



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월11일
(11) 등록번호 10-2060531
(24) 등록일자 2019년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 279/02 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)
C08F 4/639 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 279/02 (2013.01)
C08F 2/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0084557
(22) 출원일자 2018년07월20일
심사청구일자 2018년07월20일
(56) 선행기술조사문헌
JP2003519263 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
금호석유화학 주식회사
서울특별시 중구 청계천로 100 (수표동, 시그니처 타워스 서울)
(72) 발명자
김재윤
대전광역시 유성구 가정로 63, 107동 505호 (신성동, 럭키하나아파트)
정영민
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 204동 402호 (전민동, 엑스포아파트)
박수정
서울특별시 양천구 목동동로 430, 601동 303호 (목동, 목동신시가지아파트6단지)
(74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 7 항

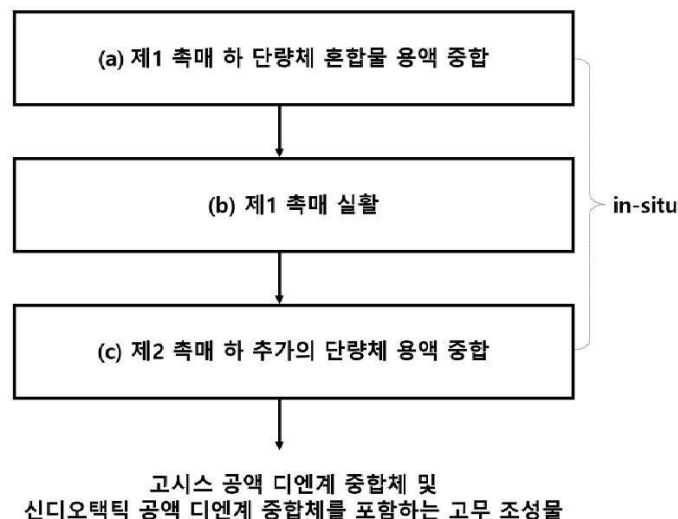
심사관 : 김수경

(54) 발명의 명칭 고무 조성물의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 (a) 제1 촉매 존재 하에서 공액 디엔계 단량체를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 생성물에 카르복실산계 화합물을 투입하여 상기 제1 촉매를 실활시키는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 생성물에 제2 촉매 및 공액 디엔계 단량체를 투입한 후 반응시키는 단계;를 포함하는, 고무 조성물의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 4/63912 (2013.01)

C08L 9/00 (2013.01)

C08F 2500/21 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006514132 A*

JP2004344347 A

KR1019890002925 B1

KR1020090018823 A

JP2012087321 A

KR1020160064820 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

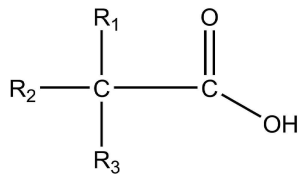
청구항 1

(a) 제1 촉매 존재 하에서 공액 디엔계 단량체를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계;
 (b) 상기 (a) 단계의 생성물에 카르복실산계 화합물을 투입하여 상기 제1 촉매를 실효시키는 단계; 및
 (c) 상기 (b) 단계의 생성물에 제2 촉매 및 공액 디엔계 단량체를 투입한 후 반응시키는 단계;를 포함하고,
 상기 (a) 내지 (c) 단계는 in-situ 방식으로 수행되고,
 상기 제1 촉매는 판타넘족 착화합물, 염화유기알루미늄 화합물 및 유기알루미늄 화합물을 포함하고,
 상기 제2 촉매는 전이금속 착화합물, 인계 화합물 및 트리알킬알루미늄 화합물을 포함하고,
 상기 전이금속 착화합물의 착이온 중 적어도 일부가 상기 카르복실산계 화합물과 동일한, 고무 조성물의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 카르복실산계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는, 고무 조성물의 제조방법:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,
 R₁ 및 R₂는 각각 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기 또는 아릴기이고,
 R₃는 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기, 아릴기 또는 수소이다.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 고무 조성물의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 인계 화합물은 포스파이트, 포스페이트 또는 이들의 혼합물인, 고무 조성물의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서 상기 제1 촉매 및 상기 카르복실산계 화합물의 몰 비는 각각 1 : 0.5~1.5인, 고무 조성물의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 생성물은 160~175℃에서 용점 피크를 갖고,

상기 용점 피크에서 용융열이 1.0J/g 이상인, 고무 조성물의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고무 조성물은 고시스 공액 디엔계 중합체 60~90중량% 및 신디오택틱 공액 디엔계 중합체 10~40중량%를 포함하는, 고무 조성물의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고무 조성물의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고시스 공액 디엔계 중합체 및 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신디오택틱 공액 디엔계 중합체는 측쇄의 비닐기가 폴리머 주쇄의 대립되는 측에 교대로 위치하는 입체 규칙성 구조를 가지는 결정성 중합체이다. 신디오택틱 공액 디엔계 중합체는 플라스틱과 고무의 양쪽의 성질을 나타내는 독특한 재료이므로, 적용 분야가 다양하다. 예를 들어, 신디오택틱 공액 디엔계 중합체에서 필름, 섬유 및 다양한 성형품을 제조할 수 있고, 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 천연 또는 합성 고무 중에 배합하여 사용할 수도 있다.

[0003] 고무와 결정성 중합체를 배합함으로써, 그 배합물의 물성을 개선할 수 있다는 것은 널리 알려져 있다. 예를 들어, 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 타이어 트레드용 고무 조성물에 배합하는 경우, 타이어의 강도를 향상시키기 위해 일반적으로 사용되는 카본 블랙의 함량을 감소시켜도 우수한 강도의 타이어를 제조할 수 있다. 신디오택틱 공액 디엔계 중합체는 카본 블랙에 비해 발열이 적고, 가황에 참여하여 히스테리시스 손실 및 구름 저항을 감소시켜 연비를 향상시킬 수 있다. 또한, 비중이 낮아 경량타이어의 제조에도 용이하게 사용될 수 있다.

[0004] 결정성 중합체와 고무의 배합물은 통상의 믹서, 압출기, 니더와 같은 혼합장치에 의해 제조된다. 다만, 이 경우, 비용 상승, 중합체의 열화 및 가교, 부적절한 혼합, 가공성 저하와 같은 문제가 있고, 특히, 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 높은 비닐 함량에 의한 중합체의 열화 및 가교는 신디오택틱 공액 디엔계 중합체와 고무의 고온 혼합을 저해할 수 있다.

[0005] 고시스 중합체와 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 각각 중합하여 용액 상태에서 혼합함으로써 결정성 중합체와 고무의 배합물을 제조하는 방법이 제안되기도 하였으나, 상호 분산성의 측면에서 한계가 있으며 탄화수소 용매 하에서 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 중합하는 경우 석출로 인한 공정 파울링(fouling)이 발생하는 문제점

이 있다.

[0006] 고시스 중합체가 용해된 용액 하에서 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 중합하는 방법이 제안된 바 있으나, 고시스 1,4-폴리부타디엔 중합 후 연속으로 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 중합 시, 활성이 살아있는 고시스 1,4-폴리부타디엔 중합 촉매로 인해 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 중합 반응이 진행되지 않았다.

[0007] 미국등록특허 제6,197,888호 등은 비스(2-에틸헥실)하이드로젠 포스파이트와 같은 인계 화합물을 고시스 1,4-폴리부타디엔의 중합정지제로 사용할 수 있는 가능성을 언급하였으나, 실질적인 중합 반응에 적용 시 고수율의 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 수득할 수 없는 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) US 6,197,888 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

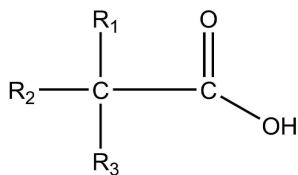
[0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 연속식 공정을 사용한 in-situ 방식으로 고시스 공액 디엔계 중합체 중에 고수율의 신디오택틱 공액 디엔계 중합체가 분산된 고무 조성물의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면은, (a) 제1 촉매 존재 하에서 공액 디엔계 단량체를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 생성물에 카르복실산계 화합물을 투입하여 상기 제1 촉매를 실활시키는(deactivating) 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 생성물에 제2 촉매 및 공액 디엔계 단량체를 투입한 후 반응시키는 단계;를 포함하는, 고무 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 카르복실산계 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0012] <화학식 1>



[0013]

[0014] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는 각각 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기 또는 아릴기이고, R₃는 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기, 아릴기 또는 수소일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 촉매는 란타넘족 착화합물, 염화유기알루미늄 화합물 및 유기알루미늄 화합물을 포함할 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 촉매는 전이금속 착화합물, 인계 화합물 및 트리알킬알루미늄 화합물을 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 인계 화합물은 포스파이트, 포스페이트 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 전이금속 착화합물의 착이온 중 적어도 일부가 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 동일할 수 있다.

- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 제1 촉매 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 몰 비는 각각 1 : 0.5~1.5일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 내지 (c) 단계는 in-situ 방식으로 수행될 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계의 생성물은 160~175℃에서 용점 피크를 갖고, 상기 용점 피크에서 용융열이 1.0J/g 이상일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 고무 조성물은 고시스 공액 디엔계 중합체 60~90중량% 및 신디오택틱 공액 디엔계 중합체 10~40중량%를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 측면에 따르면, 고시스 공액 디엔계 중합체 중에 신디오택틱 공액 디엔계 중합체가 분산된 고무 조성물을 제조할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 상기 고무 조성물 중 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 함량이 높은 고무 조성물을 제조할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 연속식 공정에서 in-situ 방식으로 상기 고무 조성물을 제조하여 생산성을 향상시키고 생산 비용을 절감할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

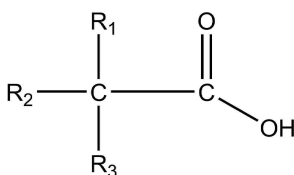
도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 고무 조성물의 제조방법을 도식화한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 고무 조성물의 제조방법을 도식화한 것이다.
- [0033] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 측면에 따른 고무 조성물의 제조방법은, (a) 제1 촉매 존재 하에서 공액 디엔계 단량체를 포함하는 혼합물을 반응시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계의 생성물에 카르복실산계 화합물을 투입하여 상기 제1 촉매를 실활시키는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 생성물에 제2 촉매 및 공액 디엔계 단량체를 투입한 후 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 카르복실산계 화합물은 분자 구조 중 하나 이상의 카르복실산기(-COOH)를 포함하는 화합물을 의미하는 것으로서, 예를 들어, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0035] <화학식 1>



[0036]

- [0037] 상기 화학식에서, R₁ 및 R₂는 각각 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기 또는 아릴기이고, R₃는 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기, 아릴기 또는 수소일 수 있다.
- [0038] 상기 (a) 단계에서는 제1 촉매 존재 하에서 공액 디엔계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 용액 중합하여 고시스 공액 디엔계 중합체를 중합할 수 있다.
- [0039] 상기 용액 중합은 촉매 존재 하에서 일정 종류의 용매를 중합 매질로 하여 하나 이상의 단량체를 중합 및/또는 공중합하는 방법이며, 상기 용매는, 예를 들어, 지방족 탄화수소계, 고리형 지방족 탄화수소계, 방향족 탄화수소계, 및 이들 중 2 이상이 혼합된 것으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 시클로헥산, 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으며, 더욱 바람직하게는, n-헵탄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 공액 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 1,3-부타디엔일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 공액 디엔계 단량체가 1,3-부타디엔인 경우, 상기 고시스 공액 디엔계 중합체는 고시스 1,4-폴리부타디엔일 수 있다.
- [0041] 상기 (a) 단계에서 용액 중합 시 중합 반응의 개시 온도는 약 0 내지 80℃일 수 있고, 바람직하게는, 약 20 내지 70℃일 수 있다. 개시 온도가 0℃ 미만이면 반응반응이 진행될수록 용액의 점도가 급격히 상승하여 반응 속도가 감소하므로 경제적으로 불리하고, 80℃ 초과이면 반응 온도를 조절하기 어려울 수 있다. 또한, 반응 압력은 1 내지 10kgf/cm²일 수 있다. 상기 용액 중합은 단량체 모두가 중합체 또는 공중합체로 전환될 때까지 충분한 시간 동안, 즉, 목표하는 전환율이 달성될 때까지 20 내지 200분간 수행될 수 있다.
- [0042] "착화합물"이란 중심금속 원소와 리간드가 배위 결합하여 형성된 화합물을 의미한다. 착화합물은 중심금속 원소가 동일하더라도 리간드가 상이하면 상이한 효과를 가질 수 있고, 반대로, 리간드가 동일하더라도 중심금속 원소가 상이하면 이질적인 효과를 가질 수 있다.
- [0043] 상기 제1 촉매는 란타넘족 착화합물, 염화유기알루미늄 화합물 및 유기알루미늄 화합물을 포함할 수 있고, 상기 제1 촉매는 란타넘족 착화합물, 공액 디엔계 단량체, 염화유기알루미늄 화합물 및 유기알루미늄 화합물이 미리 정해진 몰 비로, 예를 들어, 1 : 5 내지 30 : 1 내지 10 : 20 내지 80의 몰 비로 혼합되어 일정 조건 하에서 숙성된 촉매계일 수 있다.
- [0044] 상기 촉매계를 제조하기 위한 용매는, 특별히 한정되지 않으며, 촉매와 반응성이 없는 비극성 용매, 지방족 탄화수소, 시클로지방족 탄화수소, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 자일렌 등일 수 있고, 예를 들어, 펜탄, 헥산, 이소펜탄, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0045] 상기 란타넘족 착화합물은, 예를 들면, 니오디뮴염 착화합물일 수 있다. 본 발명에 사용할 수 있는 니오디뮴염 착화합물의 예시로, 니오디뮴헥사노에이트, 니오디뮴헵타노에이트, 니오디뮴옥타노에이트, 니오디뮴옥토에이트, 니오디뮴나프터네이트, 니오디뮴스티어레이트, 니오디뮴버스테이트, 니오디뮴비스(2-에틸헥실)포스페이트, 니오디뮴비스(1-메틸헵틸)포스페이트, 니오디뮴(모노-2-에틸헥실-2-에틸헥실)포스포네이트, 니오디뮴비스(2-에틸헥실)포스파이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는 니오디뮴버스테이트일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 염화유기알루미늄 화합물은 염화디에틸알루미늄, 염화디메틸알루미늄, 염화디프로필알루미늄, 염화디소부틸알루미늄, 염화디헥실알루미늄, 염화디옥틸알루미늄, 디염화에틸알루미늄, 디염화메틸알루미늄, 디염화프로필알루미늄, 디염화이소부틸알루미늄, 디염화헥실알루미늄, 디염화옥틸알루미늄, 에틸알루미늄세스키클로라이드, 메틸알루미늄세스키클로라이드, 프로필알루미늄세스키클로라이드, 이소부틸알루미늄세스키클로라이드, 헥실알루미늄세스키클로라이드, 옥틸알루미늄세스키클로라이드 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리프로필알루미늄, 트리부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 및 디이소부틸알루미늄하이드라이드, 디메틸알루미늄하이드라이드, 디에틸알루미늄하이드라이드, 디프로필알루미늄하이드라이드, 디부틸알루미늄하이드라이드, 디이소부틸알루미늄하이드라이드, 디헥실알루미늄하이드라이드, 디옥틸알루미늄하이드라이드 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0048] 상기 제2 촉매는 전이금속 착화합물, 인계 화합물 및 트리알킬알루미늄 화합물을 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 전이금속 착화합물은 철 카르복실레이트 또는 철 아세틸아세토네이트일 수 있다. 상기 철 카르복실레이트는, 예를 들어, 철(II) 포르메이트, 철(III) 포르메이트, 철(II) 아세테이트, 철(III) 아세테이트, 철(II) 아크릴레이트, 철(III) 아크릴레이트, 철(II) 메타크릴레이트, 철(III) 메타크릴레이트, 철(II) 발레르레이트, 철(III) 발레르레이트, 철(II) 글루코네이트, 철(III) 글루코네이트, 철(II) 시트레이트, 철(III) 시트레이트, 철(II) 푸마레이트, 철(III) 푸마레이트, 철(II) 락테이트, 철(III) 락테이트, 철(II) 말레이트, 철(III) 말레이트, 철(II) 옥살레이트, 철(III) 옥살레이트, 철(II) 2-에틸헥사노에이트, 철(III) 2-에틸헥사노에이트, 철(II) 네오테카노에이트, 철(III) 네오테카노에이트, 철(II) 스테아레이트, 철(III) 스테아레이트, 철(II) 올레이트, 철(III) 올레이트, 철(II) 벤조에이트, 철(III) 벤조에이트, 철(II) 피콜리네이트, 철(III) 피콜리네이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 전이금속 착화합물의 착이온 중 적어도 일부가 상기 카르복실산계 화합물, 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 동일할 수 있다. 상기 착이온이 상기 카르복실산계 화합물과 동일하면, 상기 카르복실산계 화합물이 상기 제1 촉매를 실행시키는 중합정지제 역할을 함과 동시에 상기 제2 촉매의 활성을 향상시켜 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 생성을 촉진시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 착화합물이 철(III) 2-에틸헥사노에이트이면, 상기 카르복실산계 화합물은 R₁은 에틸기, R₂는 헥실기, R₃은 수소인 2-에틸헥실산일 수 있다.
- [0051] 상기 인계 화합물은 포스파이트, 포스페이트, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 포스파이트는, 예를 들어, 하이드로젠디이소프로필포스파이트, 하이드로젠디이소부틸포스파이트, 하이드로젠디헥실포스파이트, 하이드로젠디옥틸포스파이트, 하이드로젠디노닐포스파이트, 하이드로젠디시클로헥실포스파이트, 트리이소프로필포스파이트, 디이소프로필옥틸포스파이트, 디이소프로필노닐포스파이트, 디이소프로필도데실포스파이트, 디부틸옥틸포스파이트, 디부틸시클로헥실포스파이트, 디부틸노닐포스파이트, 디부틸도데실포스파이트, 트리부틸포스파이트, 트리이소부틸포스파이트, 트리헥실포스파이트, 트리옥틸포스파이트, 비스(2-에틸헥실)포스파이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 포스페이트는, 예를 들어, 트리페닐포스페이트, 에틸디페닐포스페이트, 디에틸페닐포스페이트, 트리에틸포스페이트 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 제2 촉매는 상기 전이금속 착화합물 1당량에 대해, 상기 인계 화합물 1 내지 15당량, 상기 트리알킬알루미늄 화합물 15 내지 40당량을 포함할 수 있다. 상기 제2 촉매의 성분 및 조성비가 상기 범위를 벗어나면, 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 물성을 필요한 수준으로 구현할 수 없다.
- [0053] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 예를 들어, 2-메틸프로필산, 2-메틸부틸산, 2-메틸펜틸산, 2-메틸헥실산, 2-메틸헵틸산, 2-메틸옥틸산, 2-메틸노닐산, 2-메틸데실산, 2-에틸부틸산, 2-에틸펜틸산, 2-에틸헥실산, 2-에틸헵틸산, 2-에틸옥틸산, 2-에틸노닐산, 2-에틸데실산, 2-프로필펜틸산, 2-프로필헥실산, 2-프로필헵틸산, 2-프로필옥틸산, 2-프로필노닐산, 2-프로필데실산, 2-부틸헥실산, 2-부틸헵틸산, 2-부틸옥틸산, 2-부틸노닐산, 2-부틸데실산, 2-펜틸헵틸산, 2-펜틸옥틸산, 2-펜틸노닐산, 2-펜틸데실산, 2-헥실옥틸산, 2-헥실노닐산, 2-헥실데실산, 2-헵틸노닐산, 2-헵틸데실산, 2-옥틸데실산, 2-페닐프로필산, 2-페닐부틸산, 2-페닐펜틸산, 2-페닐헥실산, 2-페닐헵틸산, 2-페닐옥틸산, 2-페닐노닐산, 2-페닐데실산, 2-벤질프로필산, 2-메틸-3-페닐부틸산, 2-메틸-3-페닐펜틸산, 2-메틸-3-페닐헥실산, 2-메틸-3-페닐헵틸산, 2-메틸-3-페닐옥틸산, 2-메틸-3-페닐노닐산, 2-메틸-3-페닐데실산, 2-메틸-4-페닐부틸산, 2-에틸-4-페닐부틸산, 2-(2-페닐에틸)펜틸산, 2-(2-페닐에틸)헥실산, 2-(2-페닐에틸)헵틸산, 2-(2-페닐에틸)옥틸산, 2-(2-페닐에틸)노닐산, 2-(2-페닐에틸)데실산 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 카르복실산계 화합물, 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 제1 촉매를 실행시키는 중합정지제 및 상기 제2 촉매의 반응성을 향상시키는 중합촉진제 역할을 할 수 있다. 종래 기술에 따르면, 알코올계, 카르복실산계 또는 인계 화합물 또한 중합정지제로 사용 가능성이 알려져 있으나, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 사용하면 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 중합하는 반응의 수율 및 반응 속도가 보다 우수할 수 있다.
- [0055] 상기 (b) 단계에서 상기 제1 촉매 및 상기 카르복실산계 화합물, 바람직하게는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 물 비는 각각 1 : 0.5 내지 1.5일 수 있다. 상기 카르복실산계 화합물의 물 비가 0.5 미만이면 상기 제1 촉매의 활성으로 인해 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 중합이 저해될 수 있고, 1.5 초과이면 불필요하게 상기 카르복실산계 화합물을 낭비할 수 있다.

- [0056] 상기 (a) 내지 (c) 단계는 연속식 공정을 사용하여 in-situ 방식으로 수행될 수 있다. 특히, 상기 (b) 단계를 포함하지 않고 in-situ 방식으로 고시스 공액 디엔계 중합체 및 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 중합하면, 제 1 촉매의 반응성으로 인해 공정 안정성이 저하되어 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 수율이 저하될 수 있다. 또한, 고시스 공액 디엔계 중합체 및 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 별도로 합성하여 혼합하는 경우, 제조된 고무 조성물의 분산성이 불량할 수 있다.
- [0057] 상기 (c) 단계의 생성물은 160 내지 175℃, 바람직하게는, 167 내지 170℃에서 용점 피크를 갖고, 상기 용점에 서의 용융열이 1.0J/g 이상, 바람직하게는, 3.0J/g 이상, 더 바람직하게는, 8.0J/g 이상일 수 있다. 상기 용점 피크 및 용융열을 통해 생성된 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 생성을 확인할 수 있다. 본 발명의 제조방법은 고수율의 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 중합이 가능하여 제조된 고무 조성물의 상기 용융열이 높을 수 있다.
- [0058] 상기 (c) 단계의 생성물은 신디오택틱 공액 디엔계 중합체일 수 있고, 상기 중합체는 상기 (a) 단계의 생성물 중에 분산된 형태로 존재할 수 있다.
- [0059] 상기 고무 조성물은 고시스 공액 디엔계 중합체 60 내지 90중량% 및 신디오택틱 공액 디엔계 중합체 10 내지 40 중량%를 포함할 수 있다. 상기 고무 조성물은 신디오택틱 공액 디엔계 중합체의 함량이 높아, 이를 적용하면 높은 강도의 타이어를 제조할 수 있다. 또한, 상기 신디오택틱 공액 디엔계 중합체는 결정성 유기 충전제로, 종래 타이어 제조에 사용되는 카본 블랙과 유사한 강도 보강 효과를 가질 수 있다. 상기 신디오택틱 공액 디엔계 중합체를 카본 블랙과 혼합하여 사용 시 발열을 감소시킬 수 있고, 가황에 참여하여 히스테리시스 손실 및 구름 저항을 감소시킴으로써 연비를 향상시킬 수 있다.
- [0060] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0061] 이하의 실험 결과는 본 발명의 일 실시예에 따라 고무 조성물을 제조하여 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔의 함량 및 조성물의 물성을 기존의 제조방법으로 제조한 고무 조성물과 비교분석한 결과이다.
- [0062] 실시예 1
- [0063] 헵탄 100ml, 니오디뮴버스테이트 75mg, 염화디에틸알루미늄 90mg, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 660mg, 트리이소부틸알루미늄 620mg 및 1,3-부타디엔 140mg을 혼합하여 제1 촉매를 제조하였다.
- [0064] 별도의 용기를 사용하여 비스(2-에틸헥실)포스파이트 2.45g, 철(III) 2-에틸헥사노에이트 0.48g, n-헵탄을 혼합하여 제2 촉매를 제조하였다.
- [0065] 질소로 치환된 10L 반응기에 헵탄 3,700g을 공급한 후, 교반하면서 반응기 내부 온도를 70℃로 조절하였다. 반응기 내부 온도가 70℃에 도달하면 상기 제1 촉매 및 1,3-부타디엔 400g을 공급하고 중합 반응을 진행시켰다. 중합이 완료되면 2-에틸헥실산 1.25g을 공급하고 1시간 동안 교반하여 고시스 1,4-폴리부타디엔을 포함하는 제1 용액을 제조하였다.
- [0066] 상기 반응기에 상기 제2 촉매를 공급하여 상기 제1 용액과 혼합한 후, 트리이소부틸알루미늄 6.35g을 공급하고 반응기 내부 온도를 70℃로 조절하였다. 반응기 내부 온도가 70℃에 도달하면 1,3-부타디엔 133g을 추가로 공급한 후, 3시간 동안 중합 반응을 진행시켜 고시스 1,4-폴리부타디엔 및 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔을 포함하는 제2 용액을 제조하였다.
- [0067] 상기 제2 용액에 디부틸하이드록시톨루엔 2.2g을 공급하고 스팀 건조하여 헵탄을 제거한 다음, 물 건조하여 고시스 1,4-폴리부타디엔을 포함하는 매트릭스 중에 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔이 분산된 고무 조성물을 제조하였다.
- [0068] 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 제조된 고무 조성물 중 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔의 용점 170℃ 및 용융열(heat of fusion) 8.7J/g을 확인하였다.
- [0069] 실시예 2
- [0070] 상기 실시예 1에서 2-에틸헥실산 투입량을 1.875g으로 변경한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고시스 1,4-폴리부타디엔을 포함하는 매트릭스 중에 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔이 분산된 고무 조성물을 제조

하였다.

- [0071] 시차주사열량계를 이용하여 제조된 고무 조성물 중 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔의 용점 168℃ 및 용융열 8.3J/g을 확인하였다.
- [0072] 실시예 3
- [0073] 상기 실시예 1에서 2-에틸헥실산 투입량을 0.75g으로 변경한 것을 제외하면, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고시스 1,4-폴리부타디엔을 포함하는 매트릭스 중에 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔이 분산된 고무 조성물을 제조하였다.
- [0074] 시차주사열량계를 이용하여 제조된 고무 조성물 중 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔의 용점 167℃ 및 용융열 8.2J/g을 확인하였다.
- [0075] 비교예 1
- [0076] 헵탄 100ml, 니오디뮴버스테이트 75mg, 염화디에틸알루미늄 90mg, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 660mg, 트리이소부틸알루미늄 620mg 및 1,3-부타디엔 140mg을 혼합하여 제1 촉매를 제조하였다.
- [0077] 별도의 용기를 사용하여 비스(2-에틸헥실)포스파이트 2.45g, 철(III) 2-에틸헥사노에이트 0.48g, n-헵탄을 혼합하여 제2 촉매를 제조하였다.
- [0078] 질소로 치환된 10L 반응기에 헵탄 3,700g을 공급한 후, 교반하면서 반응기 내부 온도를 70℃로 조절하였다. 반응기 내부 온도가 70℃에 도달하면 상기 제1 촉매 및 1,3-부타디엔 400g을 공급하고 중합 반응을 진행시켜 고시스 1,4-폴리부타디엔을 포함하는 제1 용액을 제조하였다.
- [0079] 상기 반응기에 상기 제2 촉매를 공급하여 상기 제1 용액과 혼합한 후, 트리이소부틸알루미늄 6.35g을 공급하고 반응기 내부 온도를 70℃로 조절하였다. 반응기 내부 온도가 70℃에 도달하면 1,3-부타디엔 133g을 추가로 공급한 후, 3시간 동안 중합 반응을 진행시켜 제2 용액을 제조하였다.
- [0080] 상기 제2 용액에 디부틸하이드록시톨루엔 2.2g을 공급하고 스팀 건조하여 헵탄을 제거한 다음, 물 건조하여 고무 조성물을 제조하였다.
- [0081] 시차주사열량계를 이용하여 제조된 고무 조성물을 확인한 결과, 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔의 용점 및 용융열이 나타나지 않았다.
- [0082] 비교예 2
- [0083] 헵탄 100ml, 니오디뮴버스테이트 75mg, 염화디에틸알루미늄 90mg, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 660mg, 트리이소부틸알루미늄 620mg 및 1,3-부타디엔 140mg을 혼합하여 제1 촉매를 제조하였다.
- [0084] 별도의 용기를 사용하여 비스(2-에틸헥실)포스파이트 2.45g, 철(III) 2-에틸헥사노에이트 0.48g, n-헵탄을 혼합하여 제2 촉매를 제조하였다.
- [0085] 질소로 치환된 10L 반응기에 헵탄 3,700g을 공급한 후, 교반하면서 반응기 내부 온도를 70℃로 조절하였다. 반응기 내부 온도가 70℃에 도달하면 상기 제1 촉매 및 1,3-부타디엔 400g을 공급하고 중합 반응을 진행시켜 고시스 1,4-폴리부타디엔을 포함하는 제1 용액을 제조하였다.
- [0086] 상기 제1 용액에 디부틸하이드록시톨루엔 1.91g을 공급하고 1시간 동안 교반하였다. 상기 반응기에 상기 제2 촉매를 공급하여 상기 제1 용액과 혼합한 후, 트리이소부틸알루미늄 6.35g을 공급하고 반응기 내부 온도를 70℃로 조절하였다. 반응기 내부 온도가 70℃에 도달하면 1,3-부타디엔 133g을 추가로 공급한 후, 3시간 동안 중합 반응을 진행시켜 제2 용액을 제조하였다.
- [0087] 상기 제2 용액에 디부틸하이드록시톨루엔 2.2g을 공급하고, 스팀 건조하여 헵탄을 제거한 다음, 물 건조하여 고무 조성물을 제조하였다.
- [0088] 시차주사열량계를 이용하여 제조된 고무 조성물을 확인한 결과, 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔의 용점 163℃ 및 용융열 1.5J/g을 확인하였다.
- [0089] 비교예 3
- [0090] 헵탄 100ml, 니오디뮴버스테이트 75mg, 염화디에틸알루미늄 90mg, 디이소부틸알루미늄하이드라이드 660mg, 트리

이소부틸알루미늄 620mg 및 1,3-부타디엔 140mg을 혼합하여 제1 촉매를 제조하였다.

[0091] 별도의 용기를 사용하여 비스(2-에틸헥실)포스파이트 2.45g, 철(III) 2-에틸헥사노에이트 0.48g, n-헵탄을 혼합하여 제2 촉매를 제조하였다.

[0092] 질소로 치환된 10L 반응기에 헵탄 3,700g을 공급한 후, 교반하면서 반응기 내부 온도를 70℃로 조절하였다. 반응기 내부 온도가 70℃에 도달하면 상기 제1 촉매 및 1,3-부타디엔 400g을 공급하고 중합 반응을 진행시켜 고시스 1,4-폴리부타디엔을 포함하는 제1 용액을 제조하였다.

[0093] 상기 제1 용액에 비스(2-에틸헥실)포스파이트 2.66g을 공급하고 1시간 동안 교반하였다. 상기 반응기에 상기 제2 촉매를 공급하여 상기 제1 용액과 혼합한 후, 트리아소부틸알루미늄 6.35g을 공급하고 반응기 내부 온도를 70℃로 조절하였다. 반응기 내부 온도가 70℃에 도달하면 1,3-부타디엔 133g을 추가로 공급한 후, 3시간 동안 중합 반응을 진행시켜 고시스 1,4-폴리부타디엔 및 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔을 포함하는 제2 용액을 제조하였다.

[0094] 상기 제2 용액에 디부틸하이드록시톨루엔 2.2g을 공급하고 스팀 건조하여 헵탄을 제거한 다음, 롤 건조하여 고시스 1,4-폴리부타디엔을 포함하는 매트릭스 중에 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔이 분산된 고무 조성물을 제조하였다.

[0095] 시차주사열량계를 이용하여 제조된 고무 조성물 중 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔의 용점 165℃ 및 용융열 2.1J/g을 확인하였다.

[0096] 제조예 및 비교제조예

[0097] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 고무 조성물, 천연 고무, 카본블랙, 산화아연, 스테아르산, 산화방지제, 황, 가황촉진제를 혼합 및 교반하여 배합물을 제조하였다. 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 고무 조성물을 포함하는 배합물을 각각 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1 내지 3으로 명명하였고, 각각의 배합물의 조성을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	제조예 1	제조예 2	제조예 3	비교제조예 1	비교제조예 2	비교제조예 3
천연 고무	50	50	50	50	50	50
실시예 1	50					
실시예 2		50				
실시예 3			50			
비교예 1				50		
비교예 2					50	
비교예 3						50
카본블랙	60	60	60	60	60	60
산화아연	3	3	3	3	3	3
스테아르산	2	2	2	2	2	2
산화방지제	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
황	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
가황촉진제	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

[0098]

(단위: 중량부)

[0100] 실험예

[0101] 1. 무니점도 (cps)

[0102] 제조예 및 비교제조예의 배합물을 각각 30g씩 취하고, 롤러를 이용하여 두께 8mm, 면적 5cm×5cm의 시편을 2개 제작한다. 시편을 로우터의 앞뒤에 부착시키고 회전식 점도계(ALPHA Technologies, MOONEY MV2000)를 이용한다. 로우터를 회전식 점도계에 장착시키면 초기 1분 간 100℃까지의 예열을 거친 후, 로우터가 시동하여 배합물의 4분 간의 점도 변화를 측정하여 ML₁₊₄(100℃)의 값으로 표시되는 무니점도를 얻는다.

[0103] 2. 그 외 물성

- [0104] 제조예 및 비교제조예의 배합물을 롤 밀(roll mill)로 80℃에서 혼련하고, 2mm 두께의 롤에서 평평한 시트 형태로 가공한 후 24시간 동안 방치하였다. 그 다음, 160℃에서 프레스를 이용하여 RPA(Rubber Process Analyzer)에서 측정된 가교시간 동안 가황을 실시하여 2mm 두께의 시트 시편을 제조하였다.
- [0105] 상기 시트 시편에 대한 기계적, 동적 물성을 측정하여 비교하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 물성 측정방법은 다음과 같다.
- [0106] -경도: ASTM shore-A 방법으로 측정함
- [0107] -300% 모듈러스: 25℃에서 시편을 300% 신장하였을 때 시편에 작용하는 스트레스를 측정함 (단위: kgf/cm²)
- [0108] -인장강도: ASTM D 790 방법으로 측정함 (단위: kgf/cm²)
- [0109] -신율: 인장시험기를 이용하여 시편이 끊어질 때까지의 스트레인(strain) 값을 % 단위로 측정함

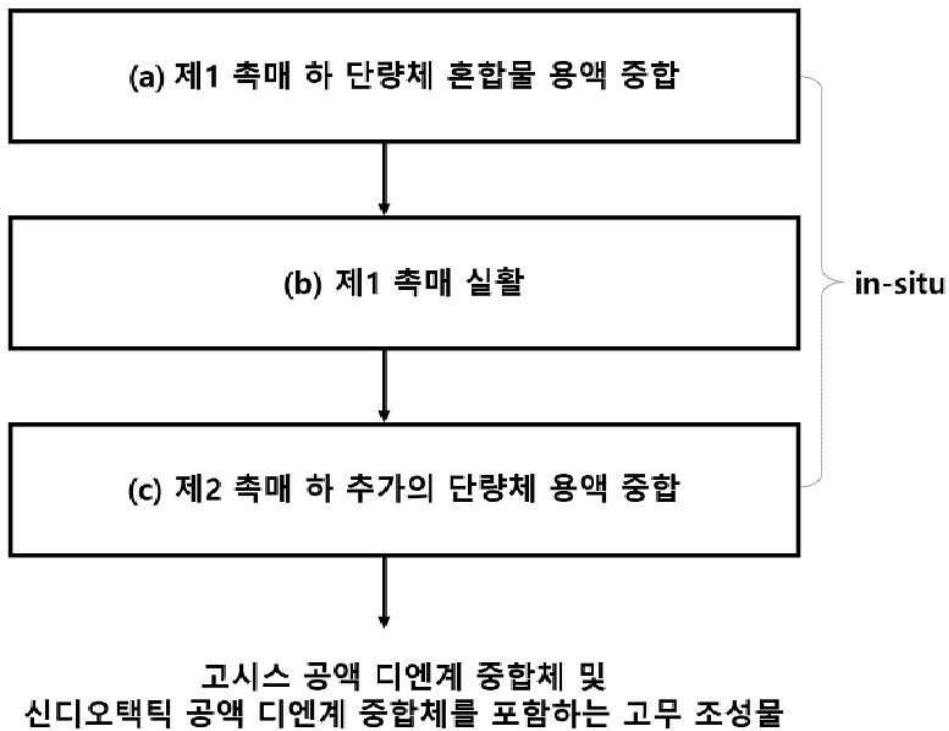
표 2

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
무니경도	87	88	86	60	62	69
경도	69	70	69	61	63	65
300% 모듈러스	172.5	174.1	171.0	123.2	128.5	135.0
인장강도	240.3	243.5	238.8	191.4	195.1	200.4
신율	420.2	415.2	423.4	430.5	428.6	425.7

- [0110]
- [0111] 표 2를 참고하면, 고시스 1,4-폴리부타디엔과 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔을 포함하는 고무 조성물을 포함하는 제조예 1 내지 3의 경우, 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔을 포함하지 않는 비교제조예 1 또는 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔을 적게 포함하는 비교제조예 2 및 3에 비해 경도 및 모듈러스가 현저히 우수함을 확인할 수 있다.
- [0112] 구체적으로, 중합정지제를 사용하지 않은 비교예 1의 배합물은 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔이 생성되지 않아 경도 및 인장강도가 불량하였고, 중합정지제로 알코올인 디부틸하이드록시톨루엔을 사용한 비교예 2의 배합물은 극소량의 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔이 생성되어 비교예 1에 비해 물리적 강도가 다소 증가하였으나, 생성된 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔 함량이 낮아 강도의 증가폭이 크지 않았다.
- [0113] 특허문헌 1에 따라 인계 화합물인 비스(2-에틸헥실) 포스파이트를 중합정지제로 사용한 비교예 3의 배합물은 일정량의 신디오택틱 1,2-폴리부타디엔이 생성되어 비교예 1에 비해 경도, 모듈러스 및 인장강도가 향상되었으나, 2-에틸헥실산을 사용한 실시예 1 내지 3의 배합물에 비해 물리적 강도가 열등함을 확인할 수 있었다.
- [0114] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0115] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 7항

【변경전】

제5항에 있어서

【변경후】

제1항에 있어서