(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월21일
(11) 등록번호 10-0788141
(24) 등록일자 2007년12월14일

(51) Int. Cl.
C08L 23/22 (2006.01) *B29D 23/24* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2001-0076471
(22) 출원일자 2001년12월05일
심사청구일자 2006년09월01일
(65) 공개번호 10-2002-0046164
(43) 공개일자 2002년06월20일
(30) 우선권주장
00126553.7 2000년12월12일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR 1019970006339 A
GB 870947 A
US 4014852 A
JP 04359943 A
전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
란세스 도이치란트 게엠베하
독일 51369 레버쿠센
(72) 발명자
랑스타인,게르하르트
독일51515퀴르텐암린겐스토크43
보넨폴,마르틴
독일51375레버쿠센게첼리날레57
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 장수길

심사관 : 김종섭

(54) 타이어 튜브용 고무 조성물

(57) 요 약

본 발명의 목적은, 타이어의 타이어 튜브용 고무 조성물, 더욱 특별하게는 자동차 타이어의 타이어 튜브용 고무 조성물로서, 상기 고무 조성물이 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체, 특히 낮은 겔 함량의 고 분자량 부틸 고무, 또는 이소부텐, 이소프렌 및 임의로 추가의 단량체들로부터 합성되고 2.5 몰% 초과의 다올레핀 함량, 240 kg/몰 초과의 분자량 Mw 및 1.2 중량% 미만의 겔 함량을 갖는 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체, 및(또는) 할로겐화된 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체, 특히 할로겐화된 낮은 겔 함량의 고 분자량 부틸 고무, 또는 이소부텐, 이소프렌 및 임의로 추가의 단량체들로부터 합성되고 2.5 몰% 초과의 다올레핀 함량, 240 kg/몰 초과의 분자량 Mw 및 1.2 중량% 미만의 겔 함량을 갖는 할로겐화된 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체를 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물, 상기 고무 조성물의 제조 방법, 및 상기 고무 조성물을 포함하는 타이어 튜브를 제공하는데 있다.

(72) 발명자

섬너,안토니

독일51061퀼른드라이잠베크48

베르헬스트,마르크

벨기에2900쇼텐알베르트디노이를란14

특허청구의 범위

청구항 1

고무 조성물이 2.5 몰% 초과의 다올레핀 함량, 240 kg/몰 초과의 분자량 Mw 및 1.2 중량% 미만의 겔 함량을 갖는 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체를 포함함을 특징으로 하는, 타이어 튜브를 위한 타이어용 고무 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 고무 조성물이 낮은 겔 함량의 고 분자량 부틸 고무를 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고무 조성물이 이소부텐 및 이소프렌으로부터 합성된 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체를 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고무 조성물이 천연 고무, BR, ABR, CR, IR, SBR, NBR, HNBR, EPDM, FKM, 할로겐화 이소올레핀 공중합체 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 고무를 더 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고무 조성물이 카본 블랙, 광물 충진제 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 충진제를 더 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고무 조성물이 니트로사민이 없는 가교제를 단독으로 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 7

2.5 몰% 초과의 다올레핀 함량, 240 kg/몰 초과의 분자량 Mw 및 1.2 중량% 미만의 겔 함량을 갖는 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체를 고무, 충진제, 가황제, 쿠마론 수지, 첨가제로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물과 혼합함을 특징으로 하는, 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 고무 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체가, 하나 이상의 이소올레핀 및 하나 이상의 다올레핀을 촉매/개시제 및 유기 니트로 화합물의 존재하에서 중합하는 것을 포함하는 방법으로 제조됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 유기 니트로 화합물이 하기 화학식 1의 화합물인 방법.

<화학식 1>

$R\text{-}NO_2$

상기 식에서, R은 H, C_1~C_{18} 알킬, C_3~C_{18} 시클로알킬 또는 C_6~C_{24} 시클로아릴을 나타낸다.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 반응 매질중의 상기 유기 니트로 화합물의 농도가 1 내지 1000 ppm의 범위인 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 촉매/개시제가 바나듐 화합물, 지르코늄 할로게니드, 하프늄 할로게니드, 이들의 2 또는 3종의 혼합물, 및 이들의 1, 2 또는 3종과 $AlCl_3$와의 혼합물로 구성된 군, 및 $AlCl_3$ 유도가능한 촉매계, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 클로라이드, 사염화티탄, 사염화주석, 삼플루오르화붕소, 삼염화붕소 또는 메틸알룸옥산으로부터 선택되는 방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어 튜브.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 반응 매질중의 상기 유기 니트로 화합물의 농도가 1 내지 1000 ppm의 범위인 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서, 상기 촉매/개시제가 바나듐 화합물, 지르코늄 할로게니드, 하프늄 할로게니드, 이들의 2 또는 3종의 혼합물, 및 이들의 1, 2 또는 3종과 $AlCl_3$와의 혼합물로 구성된 군, 및 $AlCl_3$ 유도가능한 촉매계, 디에틸알루미늄 클로라이드, 에틸알루미늄 클로라이드, 사염화티탄, 사염화주석, 삼플루오르화붕소, 삼염화붕소 또는 메틸알룸옥산으로부터 선택되는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 고무 조성물이 상기 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체의 염소화 공중합체를 더 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 16

제 3 항에 있어서, 상기 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체가 이소부텐, 이소프렌 및 추가의 단량체들로부터 합성된 것임을 특징으로 하는 고무 조성물.

청구항 17

제 8 항에 있어서, 상기 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체가, 하나 이상의 이소올레핀, 하나 이상의 다올레핀 및 추가의 단량체들을 촉매/개시제 및 유기 니트로 화합물의 존재하에서 중합하는 것을 포함하는 방법으로 제조됨을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 타이어 튜브용 고무 조성물, 더욱 특별하게는 자동차 타이어의 타이어 튜브용 고무 조성물에 관한 것이다.

<2> 통상적으로 공기-함유 타이어의 내부 압력을 유지하기 위해서 2 가지 유형의 타이어 구조, 다시말해서 타이어 및 타이어와 통합되지 않은 튜브로 이루어진 구조 및 타이어 자체가 공기의 용기로서 작용하는 튜브리스 구조가 존재하는 것이 공지되어 있다.

<3> 말할 필요도 없이, 튜브의 역할은 공기의 방출을 막는 것이고, 따라서 튜브와 밸브의 접합부에서의 기밀성(air tightness) 뿐만 아니라 튜브 자체의 벽의 기체 투과성 (역으로 말해, 기밀성)이 중요한 요인이다.

<4> 기체 투과성은 사용되는 중합체의 고유의 특성이다. 실제로, 부틸 고무 (이소부틸렌-이소프렌 고무, IIR)보다 더 양호한 중합체는 없다. 현재에도, 튜브는 IIR을 주 성분으로 사용하여 통상 제조되고 있다.

<5> 부틸 고무는 이소올레핀과 공단량체로서 하나 이상의 다올레핀(multiolefin)과의 공중합체이다. 통상적인 부틸은 다량의 이소올레핀과 소량 (2.5 중량% 이하)의 다올레핀을 포함한다. 바람직한 이소올레핀은 이소부틸렌이다.

<6> 적절한 다올레핀은 이소프렌, 부타디엔, 디메틸 부타디엔, 피페릴렌 등을 포함하며, 이중에서 이소프렌이 바람직하다.

<7> 부틸 고무는 일반적으로 부형제로서 메틸 클로라이드 및 중합 개시제로서 프리에델-크래프츠(Friedel-Crafts) 촉매를 사용하여 슬러리 공정으로 제조된다. 메틸 클로라이드는 $AlCl_3$가 비교적 저렴하고 프리에델-크래프츠 촉매가 이소부틸렌 및 이소프렌 공단량체에서와 같이 그것에 용해된다는 장점을 제공한다. 추가로, 부틸 고무 중합체는 메틸 클로라이드에 불용성이고 미립자로서 용액 밖으로 석출된다. 중합은 일반적으로 약 -90 ℃ 내지 -100 ℃의 온도에서 수행된다. 참조: 미국 특허 2,356,128호 및 문헌 [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, A23권, 1993, p288-295]. 고무 용도를 위해 충분히 높은 분자량을 달성하기 위해서는 낮은 중합 온도가 요구된다.

<8> 그러나, 타이어에 존재하는 기타 고 불포화 디엔 고무 (BR, NR 또는 SBR)와 더욱 효율적으로 가교시키고, 따라서 타이어 튜브의 성능을 개선시키고 테트라메틸 티우람 디설파이드(TMTD)로서 니트로사민 생성 촉진제를 사용하지 않고도 충분히 빠르게 경화시키기 위해서는, 더욱 높은 불포화도가 바람직하다.

<9> 반응 온도를 상승시키거나 단량체 공급물중의 이소프렌의 양을 증가시키면 중합체 특성이 더욱 불량해지고, 특히 분자량이 더욱 낮아진다. 다올레핀 공단량체의 분자량 저하 효과는 원칙적으로 훨씬 더 낮은 반응 온도에 의해 상쇄될 수도 있다. 그러나, 이 경우에 부 반응이 일어나고 그 결과 겔화가 상당한 정도로 발생된다. -120 ℃ 주변의 반응 온도에서 일어나는 겔화와 그를 감소시키기 위해 가능한 선택사항이 문헌[W.A.Thaler, D.J.Buckley Sr., Meeting of the Rubber Division, ACS, 미국 오하이오주 클레브랜드, 1975년 5월 6-9일, Rubber Chemistry & Technology 49, 960-966 (1976)]에 기재되어 있다. 이 목적을 위해 요구되는 CS_2와 같은 보조 용매들은 취급이 곤란할 뿐만 아니라, 타이어 튜브에서 부틸 고무의 성능을 방해하는 비교적 높은 농도로 사용되어야만 한다.

<10> EP-A1-818 476호에는, 비교적 저온 및 통상적인 농도(공급물 중에 대략 2몰%)보다 약간 높은 이소프렌 농도의 존재하에서 바나듐 개시제 체계를 사용하는 것이 공지되어 있으나, >2.5 몰%의 이소프렌 농도의 존재하에 -120 ℃에서 $AlCl_3$-촉매된 공중합을 수행하면 -70 ℃의 온도에서도 겔화가 일어난다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<11> 본 발명의 목적은, 타이어 튜브용 고무 조성물, 더욱 특별하게는 자동차 타이어의 타이어 튜브용 고무 조성물로서, 상기 고무 조성물이 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체, 특히 낮은 겔 함량의 고 분자량 부틸 고무, 또는 이소부텐, 이소프렌 및 임의로 추가의 단량체로부터 합성되고 2.5 몰% 초과의 다올레핀 함량, 240 kg/몰 초과의 분자량 Mw 및 1.2 중량% 미만의 겔 함량을 갖는 낮은 겔 함량의 고 분자량 이소올레핀 다올레핀 공중합체를 포함하고, 임의로 낮은 겔 함량의 고 분자량 염소화 이소올레핀 다올레핀 공중합체를 포함함을 특징으로 하는 고무 조성물을 제공하는데 있다.

<12> 본 발명의 다른 목적은 상기 고무 조성물의 제조 방법을 제공하는데 있다.

<13> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고무 조성물을 포함하는 타이어 튜브를 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

<14> 조성물에서 사용되는 공중합체를 수득하기 위해 중합되는 단량체에 관하여, 본 발명에서의 표현 이소올레핀은 바람직하게는 4 내지 16개의 탄소 원자를 가진 이소올레핀을 나타내기 위해 사용되며, 이중에서 이소부텐이 바람직하다.

<15> 다올레핀으로서는, 당업자에게 공지된 이소올레핀과 공중합가능한 모든 다올레핀이 사용될 수 있다. 디엔이 바람직하게 사용된다. 이소프렌이 특히 바람직하게 사용된다.

<16> 임의의 단량체로서는, 당업자에게 공지된 이소올레핀 및(또는) 디엔과 공중합가능한 모든 단량체가 사용될 수 있다. 스티렌, 알파-메틸 스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌, 4-비닐톨

루엔을 포함한 각종 알킬 스티렌이 바람직하게 사용된다.

<17> 다올레핀 함량은 2.5 몰% 초과, 바람직하게는 3.5 몰% 초과, 더욱 바람직하게는 5 몰% 초과, 더욱 더 바람직하게는 7 몰% 초과이다.

<18> 분자량 Mw는 240 kg/몰 초과, 바람직하게는 300 kg/몰 초과, 더욱 바람직하게는 350 kg/몰 초과, 더욱 더 바람직하게는 400 kg/몰 초과이다.

<19> 겔 함량은 1.2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.8 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 0.7 중량% 미만이다.

<20> 중합은 바람직하게는 유기 니트로 화합물 및, 바나듐 화합물, 지르코늄 할로게니드, 하프늄 할로게니드, 이들의 2 또는 3종의 혼합물, 및 이들의 1, 2 또는 3종과 $AlCl_3$와의 혼합물로 구성된 군 및 $AlCl_3$ 유도가능한 촉매계, 염화디에틸알루미늄, 염화에틸알루미늄, 사염화티탄, 사염화주석, 삼플루오르화붕소, 삼염화붕소 또는 메틸알룸옥산으로부터 선택되는 촉매/개시제의 존재하에서 수행된다.

<21> 중합은 바람직하게는 클로로알칸과 같은 적절한 용매중에서,

<22> - 바나듐 촉매의 경우에는, 촉매가 단량체의 존재하에서 니트로유기 화합물과 단독으로 접촉되도록,

<23> - 지르코늄/하프늄 촉매의 경우에는, 촉매가 단량체의 부재하에서 니트로유기 화합물과 단독으로 접촉되도록 하는 방식으로 수행된다.

<24> 본 방법에서 사용되는 니트로 화합물은 널리 공지되어 있으며 일반적으로 입수가능하다. 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 니트로 화합물은 동시계류중인 DE 100 42 118.0 (본 명세서에서 참고문헌으로 포함됨)에 개시되어 있으며, 하기 화학식 1로 정의된다.

화학식 1

<25> $R-NO_2$

<26> 상기 식에서, R은 H, C_1~C_{18} 알킬, C_3~C_{18} 시클로알킬 또는 C_6~C_{24} 시클로아릴로부터 선택된다.

<27> C_1~C_{18} 알킬은 당업자에게 공지된 1 내지 18개의 탄소 원자를 가진 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기를 의미하는 것이고, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, 네오펜틸, 헥실, 및 추가의 상동체이며, 이들 자체는 벤질과 같이 치환될 수도 있다. 이와 관련하여 고려될 수 있는 치환기들은 특히 알킬 또는 알콕시 및 시클로알킬 또는 아릴, 예컨대 벤조일, 트리메틸페닐, 에틸페닐이다, 메틸, 에틸 및 벤질이 바람직하다.

<28> C_6~C_{24} 아릴은 당업자에게 공지된 6 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 단일- 또는 다중고리 아릴 잔기를 의미하고, 예컨대 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 페난트라세닐 및 플루오레닐이며, 이들 자체는 더욱 치환될 수도 있다. 특히 이와 관련하여 고려될 수 있는 치환기는 알킬 또는 알콕시, 및 시클로알킬 또는 아릴, 예컨대 톨로일 및 메틸플루오레닐이다. 페닐이 바람직하다.

<29> C_3~C_{18} 시클로알킬은 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 단일- 또는 다중고리 시클로알킬 잔기를 의미하며, 예컨대 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸 및 추가의 상동체이고, 이들 자체는 더욱 치환될 수도 있다. 특히 이와 관련하여 고려될 수 있는 치환기들은 알킬 또는 알콕시, 및 시클로알킬 또는 아릴, 예컨대 벤조일, 트리메틸페닐, 에틸페닐이다. 시클로헥실 및 시클로펜틸이 바람직하다.

<30> 반응 매질중의 유기 니트로 화합물의 농도는 바람직하게는 1 내지 15000 ppm, 더욱 바람직하게는 5 내지 500 ppm의 범위이다. 니트로 화합물 대 바나듐의 비율은 바람직하게는 1000:1 정도, 더욱 바람직하게는 100:1 정도, 가장 바람직하게는 10:1 내지 1:1 범위이다. 니트로 화합물 대 지르코늄/하프늄의 비율은 바람직하게는 100:1 정도, 더욱 바람직하게는 25:1 정도, 가장 바람직하게는 14:1 내지 1:1의 범위이다.

<31> 단량체들은 일반적으로 -120 ℃ 내지 +20 ℃ 범위, 바람직하게는 -100 ℃ 내지 -20 ℃ 범위의 온도에서 0.1 내지 4 바아 범위의 압력하에 양이온적으로 중합된다.

<32> 부틸 중합을 위하여 당업자에게 공지된 불활성 용매 또는 희석제들이 용매 또는 희석제 (반응 매질)로서 고려될 수 있다. 이들은 알칸, 클로로알칸, 시클로알칸 또는 방향족을 포함하며, 이들은 종종 할로겐으로 단일- 또는

다치환된다. 헥산/클로로알칸 혼합물, 메틸 클로라이드, 디클로로메탄 또는 이들의 혼합물이 특히 언급될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서 클로로알칸이 바람직하게 사용된다.

<33> 적절한 바나듐 화합물은 본 명세서에 참고문헌으로 포함된 EP A1-818 476호로부터 당업자에게 공지되어 있다. 염화바나듐이 바람직하게 사용된다. 이것은 무수 및 무산소 알칸 또는 클로로알칸 중에서 용액의 형태로 또는 10 중량% 미만의 바나듐 농도를 가진 2종의 혼합물로서 유리하게 사용될 수 있다. 사용하기 전에, 수 분 내지 1000 시간 이하 동안 실온 또는 그 미만에서 V 용액을 저장(숙성)하는 것이 유리할 수도 있다. 이러한 숙성은 빛에 노출과 함께 수행하는 것이 유리할 수도 있다.

<34> 적절한 지르코늄 할로게니드 및 하프늄 할로게니드가 본 명세서에서 참고문헌으로 포함된 DE 100 42 118.0호에 개시되어 있다. 바람직한 것은 이염화지르코늄, 삼염화지르코늄, 사염화지르코늄, 옥시이염화지르코늄, 사플루오르화지르코늄, 사브롬화지르코늄, 및 사요오드화지르코늄, 이염화하프늄, 삼염화하프늄, 옥시이염화하프늄, 사플루오르화하프늄, 사브롬화하프늄, 테트라요오드화하프늄, 및 사염화하프늄이다. 일반적으로, 입체적으로 요구되는 치환기를 가진 지르코늄 및(또는) 하프늄 할로게니드, 예를들어 지르코노센 디클로라이드 또는 비스(메틸시클로펜타디에닐)지르코늄 디클로라이드는 덜 적합하다. 사염화지르코늄이 바람직하다.

<35> 지르코늄 할로게니드 및 하프늄 할로게니드는, 4중량% 미만의 지르코늄/하프늄 농도로, 유기 니트로 화합물의 존재하에서 무수 및 무산소 알칸 또는 클로로알칸중의 용액으로서 또는 이들의 혼합물로서 유리하게 사용된다. 사용 전에, 상기 용액을 실온 또는 그 미만의 온도에서 수 분 내지 1000 시간 이하 동안 저장 (숙성)하는 것이 유리할 수 있다. 이들을 빛의 영향하에서 저장하는 것이 유리할 수 있다.

<36> 중합은 연속적 및 불연속적 양쪽 모두로 수행될 수도 있다. 연속 공정의 경우에, 하기 3개의 공급물 류를 사용하여 방법을 수행하는 것이 바람직하다:

<37> (I) 용매/희석제+이소올레핀 (바람직하게는 이소부텐)

<38> (II) 다올레핀 (바람직하게는, 디엔, 이소프렌) (+ 바나듐 촉매작용의 경우에 유기 니트로 화합물)

<39> (III) 촉매 (+ 지르코늄/하프늄 촉매작용의 경우에 유기 니트로 화합물)

<40> 불연속 공정에서, 방법은 예를들면 다음과 같이 수행될 수도 있다:

<41> 반응 온도로 미리냉각된 반응기에 용매 또는 희석제, 단량체 및, 바나듐 촉매작용의 경우에, 니트로 화합물을 함께 넣는다. 지르코늄/하프늄 촉매작용의 경우에는, 중합 열이 문제없이 소산될 수 있도록, 개시제를 니트로 화합물과 함께 묽은 용액의 형태로 펌프질해 넣는다. 반응 과정은 열의 방출에 의해 탐지될 수 있다.

<42> 모든 공정은 보호 기체 하에서 수행된다. 중합이 일단 완결되면, 페놀성 산화방지제, 예를들어 에탄올에 용해된 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀)로 반응을 종결시킨다.

<43> 본 발명에 따른 방법을 사용하여, 높은 이중 결합 함량 및 동시에 낮은 겔 함량을 가진 신규의 고 분자량 이소올레핀 공중합체를 생성할 수 있다. 이중 결합 함량은 양성자 공명 분광법에 의해 결정된다.

<44> 이 방법은, 본 발명의 화합물의 제조에서 유용한, 2.5 몰% 초과의 공단량체 함량, 240 kg/몰 초과의 분자량 Mw 및 1.2 중량% 미만의 겔 함량을 가진 이소올레핀 공중합체를 제공한다.

<45> 다른 측면에서, 이러한 공중합체들은, 본 발명의 화합물의 제조를 위해 유용한 할로겐화 공중합체를 생성하는 할로겐화 방법의 출발 물질이다. 이러한 할로겐화 공중합체는 상기 기재된 비-할로겐화 공중합체와 함께 사용될 수 있다.

<46> 타이어의 내부 압력을 보유하는 관점에서, 고무 분획이 2.5 몰% 초과의 공단량체 함량, 240 kg/몰 초과의 분자량 Mw 및 1.2 중량% 미만의 겔 함량을 가진 상기 이소올레핀 공중합체 100 내지 60 중량부, 및 보통의 이소올레핀 공중합체 및(또는) 할로겐화 이소올레핀 공중합체 및(또는) 디엔 고무 0 내지 40 중량부로 이루어진 고무 조성물을 적용하는 것이 바람직하다.

<47> 더욱 바람직하게는, 상기 조성물의 고무 분획은 상기 이소올레핀 공중합체로 완전히 이루어지거나 또는 상기 이소올레핀 공중합체를 80 중량부 이상 함유한다. 2.5 몰% 초과의 공단량체 함량, 240 kg/몰 초과의 분자량 Mw 및 1.2 중량% 미만의 겔 함량을 가진 상기 이소올레핀 공중합체를 보통의 부틸 고무 및(또는) 할로겐화 부틸 고무와 배합하는 것이 유리할 수도 있다.

<48> 이소올레핀 공중합체, 특히 할로겐화된 이소올레핀 공중합체는 다른 디엔 고무에 비해 더 높은 내부 압력 보유

특성을 가지지만, 수축방지 특성이 더욱 불량하므로 내부 압력 보유 효과를 증가시키기 위해 할로겐화 부틸 고무의 배합비가 증가될 때, 그에 따라 수축 정도도 또한 증가한다. 그러나, 이러한 단점은 수지를 첨가하고 낮은 BET 표면을 가진 충진제를 조심스럽게 선택함으로써 현저히 억제될 수 있다.

<49> 할로겐화 이소올레핀 고무, 특히 할로겐화 부틸 고무는, 바람직하게는 유기 용매에 용해된 중합체를 할로겐 원천, 예를들어 분자 브롬 또는 염소와 접촉시키고, 반응 혼합물중의 자유 할로겐을 중합체 카커스 (carcass) 상에 첨가하기에 충분한 시간 동안 혼합물을 약 20 ℃ 내지 90 ℃ 범위의 온도로 가열함으로써, 비교적 용이한 이온 반응을 사용하여 제조될 수도 있다.

<50> 다른 연속 방법은 다음과 같다: 중합 반응기로부터의 클로로알칸 (바람직하게는 메틸 클로라이드)중의 냉 부틸 고무 슬러리를, 액체 헥산을 함유하는 드럼내의 교반된 용액에 통과시킨다. 고온 헥산 증기를 플래시 오버헤드 알킬 클로라이드 희석제 및 반응되지 않은 단량체에 도입한다. 미세한 슬러리 입자의 용해가 빨리 일어난다. 얻어진 용액을 역추출하여 미량의 알킬 클로라이드 및 단량체를 제거하고, 플래시 농축에 의해 할로겐화를 위해 바람직한 농도로 만든다. 플래시 농축 단계로부터 회수된 헥산을 응축하고 용액 드럼으로 되돌려 보낸다. 할로겐화 방법에서, 용액중의 부틸 고무를 연속 고-강도 혼합 단계에서 염소 또는 브롬과 접촉시킨다. 할로겐화 단계 동안에 염산 또는 브롬화수소산이 발생하며 이것을 중화시켜야 한다. 할로겐화 방법에 관한 더욱 상세한 설명은, 미국 특허 3,029,191호 및 2,940,960호 뿐만 아니라 연속 염소화 방법을 설명하고 있는 미국 특허 3,099,644호 및 EP-A1-0 803 518호 또는 EP-A1-0 709 401호를 참조하며, 이 특허들 모두는 본 명세서에서 참고문헌으로 포함된다.

<51> 본 발명에서 적절한 다른 방법은 EP-A1-0 803 518호에 개시되어 있으며, 여기에는 용매중에서 C_4~C_6 이소올레핀-C_4~C_6 공액 디올레핀 중합체의 용액을 제조하고, 상기 용액에 브롬을 첨가하고, 상기 브롬을 10 ℃ 내지 60 ℃의 온도에서 상기 중합체와 반응시키고, 브롬화된 이소올레핀-공액 디올레핀 중합체를 분리하고, 브롬의 양이 상기 중합체 중의 공액 디올레핀 1 몰 당 0.30 내지 1.0 몰인 것을 포함하는 방법에 있어서, 상기 용매가 불활성 할로겐-함유 탄화수소를 포함하고, 상기 할로겐-함유 탄화수소는 C2 내지 C6 파라핀계 탄화수소 또는 할로겐화 방향족 탄화수소를 포함하며, 용매가 20 부피% 이하의 물, 또는 물에 가용성이고 중합체 사슬을 실질적으로 산화시키지 않으면서 브롬화수소를 브롬으로 산화시키기에 적절한 산화제 수용액 20 부피% 이하를 더욱 함유함을 특징으로 하는, C_4~C_6 이소올레핀-C_4~C_6 공액 디올레핀 중합체의 개선된 브롬화 방법이 개시되어 있으며, 이는 본 명세서에서 참고문헌으로 포함된 미국 특허의 실행을 위한 것이다.

<52> 당업자라면 더 많은 적절한 할로겐화 방법을 알고 있겠지만, 적절한 할로겐화 방법을 더욱 열거하는 것이 본 발명의 이해를 더욱 촉진하는데 도움이 될 것으로 생각되지는 않는다.

<53> 바람직하게는, 브롬 함량은 4 내지 30 중량%의 범위, 더욱 더 바람직하게는 6 내지 17 중량%, 특히 바람직하게는 6 내지 12.5 중량%이고, 염소 함량은 바람직하게는 2 내지 15 중량%의 범위, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 8 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 6 중량%이다.

<54> 당업자라면 브롬 또는 염소 또는 이둘의 혼합물의 어느 하나가 존재할 수 있음을 이해할 것이다.

<55> 본 발명의 조성물에 존재할 수도 있는 바람직한 디엔 합성 고무는 문헌 [I.Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989]에 개시되어 있으며, 다음을 포함한다.

<56> BR 폴리부타디엔

<57> ABR 부타디엔/아크릴산-C_1~C_4-알킬에스테르-공중합체

<58> CR 폴리클로로프렌

<59> IR 폴리이소프렌

<60> SBR 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위의 스티롤 함량을 가진 스티롤/부타디엔-공중합물

<61> NBR 5 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 아크릴로니트릴 함량을 가진 부타디엔/아크릴로니트릴-공중합체

<62> HNBR 부분적 또는 완전 수소화된 NBR-고무

<63> EPDM 에틸렌/프로필렌/디엔-공중합물

<64> FKM 플루오로중합체 또는 플루오로고무

<65> 및 주어진 중합체들의 혼합물.

<66> 바람직하게는, 조성물은 0.1 내지 20 중량부의 유기 지방산, 바람직하게는 분자내에 하나, 둘 또는 그 이상의 탄소 이중 결합을 가진 불포화 지방산을 포함하며, 더욱 바람직하게는 분자내에 하나 이상의 공액 탄소-탄소 이중 결합을 가진 공액 디엔 산을 10 중량% 이상 포함한다.

<67> 바람직하게는, 이러한 지방산들은 8 내지 22개 탄소 원자, 더욱 바람직하게는 12 내지 18개 탄소원자를 갖는다. 그의 예는 스테아르산, 팜산 및 올레산 및 그들의 칼슘-, 마그네슘-, 포타슘- 및 암모늄 염을 포함한다.

<68> 바람직하게는, 조성물은 고무 100 중량부당 20 내지 140, 더욱 바람직하게는 40 내지 80 중량부 (=phr)의 활성 또는 불활성 충진제를 포함한다.

<69> 충진제는

<70> - 예를들어 실리케이트 용액의 침전 또는 할로겐화규소의 화염 가수분해에 의해 제조되는, 5 내지 1000의 비표면적 및 10 내지 400 nm의 주 입자 크기를 가진 고 분산 실리카; 실리카는 임의로 다른 금속 산화물, 예컨대 Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr 및 Ti의 산화물과 혼합된 산화물로서 존재할 수도 있다;

<71> - 20 내지 400 m^2/g의 BET 비표면적 및 10 내지 400 nm의 주 입자 직경을 가진, 합성 실리케이트, 예컨대 알루미늄 실리케이트 및 알칼리 토류 금속 실리케이트, 예컨대 마그네슘 실리케이트 또는 칼슘 실리케이트;

<72> - 천연 실리케이트, 예컨대 카올린 및 기타 천연 실리카;

<73> - 유리 섬유 및 유리 섬유 제품 (퇴적물, 압출물) 또는 유리 미소구;

<74> - 금속 산화물, 예컨대 산화아연, 산화칼슘, 산화마그네슘 및 산화알루미늄;

<75> - 금속 탄산염, 예컨대 탄산마그네슘, 탄산칼슘 및 탄산아연;

<76> - 금속 수산화물, 예컨대 수산화알루미늄 및 수산화마그네슘;

<77> - 카본 블랙; 여기에서 사용되는 카본 블랙은 램프 블랙, 노(furnace) 블랙, 또는 가스 블랙 공정에 의해 제조되며 바람직하게는 20 내지 200 m^2/g의 BET (DIN 66 131) 비표면적을 갖는 것, 예를들어 SAF, ISAF, HAF, FEF, SRF 또는 GPF 카본 블랙이다;

<78> - 고무 겔, 특히 폴리부타디엔, 부타디엔/스티렌 공중합체, 부타디엔/아크릴로니트릴 공중합체 및 폴리클로로프렌을 기초로 한 겔;

<79> 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수도 있다.

<80> 바람직한 광물 충진제의 예는 실리카, 실리케이트, 벤토나이트, 석고, 알루미나, 이산화티탄, 탈크, 이들의 혼합물과 같은 점토, 등을 포함한다. 이러한 광물 입자들은 그들의 표면상에 히드록실 기를 갖고, 이들에 친수성 및 소유성을 부여한다. 이것은 충진제 입자와 부틸 엘라스토머 사이에 양호한 상호작용을 달성하는데 어려움을 더한다. 많은 목적을 위하여, 바람직한 광물은 실리카이고, 특히 규산나트륨의 이산화탄소 침전에 의해 형성된 실리카이다.

<81> 본 발명에 따라 사용하기에 적절한 건조된 비결정질 실리카 입자는 1 내지 100 마이크론, 바람직하게는 10 내지 50 마이크론, 가장 바람직하게는 10 내지 25 마이크론의 평균 응집물 입자 크기를 가질 수도 있다. 응집물 입자의 10 부피% 미만이 5 마이크론 미만이거나 50 마이크론 초과의 크기를 갖는 것이 바람직하다. 적절한 비결정질 건조 실리카는, DIN (독일 공업 표준) 66131에 따라 측정시 50 내지 450 m^2/g의 BET 표면적, 및 DIN 53601에 따라 측정시 150 내지 400 g/실리카100 g의 DBP 흡수율, 및 DIN ISO 787/11에 따라 측정시 0 내지 10 중량%의 건조 손실을 갖는다. 적절한 실리카 충진제는 PPG 인더스트리즈 인코포레이티드로부터 상표명 HiSil 210, HiSil 233 및 HiSil 243으로 입수가능하다. 또한 바이엘(Bayer) AG로부터의 불카실(Vulkasil) S 및 불카실 N도 또한 적절하다.

<82> 본 발명의 화합물에서 카본 블랙 및 광물 충진제의 조합을 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 이러한 조합에서

광물 충진제 대 카본 블랙의 비는 통상 0.05 대 20, 바람직하게는 0.1 대 10의 범위이다.

<83> 본 발명의 고무 조성물에 있어서, 카본 블랙을 20 내지 200 중량부의 양, 바람직하게는 45 내지 80 중량부의 양, 더욱 바람직하게는 48 내지 70 중량부의 양으로 함유하는 것이 유리할 수도 있다.

<84> 수축방지 특성의 개선을 위하여, 쿠마론 수지가 유리하게 사용될 수도 있다. 쿠마론 수지는 쿠마론-인덴 수지라고 불릴 수도 있고, 콜타르 계열 용매 나프타 중에 주로 함유된 인덴, 쿠마론, 스티렌 등과 같은 방향족 불포화 화합물의 혼합된 중합체로 이루어진 열가소성 수지에 대한 일반명이다. 60 ℃ 내지 120 ℃의 연화점을 갖는 쿠마론 수지가 바람직하게 사용된다.

<85> 타이어 튜브를 위한 고무 조성물과 배합되는, 더욱 특별하게는 자동차 타이어의 타이어 튜브용 고무 조성물에 배합되는 쿠마론 수지(조금이라도 존재한다면)의 양은, 고무 조성물 100 중량부 당 통상 1 내지 25 중량부, 바람직하게는 5 내지 20 중량부이다.

<86> 본 발명의 고무 조성물과 배합되는 쿠마론 수지의 양은 상기 언급된 고무 조성물 100 중량부당 바람직하게는 0 내지 20 중량부, 더욱 바람직하게는 5 내지 16 중량부이다.

<87> 본 발명에 따른 고무 배합물은 임의로 가교제를 또한 함유한다. 사용될 수 있는 가교제는 황 또는 과산화물이며, 황이 특히 바람직하다. 가황 경화는 공지된 방식으로 실행될 수 있다. 예를들어 문헌 ["Rubber Technology", 제 3 판, 제 2 장, "The Compounding and Vulcanization of Rubber(고무의 배합 및 가황)" , Chapman & Hall 발행, 1995] 참조.

<88> 이소올레핀 공중합체의 더욱 높은 불포화도는 니트로사민이 없는 첨가제를 사용할 수 있도록 한다. 이러한 첨가제들은 그 스스로 니트로사민을 갖지 않거나 가황 동안 또는 가황 후에 니트로사민을 형성하지 않는다. 2-메르캅토벤조티아졸 (MBT) 및(또는) 디벤조티아질디설파이드가 바람직하게 사용된다.

<89> 본 발명에 따른 고무 조성물은 고무를 위한 추가의 보조 생성물, 예컨대 반응 촉진제, 가황 촉진제, 가황 촉진 보조제, 항산화제, 발포제, 노화방지제, 열 안정화제, 광 안정화제, 오존 안정화제, 가공 보조제, 가소화제, 증점제, 팽창제, 염료, 안료, 왁스, 증량제, 유기 산, 억제제, 금속 산화물, 및 트리에탄올아민, 폴리에틸렌 글리콜, 헥산트리올 등과 같은 활성화제를 함유할 수 있으며, 이들은 고무 산업에 공지된 것들이다.

<90> 고무 보조제는 사용 목적에 특히 의존하는 통상적인 양으로 사용된다. 통상적인 양은 예를들어 고무를 기준으로 하여 0.1 내지 50 중량%이다.

<91> 고무/고무들, 및 충진제/충진제들, 하나 이상의 가황제, 실란 및 추가의 첨가제들로 구성된 군에서 선택되는 임의의 하나 이상의 성분들을 30 ℃ 내지 200 ℃의 범위일 수 있는 승온에서 적절하게 함께 혼합한다. 온도가 60 ℃ 보다 높은 것이 바람직하고, 90 내지 160 ℃의 온도가 특히 바람직하다. 통상, 혼합 시간은 1 시간을 넘지 않으며, 2 내지 30 분의 시간이 통상 적절하다. 혼합은 밴버리 믹서와 같은 내부 믹서, 또는 하케(Haake) 또는 브라벤더(Brabender) 소형 내부 믹서에서 적절하게 수행된다. 2 롤 분쇄기 믹서는 또한 엘라스토머 내에 첨가제가 잘 분산되도록 한다. 압출기는 또한 양호한 혼합을 제공하고 혼합 시간을 더욱 짧게 할 수 있다. 혼합을 2 이상의 단계로 수행하는 것이 가능하고, 혼합은 상이한 장치, 예를들어 내부 믹서에서의 하나의 단계 및 압출기에서의 하나의 단계에서 수행될 수 있다.

<92> 화합물의 가황은 통상 100 내지 200 ℃, 바람직하게는 130 내지 180 ℃범위의 온도에서 수행된다 (임의로, 10 내지 200 바아 범위의 압력하에).

<93> 배합 및 가황을 위해서는 또한 문헌 [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 4, S. 66 이하 (배합) 및 Vol.17, S.666 이하 (가황)]을 참조한다.

<94> 하기 실시예들은 본 발명을 예증하기 위해 주어진 것이다.

<95> 실험 세부사항

<96> 겔 함량은 12.5 g/l의 시료 농도를 사용하여 30 ℃에서 톨루엔중에 24 시간의 용해 시간 후에 측정하였다. 불용성 분획을 초원심분리에 의해 분리하였다 (25 ℃에서 1분당 20000 회전으로 1 시간).

<97> 가용성 분획의 용액 점도 η는 톨루엔 중에서 30 ℃에서 우베로드 (Ubbelohde) 모세관 점도계에 의해 측정되었다. 분자량 Mv는 하기 식: ln (Mv) = 12.48 + 1.565×ln η에 따라 계산되었다.

<98> GPC 분석은 폴리머 래보러토리즈 컴퍼니 (Polymer Laboratories) (PL-Mixed A)로부터의 4개의 30 cm 길이 컬럼

의 조합에 의해 실행되었다. 컬럼의 내부 직경은 0.75 cm이었다. 주입 용량은 100 ㎕이었다. 0.8 ml/분에서 THF에 의한 용출을 수행하였다. UV 검출기 (260 nm) 및 굴절계를 사용하여 검출을 수행하였다. 폴리이소부틸렌에 대해 마크-호윙크(Mark-Houwink) 관계 (dn/dc=0.114; α=0.6; K=0.05)를 사용하여 평가를 수행하였다.

<99> 무니(Mooney)-점도는 총 8 분의 시간동안 125 ℃에서 측정되었다 (ML 1+8, 125 ℃).

<100> 중합체 중의 단량체 농도 및 "분지 점"[1]은 NMR에 의해 검출되었다.

<101> [1][J.L.White, T.D.Shaffer, C.J.Ruff, J.P.Cross: Macromolecules (1995) 28. 3290]

<102> 이소부텐 (독일 겔링+홀쯔(Gerling+Holz)제조, 품질 2.8)을 산화 알루미늄 상에 나트륨으로 충진된 컬럼(Na-함량 10%)을 통해 정화시킴으로써 정제하였다.

<103> 이소프렌 (아크로스(Acros)제조, 99%)을 건조된 산화 알루미늄으로 충진된 컬럼을 통해 정화시킴으로써 정제하고 수소화칼슘 위에서 아르곤 하에 증류시켰다. 물 함량은 25 ppm이었다.

<104> 메틸 클로라이드 (린드(Linde)제조, 품질 2.8)를 활성 카본 블랙으로 충진된 컬럼과 시카펜트(Sicapent)로 충진된 다른 컬럼을 통해 정화시킴으로써 정제하였다.

<105> 메틸렌 클로라이드 (머어크(Merck)제조, 품질:Zur 분석 ACS, ISO)를 오산화인 위에서 아르곤 하에 증류시켰다.

<106> 헥산을 수소화 칼슘 상에서 아르곤 하에 증류에 의해 정제하였다.

<107> 니트로메탄 (알드리치(Aldrich)제조, 96%)을 오산화인 위에서 2 시간동안 교반하고, 이 교반 동안에 아르곤을 혼합물을 통해 정화시켰다. 이어서, 니트로메탄을 진공하에 증류시켰다 (약 20 밀리바).

<108> 사염화바나듐 (알드리치 제조)을 사용 전에 아르곤 대기 하에서 유리 필터를 통해 여과시켰다.

<109> **실시예 1**

<110> 처음에 300g (5.35몰)의 이소부텐을 700g의 메틸 클로라이드 및 27.4g (0.4몰)의 이소프렌과 함께 -90 ℃에서 아르곤 대기하에 빛을 차단하면서 도입하였다. 0.61g (9.99밀리몰)의 니트로메탄을 반응 개시전에 단량체 용액에 첨가하였다. 반응이 시작될 때까지 (반응 용액의 온도 증가에 의해 탐지가능), 헥산중의 사염화바나듐의 용액 (농도: n-헥산 25 ml중의 사염화바나듐 0.62g)을 이 혼합물에 천천히 적가하였다 (공급 기간 약 15-20 분).

<111> 약 10-15 분의 반응 시간 후에, 에탄올 250 ml중의 1g의 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀)(레베쿠센, 바이엘AG로부터의 불카녹스(Vulkanox) BKF) 미리냉각된 용액을 첨가함으로써 발열 반응을 종결시켰다. 일단 액체를 따라내고, 침전된 중합체를 2.5 l의 에탄올로 세척하고, 얇은 시트위에 펴고, 진공하에 50 ℃에서 1일동안 건조시켰다.

<112> 8.4g의 중합체를 단리하였다. 공중합체는 1.28 dl/g의 고유 점도, 0.8 중량%의 겔 함량의 4.7 몰%의 이소프렌 함량, 126 kg/몰의 Mn, 412.1 kg/몰의 Mw, 및 25 ℃, 톨루엔중에서 59.8의 팽윤 지수를 갖는다.

<113> **실시예 2**

<114> 실시예 1의 중합체 100 g을 0.5×0.5×0.5 cm의 조각으로 자르고, 933 ml (615g)의 헥산 (50% n-헥산, 50% 이성질체의 혼합물)중에서 실온에서 암흑하에 12 시간동안 2 l 글라스플라스크에서 팽윤시켰다. 이어서, 혼합물을 45 ℃로 가열하고 암흑하에 3 시간동안 교반하였다.

<115> 이 혼합물에 20 ml의 물을 첨가하였다. 45 ℃에서 격렬한 교반하에, 헥산 411 ml (271g)중의 브롬 17g (0.106몰)의 용액을 암흑하에 첨가하였다. 30 초후에, 187.5 ml의 수성 1N NaOH를 첨가함으로써 반응을 중단하였다. 혼합물을 10 분동안 격렬하게 교반하였다. 혼합물의 황색이 희미해지고 우유빛 백색으로 변하였다.

<116> 수성상의 분리 후에, 혼합물을 75 ml의 증류수로 3회 세척하였다. 혼합물을 끓는 물에 붓고 고무를 응고시켰다. 응고제를 고무 분쇄기에서 105 ℃에서 건조시켰다. 고무가 불투명해지면 곧바로 2 g의 스테아르산칼슘을 안정화제로서 첨가하였다 (분석 데이타에 대해서는 표 1 참조). 미소조직 분석에서 사용된 명칭은 현 시점에서의 기술수준이다. 그러나, CA-2,282,900의 도 3및 전체 명세서에 걸쳐 찾아볼 수도 있다.

표 1

<117>

수율	98%
브롬 함량	6.5%
NMR에 따른 미소구조 (몰%)	
1,4이소프렌	0.11
1,2이소프렌	0.11
엑소메틸렌	2.32
재배열 생성물	0.59
엔도-구조에서의 공액 이중 결합	0.16
엔도-구조에서의 이중 결합	0.11
전체	3.40

<118> **실시예 3**

<119> 처음에 110.15g (1.96몰)의 이소부텐을 700g의 메틸 클로라이드 및 14.85g (0.22몰)의 이소프렌과 함께 -95 ℃에서 아르곤 대기하에 도입하였다. 염화메틸렌 25ml중의 0.728g (3.12밀리몰)의 사염화지르코늄 및 2.495g (40.87밀리몰)의 니트로메탄의 용액을 상기 혼합물에 30 분내에 천천히 적가하였다.

<120> 약 60 분의 반응 시간 후에, 에탄올 250 ml중의 이르가녹스 1010 (시바(Ciba)) 1g의 미리냉각된 용액을 첨가함으로써 발열 반응을 종결시켰다. 일단 액체를 따라내고, 침전된 중합체를 2.5 l의 아세톤으로 세척하고, 얇은 시트위에 펴고, 진공하에 50 ℃에서 1일동안 건조시켰다.

<121> 47.3g의 중합체를 단리하였다. 공중합체는 1.418 dl/g의 고유 점도, 0.4 중량%의 겔 함량의 5.7 몰%의 이소프렌 함량, 818.7 kg/몰의 Mn, 2696 kg/몰의 Mw, 및 25 ℃, 톨루엔중에서 88.2의 팽윤 지수를 갖는다.

<122> **실시예 4**

<123> 실시예 3의 중합체 100 g을 0.5×0.5×0.5 cm의 조각으로 자르고, 933 ml (615g)의 헥산 (50% n-헥산, 50% 이성질체의 혼합물)중에서 실온에서 암흑하에 12 시간동안 2 l 글라스플라스크에서 팽윤시켰다. 이어서, 혼합물을 45 ℃로 가열하고 암흑하에 3 시간동안 교반하였다.

<124> 이 혼합물에 20 ml의 물을 첨가하였다. 45 ℃에서 격렬한 교반하에, 헥산 411 ml (271g)중의 브롬 17g (0.106몰)의 용액을 암흑하에 첨가하였다. 30 초후에, 187.5 ml의 수성 1N NaOH를 첨가함으로써 반응을 중단하였다. 혼합물을 10 분동안 격렬하게 교반하였다. 혼합물의 황색이 희미해지고 우유빛 백색으로 변하였다.

<125> 수성상의 분리 후에, 혼합물을 500 ml의 증류수로 1회 세척하였다. 혼합물을 끓는 물에 붓고 고무를 응고시켰다. 응고제를 고무 분쇄기에서 105 ℃에서 건조시켰다. 고무가 투명해지면 곧바로 2 g의 스테아르산칼슘을 안정화제로서 첨가하였다 (분석 데이타에 대해서는 표 1 참조). 미소조직 분석에서 사용된 명칭은 현 시점에서의 기술수준이다. 그러나, CA-2,282,900의 도 3및 전체 명세서에 걸쳐 찾아볼 수도 있다.

표 2

<126>

수율	96%
브롬 함량	6.9%

<127> **실시예 5**

<128> 실시예 2의 생성물로부터 전형적인 타이어 튜브용 조성물을 제조하고 가황하였다.

<129> 비교예로서, 캐나다의 바이엘 인코포레이티드(Bayer Inc.)로부터 구입가능한 POLYSAR 브로모부틸(R) 2030으로부터 비교가능한 화합물을 제조하였다. 성분들을 중량부로 제공한다.

<130> 불카시트(Vulkacit)(R)DM는 독일 바이엘AG로부터 구입가능한 메르캅토 촉진제이다.

<131> 썬파르(Sunpar) 2280은 썬오코 인코포레이티드 (Sunoco Inc.)로부터 구입가능한 파라핀계 오일이다.

표 3

<132>

실시예	5a	5b	5c
화합물들을 150 ℃에서 브라벤더 혼합하였다. 경화제를 50 ℃에서 분쇄기 상에 첨가하였다.			
실시예1	100		100
브로모부틸(R)2030		100	
N660 카본 블랙	65	65	65
썬파르 2280	22	22	22
ZnO RS	5	5	5
스테아르산	1	1	1
황	1.8	1.8	1.8
불카시트(R) 메르캅토	1.3	1.3	2.0
불카시트(R) 티우람(TMTD)	1	1	

표 4

<133>

화합물 특성			
경화된 특성	5a	5b	5c
몬산토 레오미터 MDR2000 @165℃에서			
MIN DIN 53529	1.3	0.8	1.0
Ts1 DIN 53529	1.1	0.8	1.0
T50 DIN 53529	1.9	1.3	3.0
T90 DIN 53529	5.7	3.7	8.0
MH DIN 53529	11.1	11.1	7.3

<134> 표준 5b와 비교시에, 고 불포화도 화합물 5a는 동일한 최대 토크로 매우 빠른 경화를 나타낸다. 그러나, 이를 달성하기 위해서는, 니트로사민 생성 촉진제가 적용되어야만 한다.

<135> 니트로사민 비-생성 촉진제를 사용하는 실시예 5c에서의 동일한 중합체는 표준과 거의 동일한 특성을 나타낸다.

발명의 효과

<136> 본 발명에 따르면, 높은 이중 결합 함량 및 동시에 낮은 겔 함량을 가진 신규의 고 분자량 이소올레핀 공중합체를 함유하는 고무 조성물이 제공되며, 이 고무 조성물은 자동차 타이어의 타이어 튜브 제조에 적합하게 사용될 수 있다.