는 카르복실레이트, 바람직하게는 네오디뮴 베르사테이트,
- [0034] - 성분 B: 디알킬알루미늄 히드라이드, 바람직하게는 디이소부틸알루미늄 히드라이드 (DIBAH),
- [0035] - 성분 C: 디엔, 바람직하게는 부타디엔 또는 이소프렌, 및
- [0036] - 성분 D: 적어도 1종의 유기금속 할라이드, 바람직하게는 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드 (EASC)
- [0037] 로 구성된 네오디뮴 기재 촉매계를 사용하는 예비형성 공정의 존재 또는 부재 하에 촉매를 제조하는 단계,
- [0038] b) -20°C 내지 150°C의 온도에서 단량체를 중합시키는 단계,
- [0039] c) 양성자성 화합물을 사용하여 중합을 종결시키는 단계, 및
- [0040] d) 염화황을 첨가하며, 여기서 염화황은 첨가 전에 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르로 처리되는 것인 단계.
- [0041] 사용될 수 있는 디엔은 부타디엔, 이소프렌, 펜타디엔 및 2,3-디메틸부타디엔, 특히 부타디엔 및 이소프렌이다. 언급된 디엔은 개별적으로 또는 서로와의 혼합물로 사용될 수 있고, 따라서 언급된 디엔의 단독중합체 또는 공중합체를 생성할 수 있다.
- [0042] 일단 촉매계가 제조되면, 중합 공정은 유기 용매 중에 실시된다. 이들 용매는 사용되는 촉매계에 대하여 불활성이어야 한다. 적합한 물질의 예는 방향족, 지방족 및 지환족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 펜탄, n-헥산, 이소헥산, 헵탄, 이성체성 펜탄 및 시클로헥산이다. 이들 용매는 개별적으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.



시클로헥산 및 n-헥산이 바람직하다. 극성 용매와의 배합이 마찬가지로 가능하다.

- [0043] 불활성인 유기 용매의 사용되는 양은 단량체 100 중량부를 기준으로 200 내지 900 중량부이다. 300 내지 500 중량부의 양이 바람직하다.
- [0044] 중합 공정은 연속식으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다.
- [0045] 중합 공정은 -20℃ 내지 150℃, 바람직하게는 0 내지 130℃의 온도에서 수행된다.
- [0046] 상기 중합 공정은 통상의 방법을 사용할 수 있고, 배치식으로 또는 연속식으로 하나 이상의 단계를 포함할 수 있다. 다수의 반응기, 바람직하게는 적어도 2개, 특히 2 내지 6개의 반응기로 이루어진 반응기 캐스케이드에서의 연속적인 방법이 바람직하다.
- [0047] 일단 원하는 전환율이 수득되면, 양성자성 화합물을 첨가함으로써 촉매를 통상적으로 불활성화하는데, 즉 중합 공정을 종결시킨다. 양성자성 화합물의 양은 사용되는 단량체를 기준으로 바람직하게는 0 내지 1 phr이다.
- [0048] 상기 양성자성 화합물은 카르복실산 및/또는 지방산을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0049] 중합 공정의 불활성화를 위해 스테아르산 또는 라우르산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0050] 일단 원하는 전환율이 수득되면, 상기 촉매를 1종 이상의 반응성 극성 유기 화합물과 반응시키는 것도 가능한데, 이는 촉매와의 반응 후 중합체 쇄에 말단 관능기로 부착될 수 있다.
- [0051] 필수적인 것은 아니지만 중합체의 모든 저비점 구성성분을 제거하기 위해, 중합 공정 후 감압 단계를 수행하는 것도 마찬가지로 가능하다.
- [0052] 염화황을 수득되는 중합체와 혼합하는데, 이들 염화황은 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르로 전처리된다. 전처리를 위해, 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르를 염화황과 혼합한다.
- [0053] 사용되는 염화황 대 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르의 정량적 비는 바람직하게는 1:0.01 내지 1:10이다.
- [0054] 카르복실산은 8 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 카르복실산의 군으로부터의 화합물, 예를 들어 베르사트산, 옥탄산 또는 이소옥탄산을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0055] 지방산은 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 식물성 또는 동물성 지방산, 예컨대 라우르산, 미리스트산, 팔미트산 또는 올레산을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0056] 지방산 에스테르는 천연 또는 개질된, 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 식물성 또는 동물성 지방산 에스테르, 예컨대 에폭시화 대두 오일 (ESBO)을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0057] 염화황은 이염화이황, 이염화황 및/또는 디오닐 클로라이드를 포함하는 것이 바람직하다. 개질을 수행하기 위해 이염화이황을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0058] 염화황, 바람직하게는 이염화이황의 첨가량은 디엔 고무 100 중량부 당 일반적으로 0.05 내지 0.7 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 0.4 중량부이다.
- [0059] 개질을 수행하는 온도는 통상적으로 20℃ 내지 150℃, 바람직하게는 50 내지 120℃이다.
- [0060] 청구된 방법에서, 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르로 전처리된 염화황은 약 5 내지 60분 동안 중합체와 함께 교반된다.
- [0061] 통상의 양의 통상의 안정화제가 후처리에 앞서 중합체 용액에 첨가될 수 있다. 사용되는 안정화제의 예는 입체 장애 페놀, 예를 들어 2,6-디-tert-부틸-4,5-메틸페놀, 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레솔 또는 옥타데실 3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 또는 방향족 아민, 예컨대 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-파라페닐렌디아민 또는 포스파이트, 예를 들어 트리소(노닐페닐) 포스파이트이다. 다른 시판되는 안정화제를 사용하는 것도 가능하다.
- [0062] 중합체는 중합체 용액의 농도를 증가시키기 위해 증발에 의해, 메탄올, 에탄올 또는 아세톤과 같은 비-용매를 이용한 침전에 의해, 또는 바람직하게는 용매의 수증기-증류에 의해 분리된다.
- [0063] 수증기-스트리핑 후, 적합한 체(sieve) 장치 또는 적합한 스크류 장치, 예를 들어 익스펠러(exPELLer) 스크류 또는 익스펜더(expander) 스크류 또는 유동층 건조기를 사용하여 물을 제거한다.



- [0064] 건조 공정은 예를 들어 건조 오븐 중 또는 스크류-컨베이어 건조기 중 통상의 방법을 이용한다.
- [0065] 청구된 방법에 의해 제조된 고분자량 폴리부타디엔의 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4)는 단계 2) 후 폴리부타디엔의 무니 점도보다 단계 3) 후 적어도 50% 더 높다.
- [0066] 청구된 고분자량 폴리부타디엔 (NdBR)의 초기 무니 점도는 적어도 20 MU (100℃에서 ML 1+4), 바람직하게는 20 내지 25 MU (100℃에서 ML 1+4), 특히 바람직하게는 적어도 40 MU (100℃에서 ML 1+4)이고, 이염화이황, 이염화황 및/또는 티오닐 클로라이드와 같은 염화황을 첨가한 후 그의 최종 무니 점도는, 겔화되지 않거나 겔화가 상당히 감소되어, 적어도 30 MU (100℃에서 ML 1+4), 바람직하게는 40 내지 50 MU (100℃에서 ML 1+4), 특히 바람직하게는 60 내지 80 MU (100℃에서 ML 1+4)인 것이 바람직하다. 겔 함량은 바람직하게는 1 중량% 미만이다.
- [0067] 초기 무니 점도는 중합 공정 후 폴리부타디엔의 무니 점도를 의미한다.
- [0068] ASTM D 1646-00(MSR)에 따른 무니 응력 이완을 이용하여 무니 값의 단계적 증가를 측정하는 것도 마찬가지로 가능하다. 여기서, MSR 값은 단계 2) 및 단계 3) 후에 측정된다. MSR (2) 및 MSR (3)으로부터 계산된 지수는 개질 계수를 제공한다. MSR 값은 ASTM D1646-00의 표준 방법에 따라 100℃에서 측정된다.
- [0069] 청구된 폴리부타디엔의 개질 계수는 바람직하게는 1.3 내지 2.5, 바람직하게는 1.4 내지 2.1이다.
- [0070] 본 발명은 또한 청구된 방법에 의해 수득가능한 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔을 포함한다.
- [0071] 청구된 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔은 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르를 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 천연 또는 개질된, 포화 또는 단일- 또는 다중불포화 식물성 또는 동물성 지방산 에스테르, 특히 에폭시화된 대두 오일, 또는 베르사트산, 옥탄산, 이소옥탄산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산 또는 올레산이 청구된 네오디움-촉매된 폴리부타디엔에서 검출가능하다. 당업자는 통상의 검출 방법, 예를 들어 박막 크로마토그래피, 기체 크로마토그래피, HPLC 또는 질량 스펙트럼을 사용하는 것을 알고 있으며; 카르복실산, 지방산 및/또는 지방산 에스테르의 사전 추출/단리는 선택적이다.
- [0072] 청구된 고분자량 네오디움-촉매된 폴리부타디엔은 고무의 무니 점도를 조절하기 위해 증량제 오일, 예를 들어 방향족 증량제 오일을 첨가할 필요가 없다.
- [0073] 청구된 폴리부타디엔은 단독으로, 방향족 또는 지방족 오일과의 배합물로 또는 다른 고무와의 혼합물로 사용될 수 있다. 고무 가황물을 제조하기에 적합한 추가의 고무는 천연 고무 뿐만 아니라 또한 합성 고무이다. 바람직한 합성 고무는 예를 들어 문헌 [W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980] 및 [I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989]에 기재되어 있다. 이들은 특히
- [0074] BR - 통상의 폴리부타디엔
- [0075] ABR - 부타디엔/C1-C4-알킬 아크릴레이트 공중합체
- [0076] CR - 폴리클로로프렌
- [0077] IR - 폴리이소프렌
- [0078] SBR - 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량%의 스티렌 함량을 갖는 스티렌/부타디엔 공중합체
- [0079] IIR - 이소부틸렌/이소프렌 공중합체
- [0080] NBR - 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 아크릴로니트릴 함량을 갖는 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체
- [0081] HNBR - 부분적으로 수소화된 또는 완전히 수소화된 NBR 고무
- [0082] EPDM - 에틸렌/프로필렌/디엔 공중합체
- [0083] 및 또한 상기 고무의 혼합물을 포함한다. 표면-개질된 충전제를 이용하는 자동차 타이어의 제조를 위해 관심있는 물질은 특히, EP-A-0 447 066에 기재된 것과 같이 실릴 에테르 또는 다른 관능기로 임의로 개질된 천연 고무, 에멀전 SBR, 및 또한 -50℃보다 높은 유리 전이 온도를 갖는 용액 SBR 고무, Ni-, Co-, Ti- 또는 Nd-기체의 촉매를 사용하여 제조된 높은 1,4-시스 함량 (90 중량% 초과)을 갖는 폴리부타디엔 고무, 및 또한 0 내지 75

중량%의 비닐 함량을 갖는 폴리부타디엔 고무, 및 또한 이들의 혼합물이다.

- [0084] 고무 혼합물도 본 발명에 의해 제공되며, 일반적으로 5 내지 300 중량부의 활성 또는 불활성 충전제, 예를 들어
- [0085] - 예를 들어 규산염의 용액으로부터 침전에 의해 제조되거나, 5 내지 1,000  $\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 20 내지 400  $\text{m}^2/\text{g}$  (BET 표면적)의 비표면적을 가지며 10 내지 400 nm의 주요 입자 크기를 갖는 할로젠화 규소의 화염 가수분해에 의해 제조된 미립자 실리카. 실리카는 적절하다면, 다른 금속 산화물, 예컨대 Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr 또는 Ti의 산화물과의 혼합된 산화물 형태일 수 있음,
- [0086] - 20 내지 400  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적 및 10 내지 400 nm의 주요 입자 직경을 갖는, 규산알루미늄, 또는 알칼리 토 금속 규산염, 예컨대 규산마그네슘 또는 규산칼슘과 같은 합성 규산염,
- [0087] - 천연 규산염, 예컨대 카올린 및 임의의 기타 천연 유래 형태의 실리카,
- [0088] - 유리 섬유 및 유리-섬유 제품 (매트, 가닥), 또는 유리 마이크로비드,
- [0089] - 금속 산화물, 예컨대 산화아연, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화알루미늄,
- [0090] - 금속 탄산염, 예컨대 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산아연,
- [0091] - 금속 수산화물, 예를 들어 수산화알루미늄, 수산화마그네슘,
- [0092] - 금속 염, 예를 들어  $\alpha, \beta$ -불포화 지방산, 예를 들어 3 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 아크릴 또는 메타크릴산의 아연 또는 마그네슘 염, 예를 들어 아연 아크릴레이트, 아연 디아크릴레이트, 아연 메타크릴레이트, 아연 디메타크릴레이트, 및 이들의 혼합물;
- [0093] - 카본 블랙. 여기서 사용되는 카본 블랙은 램프-블랙 공정, 퍼니스-블랙 공정 또는 가스-블랙 공정에 의해 제조되고 20 내지 200  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 갖는 것들이며, 그 예는 SAF, ISAF, HAF, FEF 또는 GPF 카본 블랙임,
- [0094] - 특히 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체, 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체 및 폴리클로로프렌을 기재로 하는 고무 겔을 포함한다.
- [0095] 특히 바람직한 것은 아연 디아크릴레이트, 미립자 실리카 및 카본 블랙이다.
- [0096] 언급된 충전제는 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 하나의 특히 바람직한 실시양태에서, 고무 혼합물은 충전제로, 예를 들어 미립자 실리카와 같은 연한 색상의 충전제와 카본 블랙의 혼합물을 포함하며, 여기서 혼합물 중 연한 색상의 충전제 대 카본 블랙의 비는 0.05 내지 20, 바람직하게는 0.1 내지 10이다.
- [0097] 충전제가 청구된 폴리부타디엔(들)의 용액에 첨가되는 형태는 바람직하게는 고체 또는 수중 또는 용매 중 슬러리 형태이다. 고무 용액은 미리 제조될 수 있지만, 중합 반응으로부터 유래되는 용액을 그대로 사용하는 것이 바람직하다. 용매는 그 후 열에 의해 또는 바람직하게는 수증기를 이용하여 제거된다. 상기 스트리핑 공정을 위한 조건은 예비 실험을 통해 쉽게 결정될 수 있다.
- [0098] 충전제를 상기 청구된 고체 폴리부타디엔에 또는 고무의 혼합물에 첨가하며, 공지의 방식으로, 예를 들어 혼련기를 이용하여 혼합함으로써 도입하는 것이 또한 바람직하다.
- [0099] 청구된 고무 혼합물은 적절하다면 가교제를 또한 포함한다. 사용되는 가교제는 황 또는 과산화물을 포함할 수 있고, 황이 여기서 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 고무 혼합물은 추가의 고무 보조제, 예컨대 반응 촉진제, 산화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 항오존화 물질, 가공 보조제, 가소제, 점착부여제, 발포제, 염료, 안료, 왁스, 증량제, 유기산, 지연제, 금속 산화물 및 또한 활성화제, 예를 들어 트리에탄올아민, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산트리올 등을 더 포함할 수 있으며, 이들은 고무 산업에 공지되어 있다.
- [0100] 고-활성의 침전된 실리카를 사용하는 바람직한 고무 혼합물에는, 추가의 충전제 활성화제를 사용하는 것이 특히 유리하다. 바람직한 충전제 활성화제는 황-함유 실릴 에테르, 특히 DE-A-2,141,159 및 DE-A-2,255,577에 기재된 것과 같은 비스(트리알콕시실릴알킬) 폴리술퍼드, DE-A-4,435,311 및 EP-A-0 670 347의 올리고머성 및/또는 중합체성 황-함유 실릴 에테르, 및 메르캅토알킬트리알콕시실란, 특히 예를 들어 DE-A-195 44 469에 기재된 것과 같은 메르캅토프로필트리알콕시실란 및 티오시아네이토알킬 실릴 에테르이다.
- [0101] 고무 보조제의 사용량은 통상적인 양이며, 특히 의도되는 용도에 의존한다. 통상의 양은 예를 들어 고무를 기

준으로 0.1 내지 50 중량%의 양이다.

- [0102] 고무를 언급된 다른 고무 보조제 제품, 가교제 및 촉진제와 더 배합하는 것은 적합한 혼합 장치, 예컨대 롤, 내부 믹서 및 혼합 압출기를 이용하여 통상의 방식으로 수행될 수 있다.
- [0103] 배합 및 가황 공정은 예를 들어 문헌 [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, pp. 66 ff (배합)] 및 [Vol. 17, pp. 666 ff (가황)]에 더 상세히 기재되어 있다.
- [0104] 본 발명에 따른 고무 혼합물은 100 내지 200℃의 통상적인 온도, 바람직하게는 130 내지 180℃ (적절하다면 10 내지 200 bar의 압력 하에)에서 가황될 수 있다.
- [0105] 청구된 고무 혼합물은 임의의 유형의 성형품을 제조하기에 아주 적합하다.
- [0106] 상기 성형품의 비제한적 예는 O-링, 프로파일, 개스킷, 막, 타이어, 타이어 접지면, 제동 요소 및 호스이다.
- [0107] 특히 바람직한 것은 각종 타이어 구성요소 및 타이어 접지면이다.
- [0108] 본 발명에 따른 고무 혼합물은 또한 열가소성 물질의 충격 개질, 특히 폴리스티렌 및 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체에 적합하다.
- [0109] 상기 고무 혼합물은 골프 공, 특히 골프 공 코어에 특히 적합하게 사용된다.
- [0110] 본 발명의 범위는 일반적 용어 또는 바람직한 범위로 위에 제공되고 이후에 나열되는 모든 모이어티의 정의, 지수, 매개변수 및 설명의 조합을 포함하며, 즉 각각의 범위와 바람직한 범위를 포함하는 임의의 원하는 조합을 포함한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0111] 본 발명을 더 설명하기 위해 이하의 실시예를 사용할 것이다.
- [0112] **I. 고분자량 네오디뮴-촉매된 폴리부타디엔 (NdBR)의 제조**
- [0113] 분자량을 단계적으로 증가시키면서 다양한 NdBR을 제조하였다.
- [0114] **비교 실시예 1: 겔화 없이, 무니 값의 50% 미만의 적은 단계적 증가를 갖는 NdBR**
- [0115] 중합 공정:
- [0116] 8,500 g의 헥산 (분자 체로 건조된 것), 1,300 g의 1,3-부타디엔, 21.4 mmol의 디이소부틸알루미늄 히드라이드의 헥산 중 20% 용액, 1.44 mmol의 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드의 헥산 중 10% 용액, 및 1.44 mmol의 네오디뮴 베르사테이트의 헥산 중 40% 용액을, 건조한 질소-불활성화된 20 L 들이 스틸체 오토클레이브 내에 도입하였다. 계를 교반하면서 73℃로 가열하고, 상기 혼합물을 교반하면서 60분 동안 중합시켰다. 전환 샘플을 취하였다. 중합 공정 후 부타디엔 전환율은 99.7%였다.
- [0117] 3.75 g의 스테아르산(0.25 phr)을 첨가하여 중합 공정을 종결시키고, 1.3 g의 이르가녹스(Irganox) 1520(0.1 phr)을 안정화를 위해 사용하였다. 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 더 유지시켰다.
- [0118] 초기 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 39 MU
- [0119] 무니 응력 이완 (ASTM D1646-00에 따른 100℃에서의 MSR): MSR (2) = 0.64
- [0120] 개질:
- [0121] 720 g의 중합체 용액을 2 L 들이 유리 반응기 내로 옮겼다. 개질 공정을 위해, 1.71 g의 이염화이황의 헥산 중 용액을 첨가하였다 (농도 11% (0.2 phr)). 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 교반하였다. 5 kg의 에탄올 내로 도입함으로써 중합체를 침전시키고 이르가녹스 1520(0.2 phr)으로 안정화시키고 70℃에서 진공 하에 건조시켰다. 건조 후 중량: 95 g
- [0122] 최종 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 44 MU;
- [0123] 무니 응력 이완 MSR (3) = 0.52;
- [0124] 겔 함량 0.3 중량% 미만
- [0125] 미세구조: 97.5 중량%의 1,4-시스; 1.7 중량%의 1,4-트랜스; 0.8 중량%의 1,2-비닐

- [0126] 상기 고분자량 네오디뮴-촉매된 폴리부타디엔은 겔화를 나타내지 않았으며, 초기 무니 점도보다 12.8%의 적은 단계적 무니 값 증가를 나타냈다.
- [0127] 개질 계수(MC)는 1.2였다.
- [0128] **비교 실시예 2: 겔화와 함께, 무니 점도의 50% 초과와 높은 단계적 증가를 갖는 NdBR**
- [0129] 중합 공정:
- [0130] 8,500 g의 헥산 (분자 체로 건조된 것), 1,300 g의 1,3-부타디엔, 21.3 mmol의 디이소부틸알루미늄 히드라이드의 헥산 중 20% 용액, 1.44 mmol의 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드의 헥산 중 10% 용액, 및 1.44 mmol의 네오디뮴 베르사테이트의 헥산 중 40% 용액을, 건조한 질소-불활성화된 20 L 들이 스틸제 오토클레이브 내에 도입하였다. 계를 교반하면서 73℃로 가열하고, 상기 혼합물을 교반하면서 60분 동안 중합시켰다. 전환 샘플을 취하였다. 중합 공정 후 부타디엔 전환율은 99.7%였다.
- [0131] 6.5 g의 스테아르산을 첨가하여 중합 공정을 종결시켰다. 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 더 유지시켰다.
- [0132] 초기 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 36 MU
- [0133] MSR (2) = 0.77
- [0134] 개질:
- [0135] 720 g의 중합체 용액을 2 L 들이 유리 반응기 내로 옮겼다. 개질 공정을 위해, 3.42 g의 이염화이황의 헥산 중 용액을 첨가하였다 (농도 11% (0.4 phr)). 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 교반하였다. 5 kg의 에탄올 내로 도입함으로써 중합체를 침전시키고 이르가녹스 1520(0.2 phr)으로 안정화시키고 70℃에서 진공 하에 건조시켰다. 건조 후 중량: 95 g
- [0136] 최종 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 82 MU;
- [0137] MSR (3) = 0.35;
- [0138] 겔 함량 8.5 중량%
- [0139] 미세구조: 97.6 중량%의 1,4-시스; 1.7 중량%의 1,4-트랜스; 0.7 중량%의 1,2-비닐
- [0140] 상기 고분자량 네오디뮴-촉매된 폴리부타디엔은 8.5 중량%에 달하는 겔화를 나타냈으며, 초기 무니 점도보다 127.8%의 큰 단계적 무니 값 증가를 나타냈다.
- [0141] 그에 따른 개질 계수는 2.2였다.
- [0142] **본 발명의 실시예 1: 겔화 없이, 83%의 높은 단계적 무니 값 증가를 갖는 NdBR**
- [0143] 중합 공정:
- [0144] 8,500 g의 헥산 (분자 체로 건조된 것), 1,300 g의 1,3-부타디엔, 29.2 mmol의 디이소부틸알루미늄 히드라이드의 헥산 중 20% 용액, 1.44 mmol의 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드의 헥산 중 10% 용액, 및 1.44 mmol의 네오디뮴 베르사테이트의 헥산 중 40% 용액을, 건조한 질소-불활성화된 20 L 들이 스틸제 오토클레이브 내에 도입하였다. 계를 교반하면서 73℃로 가열하고, 상기 혼합물을 교반하면서 60분 동안 중합시켰다. 전환 샘플을 취하였다. 중합 공정 후 부타디엔 전환율은 99.5%였다.
- [0145] 6.5 g의 스테아르산(0.5 phr)을 첨가하여 중합 공정을 종결시켰다. 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 더 유지시켰다.
- [0146] 초기 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 24 MU
- [0147] MSR (2) = 0.78.
- [0148] 개질:
- [0149] 720 g의 중합체 용액을 2 L 들이 유리 반응기 내로 옮겼다. 개질 공정을 위해, 1.24 g의 이염화이황의 ESO 중 용액을 첨가하였다 (농도 54% (0.7 phr)). 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 교반하였다. 5 kg의 에탄올 내로 도입함으로써 중합체를 침전시키고 이르가녹스 1520(0.2 phr)으로 안정화시키고 70℃에서 진공 하에 건조시켰다. 건조 후 중량: 95.2 g

- [0150] 최종 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 44 MU;
- [0151] MSR (3) = 0.46;
- [0152] 겔 함량 0.3 중량% 미만
- [0153] 미세구조: 97.4 중량%의 1,4-시스; 1.9 중량%의 1,4-트랜스; 0.6 중량%의 1,2-비닐
- [0154] 그에 따른 개질 계수는 1.7였다.
- [0155] **본 발명의 실시예 2: 겔화 없이, 55%의 높은 단계적 무니 값 증가를 갖는 NdBR**
- [0156] 중합 공정:
- [0157] 8,500 g의 헥산 (분자 체로 건조된 것), 1,300 g의 1,3-부타디엔, 21 mmol의 디이소부틸알루미늄 히드라이드의 헥산 중 20% 용액, 1.44 mmol의 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드의 헥산 중 10% 용액, 및 1.44 mmol의 네오디뮴 베르사테이트의 헥산 중 40% 용액을, 건조한 질소-불활성화된 20 L 들이 스틸제 오토클레이브 내에 도입하였다. 계를 교반하면서 73℃로 가열하고, 상기 혼합물을 교반하면서 60분 동안 중합시켰다. 전환 샘플을 취하였다. 중합 공정 후 부타디엔 전환율은 98.7%였다.
- [0158] 6.5 g의 스테아르산(0.5 phr)을 첨가하여 중합 공정을 종결시켰다. 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 더 유지시켰다.
- [0159] 초기 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 40 MU
- [0160] MSR (2) = 0.65.
- [0161] 개질:
- [0162] 720 g의 중합체 용액을 2 L 들이 유리 반응기 내로 옮겼다. 개질 공정을 위해, 0.40 g의 이염화이황의 ESO 중 용액을 첨가하였다 (농도 64% (0.3 phr)). 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 교반하였다. 5 kg의 에탄올 내로 도입함으로써 중합체를 침전시키고 이르가녹스 1520(0.2 phr)으로 안정화시키고 70℃에서 진공 하에 건조시켰다. 건조 후 중량: 95.1 g
- [0163] 최종 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 62 MU;
- [0164] MSR (3) = 0.36;
- [0165] 겔 함량 0.3 중량% 미만
- [0166] 미세구조: 97.4 중량%의 1,4-시스; 2.0 중량%의 1,4-트랜스; 0.6 중량%의 1,2-비닐
- [0167] 몰 질량: Mn = 202 kg/mol, Mw = 418 kg/mol, Mz = 1050 kg/mol; 다분산도 (Mw/Mn) = 2.07
- [0168] 용액 점도: 218 mPas
- [0169] 그에 따른 개질 계수는 1.8이었다.
- [0170] **본 발명의 실시예 3: 겔화 없이, 97%의 높은 단계적 무니 값 증가를 갖는 NdBR**
- [0171] 중합 공정:
- [0172] 8,500 g의 헥산 (분자 체로 건조된 것), 1,300 g의 1,3-부타디엔, 21 mmol의 디이소부틸알루미늄 히드라이드의 헥산 중 20% 용액, 1.44 mmol의 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드의 헥산 중 10% 용액, 및 1.44 mmol의 네오디뮴 베르사테이트의 헥산 중 40% 용액을, 건조한 질소-불활성화된 20 L 들이 스틸제 오토클레이브 내에 도입하였다. 계를 교반하면서 73℃로 가열하고, 상기 혼합물을 교반하면서 60분 동안 중합시켰다. 전환 샘플을 취하였다. 중합 공정 후 부타디엔 전환율은 99.5%였다. 중합 용액을 종결시키지 않고 직접 추가 처리하였다. 중합체 샘플을 취하여, 중합체의 무니 값을 측정하였다.
- [0173] 예비중합체의 초기 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 37 MU
- [0174] MSR (2) = 0.65.
- [0175] 개질:
- [0176] 720 g의 중합체 용액을 2 L 들이 유리 반응기 내로 옮겼다. 개질 공정을 위해, 0.76 g의 이염화이황의 ESO 중



용액을 첨가하였다 (농도 37.5% (0.3 phr)). 상기 용액을 65℃에서 15분 동안 교반하였다. 5 kg의 에탄올 내로 도입함으로써 중합체를 침전시키고 이르가녹스 1520(0.2 phr)으로 안정화시키고 70℃에서 진공 하에 건조시켰다. 건조 후 중량: 95.1 g

[0177] 최종 무니 점도 (100℃에서 ML 1+4): 73 MU;

[0178] MSR (3) = 0.33;

[0179] 겔 함량 0.3 중량% 미만

[0180] 미세구조: 97.7 중량%의 1,4-시스; 1.7 중량%의 1,4-트랜스; 0.6 중량%의 1,2-비닐

[0181] 개질 계수(MC)는 1.97이었다.

[0182] 청구된 방법에 의해 제조된 NdBR은 모두, 무니 값의 큰 단계적 증가를 나타냈다. 최종 무니 점도는, 0.3 중량% 미만의 겔 함량을 갖는 NdBR의 초기 무니 점도보다 50%를 초과하여 높았다.

[0183] 시험:

[0184] A. 바엘라스(BAYELAS) MO AQ 259 - A LAB 방법을 기초로 하는 중량측정 방법에 의한, 폴리부타디엔의 스티렌 중 겔 함량의 측정:

[0185] 25.0 g의 중합체를 0.1 g의 정확도로 실험실용 저울 위에서 무게 단다. 모서리를 잘라내어 실험 전에 폐기한다. 중합체를 작은 조각으로 절단한다. 850 ml의 여과된 스티렌을 1 리터 들이 주둥이-넓은 병에 넣고, 상기 중합체를 진탕기 위에서 약 4시간 동안 용해시켰다.

[0186] 실험 전에 불게 가열된, 메쉬의 폭이 0.036 mm,  $\phi$  50 mm의 와이어 망사로 이루어진 와이어 망을 데시케이터 내 데시케이터 병 안에서 냉각시킨다. 냉각시킨 후, 와이어 망을 데시케이터 병으로부터 꺼내어 분석용 저울 위에서 0.1 mg의 정확도로 무게 단다. 이를 중량 A로 한다. 각각 3개의 유리 비커에 100 ml의 여과된 스티렌을 공급한다. 지름 50 mm의 와이어 망을 "겔만(Gelman)" 금속 여과 시스템 (봉합-필터-봉합)에 넣고, 나사를 이용하여 깔때기를 제 자리에 부착한다.

[0187] 이제 중합체 용액을 필터를 통해 붓는다. 스티렌이 담긴 3개의 유리 비커의 첫 번째 것을 사용하여 상기 주둥이-넓은 병을 행구하고, 그 용액을 마찬가지로 필터에 통과시킨다. 2개의 다른 스티렌 분량은 그 후 필터를 행구는데 사용한다.

[0188] 다음, 집계를 사용하여 필터를 조심스럽게 제거하고, 깨끗한 종이 티슈 위에 놓는다. 집계를 이용하여 필터의 모서리에 조심스럽게 압력을 첨가한다. 렌즈를 이용하여 스티렌의 증발을 관찰한다. 스티렌으로 아직 적셔진 축축한 와이어 필터가, 스티렌의 양이 감소함에 따라 가시적으로 희미해진다. 일단 모든 필터 메쉬에서 스티렌이 없어지면, 이를 즉시 다시 저울 위에서 무게 단다. 이를 중량 B로 한다.

[0189] 필터를 두 번째 무게 단 후, 이를 100℃(±5℃)의 건조 오븐에서 15분 동안 건조시켜 건조 겔 함량을 측정한다. 여기서 필터는 개방된 데시케이터 병 안에 있다. 건조 후, 필터와 함께 상기 병을 데시케이터에 약 10분 동안 둔 다음, 다시 무게 단다. 이를 중량 C로 한다.

[0190] 계산:

$$\text{습윤 겔} = \frac{(B - A) * 10^6}{25} \quad [\text{ppm}]$$

$$\text{건조 겔} = \frac{(C - A) * 10^6}{25} \quad [\text{ppm}]$$

$$\text{팽윤 지수} = \frac{\text{습윤 겔}}{\text{건조 겔}} \quad [\text{무차원}]$$

[0191]

[0192] B: ASTM D1646-00에 따른 무니 점도 및 무니 응력 이완

[0193] C: ISO 3105에 따른 용액 점도:

[0194] 브룩필드 DV-I 회전식 점도계를 사용하여 실온에서 중합체의 톨루엔 중 5.43% 용액의 점도를 측정한다.

- [0195] D: 커렌타(Currenta)로 GPC를 수행하였다.
- [0196] E: 미세구조 결정.
- [0197] 커렌타, ELA 101: 중합체의 톨루엔 중 용액을 KBr 윈도우 위에 놓고, 용매를 증발시킨 다음, 중합체 막을 2개의 KBr 윈도우 사이에서 FTIR 분광법으로 조사한다.
- [0198] ESB0: 코그니스(Cognis) 제품인 에폭시화 대두 오일
- [0199] 이르가녹스 1520: 바스프(BASF) 제품인 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레솔
- [0200] **II. 고무 혼합물 및 가황물의 제조**
- [0201] 비교 실시예 2는 매우 높은 겔 함량 때문에 배합물 시험에 부적합하다.
- [0202] 무니 값의 단계적 증가 없이, Nd-축매된 폴리부타디엔으로 부나(BUNA)<sup>TM</sup> CB22, 및 또한 비교 실시예 1에서 수득된 중합체 및 본 발명의 실시예에서 수득된 청구된 중합체를 포함하는 고무 혼합물들을 제조하였다. 표 2에 혼합물의 구성성분을 나열한다. 혼합물들은 초기에 황 및 촉진제 없이 1.5 L 들이 혼련기에서 제조되었다. 혼합물 구성성분인 황과 촉진제는 그 후 롤 위에서 40℃에서 혼합되었다.
- [0203] 비교 실시예 1에서 수득된 NdBR의 초기 무니 점도는 39 MU였고; 본 발명의 실시예 2에서 수득된 청구된 NdBR의 초기 무니 점도는 39 MU였다. 무니 값의 단계적 증가 없이 부나 CB22의 무니 점도는 63 MU였다.
- [0204] 혼합물 연구에 사용된 물질들은 다음과 같다:

**표 1**

상표명	제조사
Nd 폴리부타디엔으로서 부나 <sup>TM</sup> CB 22	란세스 도이칠란트 게엠베하(Lanxess Deutschland GmbH)
카본 블랙으로서 코락스(CORAX) N 326	에보닉 데구사 게엠베하(Evonik Degussa GmbH)
오일로서 비바텍(VIVATEC) 500	한젠 운트 로젠탈 카게(Hansen und Rosenthal KG)
산화아연으로서 진크바이츠 룻지겔(ZINKWEIß ROTSIEGEL)	그릴로 진크시드 게엠베하(Grillo Zinkoxid GmbH)
스테아르산으로서 에데노르(EDENOR) C 18 98-100	칼딕 도이칠란트 게엠베하(Caldic Deutschland GmbH)
안정화제로서 벌카녹스(VULKANOX) 4020/LG	란세스 도이칠란트 게엠베하
안정화제로서 벌카녹스 HS/LG	란세스 도이칠란트 게엠베하
촉진제로서 벌카시트(VULKACIT) <sup>®</sup> CZ/EGC	란세스 도이칠란트 게엠베하
황으로서 레노그란(RHENOGRAN) IS 60-75	라인케미 라이나우 게엠베하(RheinChemie Rheinau GmbH)
TSR / RSS 3 DEFO 700	테포 700 천연 고무

[0205]



표 2

혼합물의 구성

NdBR	CE1	IE2	CE2	CE1*	IE2*	CE2*
비교 실시예 1	100			70		
본 발명의 실시예 2		100			70	
부나 CB 22			100			70
TSR/RSS 3 데포 700				30	30	30
코락스 N 326	50	50	50	50	50	50
비바텍 500	4	4	4	4	4	4
진크마이츠 못지겔	2	2	2	2	2	2
에데노르 C 18 98-100	3	3	3	3	3	3
벌카녹스 4020/LG	2	2	2	2	2	2
벌카녹스 HS/LG	3	3	3	3	3	3
벌카시트 CZ/EGC	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
레노그란 IS 60-75	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36	2.36

[0206]

[0207]

배합적성의 평가를 위해, 밀링된(milled) 시트를 혼합의 전과 후에 평가하여 고무 화학물질을 도입하였다. 혼합물 CE1 및 CE1\*, 및 또한 본 발명에 따른 IE2 및 IE2\*는 매끈한 밀링된 시트를 나타낸 한편, 개질되지 않은 부나 CB22를 사용한 혼합물 CE2 및 CE2\*는 매우 심한 늘어짐과 부적절한 물과의 접촉을 가지고 불균질한 밀링된 시트를 나타냈다.

[0208]

언급된 표준에 따라 가황물에 대하여 다음 성질을 측정하였다:

[0209]

DIN 53505: 23℃ 및 70℃에서의 쇼어 A 정도

[0210]

DIN 53512: 23℃ 및 70℃에서의 반발 탄력성 ("R23")

[0211]

DIN 53504: 10%, 25%, 50%, 100%, 200% 및 300% 신율에서 응력 값 ( $\sigma_{10}$ ,  $\sigma_{25}$ ,  $\sigma_{50}$ ,  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{200}$  및  $\sigma_{300}$ ), 인장 강도 및 파단 시 신율

[0212]

DIN 53516: 마모 값

[0213]

가보-테스탄라겐 게엠베하(Gabo-Testanlagen GmbH, 독일 알텐 소재)의 제품인 에플렉서 장치(Eplexor) 500 N)를 사용하여 동력학적 성질을 측정하였다 (-60℃ 내지 0℃의 온도 범위에서 보관 탄성률 E'의 온도 의존성, 및 또한 60℃에서의  $\tan \delta$ ). 상기 값은 1 K/min의 가열 속도로 -100℃ 내지 +100℃의 온도 범위에서 원통형 샘플 위 10 Hz로 DIN 53513에 따라 측정되었다. 상기 측정은 1%의 고정 압축 및 0.1%의 동력학적 변형으로 압축 방식으로 수행되었다.

[0214]

상기 방법을 사용하여 다음 변수들을 획득하였으며, 여기서 용어들은 ASTM D5992-96에 따른다.

[0215]

E' (-60℃): -60℃에서의 보관 탄성률

[0216]

E' (-50℃): -50℃에서의 보관 탄성률

[0217]

E' (-40℃): -40℃에서의 보관 탄성률

[0218]

E' (-30℃): -30℃에서의 보관 탄성률

- [0219] E' (-20℃): -20℃에서의 보관 탄성률
- [0220] E' (-10℃): -10℃에서의 보관 탄성률
- [0221] E' (0℃): 0℃에서의 보관 탄성률
- [0222] 및 또한
- [0223]  $\tan \delta$  (60℃): 60℃에서의 손실 인자 (E"/E').
- [0224] E'는 빙설 위에서 동절기 타이어의 접지면의 그림을 나타낸다. E'가 감소할수록, 그림은 개선된다.
- [0225]  $\tan \delta$  (60℃)는 작업 조건 하에 타이어로부터의 이력 손실의 척도이다.  $\tan \delta$  (60℃)가 감소할수록, 타이어의 구름 저항이 감소한다.
- [0226] 표 3은 혼합물의 가황물 특성을 나타낸다.

표 3

가황물 특성

		CE1	IE2	CE2	CE1*	IE2*	CE2*
시험	단위						
ML 1+4/100	MU	49.7	59.0	75.1	50.5	56.9	68.7
23°C에서 ShA 경도		59.5	60.4	61.6	58.0	59.1	60.3

[0227]

		CE1	IE2	CE2	CE1*	IE2*	CE2*
인장 신율							
23°C 에서 S10	MPa	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5
23°C 에서 S300	MPa	7.3	8.5	8.3	8.3	8.9	8.6
S300/S10		14.6	17	13.8	16.6	17.8	17.2
60°C에서 MTS 진폭 범위							
G* (0.5%) 1 차 측정		1.91	1.89	1.91	1.94	1.88	1.98
G* (15%) 1 차 측정		1.16	1.19	1.22	1.12	1.12	1.19
최대 tan d		0.13	0.121	0.116	0.137	0.122	0.119
반발 탄력성							
60°C 에서	%	63.3	64.6	65.7	61.8	63.3	62.0
동력학적 감폭, DIN 53513							
E'(0°C)	MPa	10.37	9.43	9.34	12.42	10.67	12.54
E' (23°C)	MPa	9.2	8.47	8.43	10.7	9.3	10.92
E' (60°C)	MPa	8.34	7.83	7.85	9.19	8.19	9.56
E''(0°C)	MPa	0.87	0.74	0.63	1.17	0.94	1.09
E'' (23°C)	MPa	0.67	0.57	0.49	0.83	0.67	0.78
E'' (60°C)	MPa	0.55	0.44	0.34	0.59	0.47	0.54
E*(0°C)	MPa	10.41	9.46	9.36	12.47	10.71	12.59
E* (23°C)	MPa	9.22	8.49	8.44	10.73	9.33	10.95
E* (60°C)	MPa	8.36	7.84	7.86	9.21	8.21	9.58
tan d (0°C)		0.085	0.08	0.068	0.095	0.089	0.088

[0228]

		CE1	IE2	CE2	CE1*	IE2*	CE2*
tan d (23°C)		0.073	0.068	0.059	0.078	0.073	0.072
tan d (60°C)		0.067	0.058	0.045	0.065	0.058	0.058
마모, DIN 53516							
마모 값	mm <sup>3</sup>	13	12	15	29	29	33

[0229]

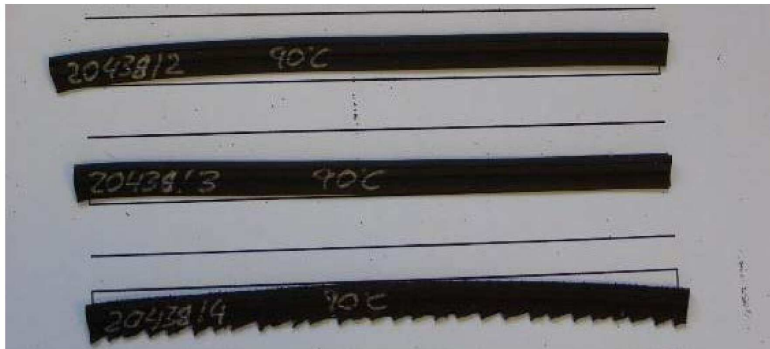
[0230] 비교 실시예 CE1 및 CE1\*과 비교할 때, 본 발명에 따른 IE2 및 IE2\*는 낮은 구름 저항, 예를 들어 60°C에서의 높은 반발 탄력성, 60°C에서 MTS 시험 중 낮은 탄젠트 델타 최대값 및 에플렉서 시험 중 60°C에서 낮은 탄젠트 델타, 더 큰 S300/S10 지수로부터 인지되는 인장 신율 시험에서의 더 좋은 결과, 및 또한 마모 시험에서의 매우 양호한 낮은 값에 대한 지표에서 현저한 개선을 나타냈다.

[0231] 비교 실시예 CE2 및 CE2\*에서 개질되지 않은 부나 CB22와 비교할 때, 본 발명의 실시예 IE2 및 IE2\*는 현저하게 매끄럽고 균질한 밀링된 시트 및 완전히 만족스러운 가베이(Garvey) 압출물로부터 인지되는 바, 가공 품질에서의 현저한 개선을 나타내면서, 배합물 성질이 비교적 양호하였다.

- [0232] 도 1은 90℃ 및 50 rpm의 회전 속도에서 비교 실시예 CE1, 본 발명의 실시예 IE2 및 비교 실시예 CE2로부터의 가베이 압출물을 나타낸다 (위에서부터 아래로).
- [0233] CE1 및 IE2는 매끈한 압출물을 제공하는 한편, CE2는 뚜렷한 톱니형의 윤곽을 갖는다.
- [0234] 전반적으로, 무니 값에 있어서 50%를 초과하는 큰 단계적 증가를 갖는 청구된 중합체는 가공이 쉽고 매끈한 압출물을 제공하는 혼합물을 제조하는 데 사용될 수 있지만, 배합물의 물리적 성질 면에서는 가공하기 어려운 개질되지 않은 네오디움-축매된 폴리부타디엔 고무와 동등한 것으로 밝혀졌다.

## 도면

### 도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제14항

【변경전】

염화황, 이염화이황, 이염화황 및/또는 티오닐 클로라이드

【변경후】

염화황

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제9항

【변경전】

염화황 또는 이염화이황, 이염화황 및/또는 티오닐 클로라이드

【변경후】

염화황