(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 12 월 29 일 (29.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/209046 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 4/54 (2006.01) *C08F 136/04* (2006.01)
C08F 4/16 (2006.01) *C08F 210/12* (2006.01)
C08F 4/609 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/006804

(22) 국제출원일: 2016 년 6 월 24 일 (24.06.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0089906 2015 년 6 월 24 일 (24.06.2015) KR
10-2015-0184236 2015 년 12 월 22 일 (22.12.2015) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **강석연 (KANG, Suk Youn)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **최수영 (CHOI, Soo Young)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **조우진 (CHO, Woo Jin)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **유석준 (YOO, Suk Joon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **안정헌 (AHN, Jeong Heon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **유진숙 (RYU, Jin Sook)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11 층, Seoul (KR).

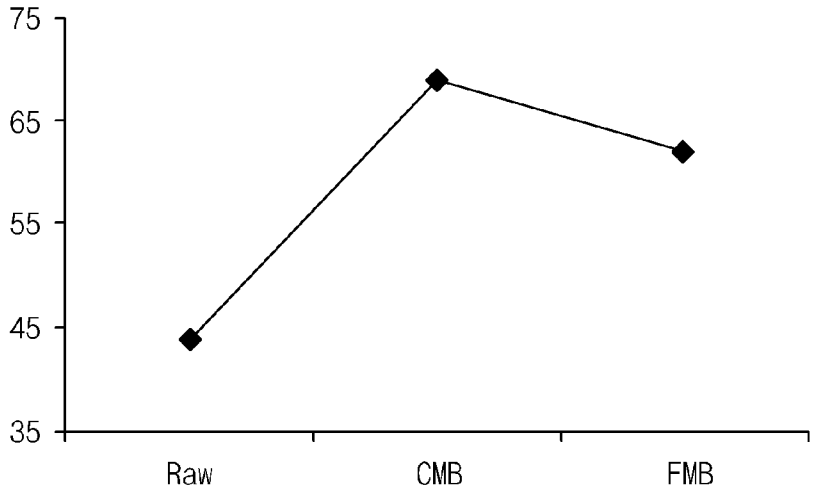
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: CATALYST COMPOSITION FOR PREPARING CONJUGATED DIENE POLYMER AND CONJUGATED DIENE POLYMER PREPARED BY MEANS OF SAME

(54) **발명의 명칭** : 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물 및 이를 이용하여 제조된 공액 디엔계 중합체



(57) **Abstract**: The present invention provides a catalyst composition for preparing a conjugated diene polymer and a conjugated diene polymer prepared by means of same, the conjugated diene polymer comprising a functional group agent in the following chemical formula (1) as well as a rare earth metal compound, an alkylating agent and a halogen compound, showing excellent catalyst activity and polymerization reactivity, and having high linearity and excellent processability. Chemical formula (1): $(X_1)_a$-Sn-$(X_2)_{4-a}$, wherein a, X_1 and X_2 are as defined in the description.

(57) **요약서**: 본 발명에서는 희토류 금속 화합물, 알킬화제 및 할로겐 화합물과 함께, 하기 화학식 1 의 기능기화제를 포함하여, 우수한 촉매 활성 및 중합반응성을 나타내며, 높은 선형성과 함께 우수한 가공성을 갖는 공액 디엔계 중합체의 제조에 유용한 촉매 조성물 및 이를 이용하여 제조한 공액 디엔계 중합체가 제공된다: [화학식 1] $(X_1)_a$-Sn-$(X_2)_{4-a}$ 상기 화학식 1 에서, a, X_1 및 X_2는 명세서 중에서 정의한 바와 같다.

WO 2016/209046 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물 및 이를 이용하여 제조된 공액 디엔계 중합체

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2015년 6월 24일자 한국특허출원 제2015-0089906호 및 2015년 12월 22일자 한국특허출원 제2015-0184236호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물 및 이를 이용하여 제조된 공액 디엔계 중합체에 관한 것이다.

배경기술

[5] 타이어, 내충격 폴리스티렌, 구두 밑창, 및 골프공 등 여러 가지 제조 분야에서 고무 조성물의 수요가 점차 증가함에 따라, 생산량이 부족한 천연고무의 대체 물질로서 합성고무인 공액 디엔계 중합체, 그 중에서도 특히 부타디엔계 중합체의 가치가 높아지고 있다.

[6] 한편, 공액 디엔계 중합체에 있어서 선형성 및 분지화도는 중합체의 물성적 특성에 큰 영향을 미친다. 구체적으로, 선형성이 낮을수록 또는 분지화가 클수록 중합체의 용해속도 및 점도 특성이 증가하게 되고, 그 결과로서 중합체의 가공성이 향상된다. 그러나, 중합체의 분지화도가 지나치게 크면 분자량 분포가 넓어지기 때문에 고무 조성물의 내마모성, 내균열성 또는 반발특성 등에 영향을 미치는 중합체의 기계적 특성은 오히려 저하된다. 또, 공액 디엔계 중합체, 특히 부타디엔계 중합체의 선형성 및 분지화도는 중합체내 포함된 시스 1,4-결합의 함량에 크게 좌우된다. 공액 디엔계 중합체 내 시스 1,4-결합의 함량이 높을수록 선형성이 증가하게 되고, 그 결과 중합체가 우수한 기계적 특성을 가져 고무 조성물의 내마모성, 내균열성 및 반발특성 등을 향상시킬 수 있다.

[7] 이에 따라 공액 디엔계 중합체 내 시스-1,4 결합의 함량을 높여 선형성을 증가시키는 동시에 적절한 가공성을 갖도록 하기 위한 공액 디엔계 중합체의 제조 방법들이 다양하게 연구 개발되고 있다.

[8] 구체적으로, 네오디뮴과 같은 희토류 금속 화합물과 제I족 내지 제III족의 알킬화제, 구체적으로 메틸알루미녹산으로 이루어진 복합 금속의 중합 촉매를 이용하여, 부타디엔계 중합체를 제조하는 방법이 개발되었다. 그러나, 상기 방법으로 얻을 수 있는 중합체는 시스-1,4 결합 함량이 충분히 높지 않고, 또 비닐 함량도 충분히 낮지 않기 때문에 물성 개선 효과가 여전히 불충분한 문제가 있다.

[9] 또 다른 방법으로, 희토류 금속 화합물, 제I족 내지 제III족의 알킬화제, 그리고 비배위성 음이온과 양이온으로 이루어진 이온성 화합물을 포함하는 중합 촉매를 이용하여 시스-1,4 결합 함량의 높은 부타디엔계 중합체를 제조하는 방법이 개발되었다. 상기 방법은 희토류 금속 화합물로서 $Nd(OCOCCl_3)_3$를 이용하고 있으나, 상기 금속 화합물의 중합 활성이 낮고, 또 부타디엔 중합체의 비닐 결합 함량이 크기 때문에, 상기 방법에 의해 제조된 부타디엔계 중합체를 포함한 고무 조성물은, 종래의 부타디엔계 중합체를 포함한 고무 조성물에 비해, 물성의 향상이 불충분하였다. 또, 상기 방법으로 제조한 부타디엔계 중합체의 경우 비닐 결합 함량이 높고 분자량 분포가 넓다.

[10] 또 다른 방법으로, 할로겐 원자 함유 성분으로 이루어진 희토류 금속염 및 알루미녹산으로 이루어진 중합 촉매를 이용하여 시스-1,4 결합 함량이 높은 부타디엔계 중합체를 제조하는 방법이 개발되었다. 그러나, 이 방법의 경우도, 비스(트리클로로아세트산)(베르사트산) 네오디뮴염 등의 특수한 촉매를 사용하기 때문에, 상기 네오디뮴염의 중합 활성이 낮고, 공업성이 낮다고 하는 문제가 있다.

[11] 이에, 높은 선형성을 가지면서도 우수한 가공성을 나타낼 수 있는 공액 디엔계 중합체의 제조 방법의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명이 해결하고자 하는 제1과제는, 우수한 촉매활성을 가지며, 높은 선형성을 가지면서도 우수한 가공성을 나타내는 공액 디엔계 중합체 제조에 용이한 촉매 조성물을 제공하는 것이다.

[13] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제2과제는, 상기 촉매 조성물을 이용하여 제조된 공액 디엔계 중합체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[14] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제3과제는, 상기 촉매 조성물을 이용하여 제조된 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 타이어 부품을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[15] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면 하기 화학식 1의 기능기화제, 희토류 금속 화합물, 알킬화제 및 할로겐 화합물을 포함하는 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물을 제공한다:

[16] [화학식 1]

[17] $(X_1)_a$-Sn-$(X_2)_{4-a}$

[18] 상기 화학식 1에서,

[19] a는 1 내지 3의 정수이고,

[20] X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, $-OR_a$, $-NR_bR_c$, $-SiR_dR_eR_f$ 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되며, 이때

상기 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, -SiR'R"R"' 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R', R" 및 R"'은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되며, 단 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 공유결합성 작용기를 포함하고, 그리고

[21] 상기 공유결합성 작용기는 탄소-탄소간 이중결합을 포함하는 작용기이다.

[22] 또, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 상기 촉매 조성물을 이용하여 제조되며, 100℃에서 무니점도가 10MU 내지 90MU이고, 다분산도가 3.4 이하인 공액 디엔계 중합체를 제공한다.

[23] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 촉매 조성물을 이용하여 공액디엔계 단량체를 중합반응시키는 단계를 포함하는 공액 디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[24] 더 나아가, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이용하여 제조된 타이어 부품을 제공한다.

발명의 효과

[25] 본 발명에 따른 공액 디엔계 중합용 촉매 조성물은, 공액 디엔계 중합체의 제조시 공유결합 가능한 기능성 작용기를 제공할 수 있는 기능기화제를 포함함으로써, 높은 촉매활성 및 중합 반응성을 나타내고, 이를 이용하여 공액디엔계 중합체의 제조시 높은 선형성을 가지면서도 우수한 가공성 및 물성적 특성을 갖는 공액 디엔계 중합체의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[26] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[27] 도 1은 실시예 1에서의 공액 디엔계 중합체를 이용하여 제조한 고무시편의 가황여부에 따른 무니점도(ML1+4) 변화를 관찰한 그래프이다.

[28] 도 2는 실시예 2에서 제조한 공액 디엔계 공액 디엔계 중합체를 이용하여 제조한 고무시편의 가황여부에 따른 무니점도(ML1+4) 변화를 관찰한 그래프이다.

[29] 도 3은 비교예 1에서 제조한 공액 디엔계 공액 디엔계 중합체를 이용하여 제조한 고무시편의 가황여부에 따른 무니점도(ML1+4) 변화를 관찰한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[31] 본 명세서 및 청구범위에 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.

[32] 본 명세서에서 사용되는 용어 "예비중합(preforming)"이란, 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물 내에서의 전(pre) 중합을 의미한다. 구체적으로는 희토류 금속 화합물, 알루미늄 화합물을 포함하는 알킬화제, 및 할로겐 화합물을 포함하는 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물이 상기 알루미늄 화합물로서 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드(이하, DIBAH(diisobutyl aluminum hydride)라 칭함)를 포함하는 경우, 다양한 촉매 활성종의 생성 가능성을 줄이기 위해, 부타디엔 등의 단량체를 소량으로 함께 포함한다. 이에 따라, 공액 디엔계 중합체 제조를 위한 중합 반응에 앞서, 상기 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물 내에서 부타디엔의 전(pre) 중합이 이루어게 되는데, 이를 예비 중합이라 한다.

[33] 또한 본 명세서에서 사용되는 용어 "예비혼합(premixing)"이란, 촉매 조성물 내에서 중합이 이루어지지 않고 각 구성성분들이 균일하게 혼합된 상태를 의미한다.

[34] 또, 본 명세서에 사용되는 용어 "촉매 조성물"은 구성성분들의 단순 혼합물, 물리적 또는 화학적 인력에 의해 야기되는 다양한 복합체 또는 구성성분들의 화학 반응물을 포함하는 것이다.

[35] 본 발명에서는 공액 디엔계 중합체 형성용 촉매 조성물의 제조시, 분자내 알릴기(allyl group) 등과 같은 공유결합성 작용기를 포함하는 기능기화제를 사용함으로써, 촉매 조성물의 촉매활성 및 반응성이 향상되어 높은 선형성과 함께 우수한 가공성 및 물성적 특성을 갖는 공액 디엔계 중합체를 제조할 수 있다.

[36] **촉매 조성물**

[37] 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔 중합용 촉매 조성물은, (a) 기능기화제, (b) 희토류 금속 화합물, (c) 알킬화제 및 (d) 할로겐 화합물을 포함한다. 이하 각 성분들 별로 상세히 설명한다.

[38] (a) 기능기화제

[39] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔 중합용 촉매 조성물에 있어서 기능기화제는, 탄소-탄소간 이중결합을 포함하는 공유결합성 작용기를 1개 이상 포함하는 주석(Sn)계 화합물이다. 상기 공유결합성 작용기는 구체적으로 비닐기, 알릴기, 메타알릴기 또는 (메트)아크릴기 등과 같이 탄소-탄소간 이중결합을 포함하는 작용기로서, 촉매 조성물내 알킬화제에 의해 활성화된 네오디뮴 화합물과 반응하여 촉매 활성종을 안정화시키는 동시에 반응성을

높여 촉매활성을 향상시킬 수 있다.

[40] 또, 상기 기능기화제는 중심원소로서 Sn을 포함함으로써, 촉매 조성물의 활성을 증가시키는 동시에, 이를 이용하여 제조되는 공액 디엔계 중합체의 가공성을 향상시킬 수 있다.

[41] 구체적으로, 상기 기능기화제는 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다:

[42] [화학식 1]

[43] $(X_1)_a$-Sn-$(X_2)_{4-a}$

[44] 상기 화학식 1에서,

[45] a는 1 내지 3의 정수이고,

[46] X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, $-OR_a$, $-NR_bR_c$, $-SiR_dR_eR_f$ 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되며, 이때 상기 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, -SiR'R"R"' 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R', R" 및 R"'은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고, 단 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 공유결합성 작용기를 포함하며,

[47] 상기 공유결합성 작용기는 탄소-탄소간 이중결합을 포함하는 작용기이다.

[48] 또, 상기 화학식 1에서, a>1인 경우 복수 개의 X_1은 각각 동일하거나 상이할 수 있다. 마찬가지로, 상기 화학식 1에서 4-a>1인 경우, 복수 개의 X_2는 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

[49] 구체적으로 상기 화학식 1에 있어서, X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기, $-OR_a$, $-NR_bR_c$, $-SiR_dR_eR_f$ 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 이때 상기 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, -SiR'R"R"' 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있고, 상기 R', R" 및 R"'은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아르알킬기 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 탄소수 1 내지 8의 알킬기일 수 있다.

[50] 또, 상기 탄화수소기는 구체적으로는 메틸기, 에틸기 또는 프로필기 등과 같은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형의 알킬기; 사이클로프로필기, 사이클로부틸기 또는 사이클로펜틸기 등과 같은 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기; 페닐기 등과 같은 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 그리고 이들의

조합기로서 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기 또는 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 등일 수 있다.

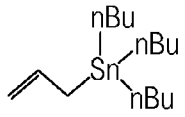
[51] 또, 상기 공유결합성 작용기는 알케닐기 또는 (메트)아크릴기일 수 있으며, 이때 상기 알케닐기는 구체적으로 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 보다 구체적으로 탄소수 2 내지 12의 알케닐기, 보다 더 구체적으로 탄소수 2 내지 6의 알케닐기일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 공유결합성 작용기는 비닐기, 알릴기, 메타알릴기(methallyl), 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 및 (메트)아크릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 촉매 조성물에 적용시 촉매 활성 및 중합 반응성의 현저한 개선 효과를 고려할 때, 상기 공유결합성 작용기는 알릴기일 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서, (메트)아크릴기는 아크릴기(acryl) 및 메타크릴기(methacryl)를 포함하는 의미이다.

[52] 한편, 상기 X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알콕시기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수도 있다.

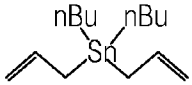
[53] 보다 구체적으로, 상기 X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 비닐기, 알릴기, 메타알릴기, (메트)아크릴기, 아미노기(-NH_2), 알킬아미노기, 알릴아미노기, 알킬알릴아미노기, 알킬실릴아미노기, 실릴기(-SiH_3), 알킬실릴기, 디알킬실릴기, 트리알킬실릴기, 알릴실릴기, 디알릴실릴기, 트리알릴실릴기, 알킬알릴실릴기, 알킬디알릴실릴기 및 디알킬알릴실릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이때 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지상의 알킬기, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지상의 알킬기일 수 있고, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지상의 알콕시기, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지상의 알콕시기일 수 있다. 단, 상기 화학식 1에 있어서, X_1 및 X_2는 적어도 하나는 비닐기, 알릴기, 메타알릴기, 또는 (메트)아크릴기와 같이 분자내 이중 결합을 포함하는 공유결합성 작용기이다.

[54] 보다 더 구체적으로, 상기 기능기화제는 하기 화학식 2a 내지 2n의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다:

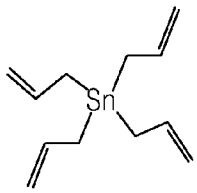
[55]



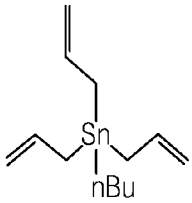
(2a)



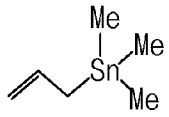
(2b)



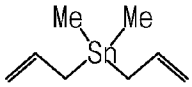
(2c)



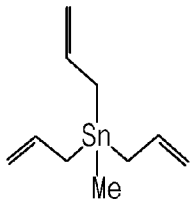
(2d)



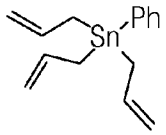
(2e)



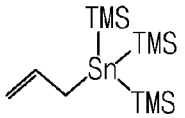
(2f)



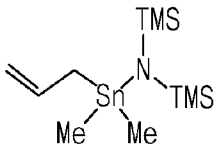
(2g)



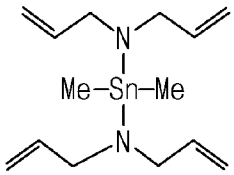
(2h)



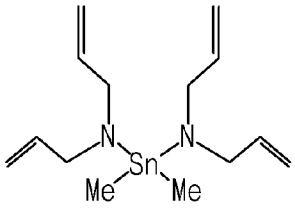
(2i)



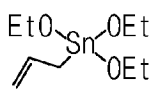
(2j)



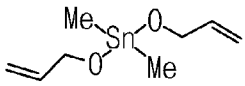
(2k)



(2l)



(2m)



(2n)

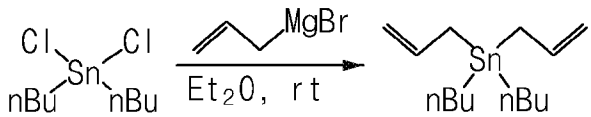
[56] 상기 화학식 2a 내지 2n에서, Me는 메틸기, Ph는 페닐기, OEt는 에톡시기 그리고 TMS는 트리메틸실릴기이다.

[57] 상기 기능기화제내 알릴기의 수가 증가할 수도록 가공성에 대한 개선효과가 증가할 수 있다. 이에 따라 상기 X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 비닐기, 알릴기, 및 메타알릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 단, 상기 X_1 및 X_2는 적어도 하나는 비닐기, 알릴기 또는 메타알릴기일 수 있다.

[58] 상기 화학식 1의 기능기화제는 통상의 합성 반응을 이용하여 사용될 수도 있다. 일례로 상기 화학식 1의 기능기화제는 하기 반응식 1에서와 같은 반응에 의해 제조될 수 있다. 하기 반응식 1은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[59] [반응식 1]

[60]



[61] (b) 희토류 금속 화합물

[62] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔 중합용 촉매 조성물에 있어서, 상기 희토류 금속 화합물은 알킬화제에 의해 활성화된 후, 상기한 기능기화제의 반응성기와 반응하여 공액 디엔의 중합을 위한 촉매활성종을 형성한다.

[63] 이와 같은 희토류 금속 화합물로는, 통상 공액 디엔계 중합체의 제조시 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로, 상기 희토류 금속 화합물은, 란탄, 네오디뮴, 세륨, 가돌리늄 또는 프라세오디뮴 등과 같은 원자번호 57 내지 71의 희토류 금속 중 어느 하나 또는 둘 이상을 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 네오디뮴, 란탄 및 가돌리움을 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 화합물일 수 있다.

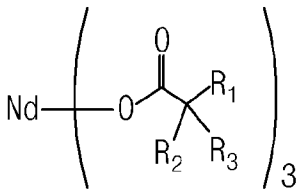
[64] 또, 상기 희토류 금속 화합물은 상기한 희토류 금속 함유 카르복실산염(예를 들면, 네오디뮴 초산염, 네오디뮴 아크릴산염, 네오디뮴 메타크릴산염, 네오디뮴 초산염, 네오디뮴 글루콘산염, 네오디뮴 구연산염, 네오디뮴 푸마르산염, 네오디뮴 유산염, 네오디뮴 말레산염, 네오디뮴 옥살산염, 네오디뮴 2-에틸헥사노에이트, 네오디뮴 네오 데카노에이트 등), 유기인산염(예를 들면, 네오디뮴 디부틸 인산염, 네오디뮴 디펜틸 인산염, 네오디뮴 디헥실 인산염, 네오디뮴 디헵틸 인산염, 네오디뮴 디옥틸 인산염, 네오디뮴 비스(1-메틸 헵틸) 인산염, 네오디뮴 비스(2-에틸헥실) 인산염, 또는 네오디뮴 디데실 인산염 등), 유기 포스폰산염(예를 들면, 네오디뮴 부틸 포스폰산염, 네오디뮴 펜틸 포스폰산염, 네오디뮴 헥실 포스폰산염, 네오디뮴 헵틸 포스폰산염, 네오디뮴 옥틸 포스폰산염, 네오디뮴(1-메틸 헵틸) 포스폰산염, 네오디뮴(2-에틸헥실) 포스폰산염, 네오디뮴 디실 포스폰산염, 네오디뮴 도데실 포스폰산염 또는 네오디뮴 옥타데실 포스폰산염 등), 유기 포스핀산염(예를 들면, 네오디뮴 부틸포스핀산염, 네오디뮴 펜틸포스핀산염, 네오디뮴 헥실 포스핀산염, 네오디뮴 헵틸 포스핀산염, 네오디뮴 옥틸 포스핀산염, 네오디뮴(1-메틸 헵틸) 포스핀산염 또는 네오디뮴(2-에틸헥실) 포스핀산염 등), 카르밤산염(예를 들면, 네오디뮴 디메틸 카르밤산염, 네오디뮴 디에틸 카르밤산염, 네오디뮴 디이소프로필 카르밤산염, 네오디뮴 디부틸 카르밤산염 또는 네오디뮴 디벤질 카르밤산염 등), 디티오 카르밤산염(예를 들면, 네오디뮴 디메틸디티오카르바민산염, 네오디뮴 디에틸디티오카르바민산염, 네오디뮴 디이소프로필 디티오 카르밤산염 또는 네오디뮴 디부틸디티오카르바민산염 등), 크산토겐산염(예를 들면, 네오디뮴 메틸 크산토겐산염, 네오디뮴 에틸 크산토겐산염, 네오디뮴 이소프로필 크산토겐산염, 네오디뮴 부틸 크산토겐산염, 또는 네오디뮴 벤질 크산토겐산염 등), β-디케토네이트(예를 들면, 네오디뮴 아세틸아세토네이트, 네오디뮴 트리플루오로아세틸 아세토네이트, 네오디뮴 헥사플루오로아세틸 아세토네이트 또는 네오디뮴 벤조일 아세토네이트 등), 알콕시드 또는 알릴옥시드(예를 들면, 네오디뮴 메톡사이드, 네오디뮴 에톡시드, 네오디뮴 이소프로폭사이드, 네오디뮴

페녹사이드 또는 네오디뮴 노닐 페녹사이드 등), 할로겐화물 또는 의사 할로겐화물(네오디뮴 불화물, 네오디뮴 염화물, 네오디뮴 브롬화물, 네오디뮴 요오드화물, 네오디뮴 시안화물, 네오디뮴 시안산염, 네오디뮴 티오시안산염, 또는 네오디뮴 아지드 등), 옥시할라이드(예를 들면, 네오디뮴 옥시플루오라이드, 네오디뮴 옥시 클로라이드, 또는 네오디뮴 옥시 브로마이드 등), 또는 1 이상의 희토류 금속-탄소 결합을 포함하는 유기 희토류 금속 화합물(예를 들면, Cp_3Ln, Cp_2LnR, Cp_2LnCl, $CpLnCl_2$, CpLn(사이클로옥타테트라엔), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3, $Ln(알릴)_3$, 또는 $Ln(알릴)_2Cl$ 등, 상기 식중 Ln은 희토류 금속 원소이고, R은 앞서 정의한 바와 같은 하이드로카르빌기이다) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[65] 보다 구체적으로, 상기 희토류 금속 화합물은 하기 화학식 3의 네오디뮴 화합물일 수 있다:

[66] [화학식 3]

[67]



[68] 상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_3은 각각 독립적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[69] 이와 같이, 상기 화학식 3의 네오디뮴 화합물이 α 위치에 탄소수 2 이상의 다양한 길이의 알킬기를 치환기로 포함하는 카르복실레이트 리간드를 포함할 경우, 네오디뮴 중심 금속 주위에 입체적인 변화를 유도하여 화합물 간의 엉김 현상을 차단할 수 있으며, 그 결과, 올리고머화를 억제하여 활성종으로의 전환율이 높다. 이 같은 네오디뮴 화합물은 중합 용매에 대한 용해도가 높다.

[70] 보다 구체적으로 상기 희토류 금속 화합물은 상기 화학식 3에서 R_1이 탄소수 6 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이되, 단 R_2 및 R_3이 동시에 수소 원자가 아닌 네오디뮴 화합물일 수 있다.

[71] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 3의 네오디뮴 화합물에 있어서, 상기 R_1은 탄소수 6 내지 8의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R_2 및 R_3은 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있다. 이와 같이 R_1은 6 이상의 알킬기를, 그리고 R_2 및 R_3은 모두 탄소수 2 이상의 알킬기를 가짐으로써, 중합 공정시 올리고머화가 진행될 우려 없이, 촉매 활성종으로 전환되는 효율성 저하를 더욱 더 개선시킬 수 있고, 보다 우수한 촉매 활성도를 나타낼 수 있다.

[72] 상기 네오디뮴 화합물은 구체적으로 $Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)_3$,

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(2,2-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 노나노에티트)$_3$, 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)$_3$로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 또, 올리고머화에 대한 우려 없이 중합용매에 대한 우수한 용해도, 촉매 활성종으로의 전환율 및 이에 따른 촉매 활성 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 네오디뮴 화합물은 Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)$_3$, Nd(2,2-디프로필 데카노에이트)$_3$, Nd(2,2-디부틸 데카노에이트)$_3$, Nd(2,2-디헥실 데카노에이트)$_3$, 및 Nd(2,2-디옥틸 데카노에이트)$_3$로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[73] 또, 상기 네오디뮴 화합물은 용해도가 상온(23±5℃)에서 비극성 용매 6g 당 약 4g 이상인 것일 수 있다. 본 발명에 있어서, 네오디뮴 화합물의 용해도는 탁한 현상 없이 맑게 용해되는 정도를 의미하는 것이다. 이와 같이 높은 용해도를 나타냄으로써 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[74] (c) 알킬화제

[75] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔 중합용 촉매 조성물에 있어서, 상기 알킬화제는 히드로카르빌기를 다른 금속으로 전달할 수 있는 유기금속 화합물로서 조촉매의 역할을 한다. 상기 알킬화제는 통상 디엔계 중합체의 제조시 알킬화제로서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다.

[76] 구체적으로, 상기 알킬화제는 비극성 용매, 구체적으로는 비극성 탄화수소계 용매에 가용성이며, 1족, 2족 또는 3족 금속 등의 양이온성 금속과 탄소와의 결합을 포함하는 유기 금속 화합물 또는 붕소 함유 화합물일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 알킬화제는 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물 및 유기 리튬 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[77] 상기 알킬화제에 있어서, 유기 알루미늄 화합물은 구체적으로, 하기 화학식 4의 화합물일 수 있다.

[78] [화학식 4]

[79] $Al(R)_z(X)_{3-z}$

[80] 상기 화학식 4에서,

[81] R은 각각 독립적으로 각각 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 결합하는 1가의 유기기로서, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기 또는 탄소수 2 내지 32의 알키닐기 등과 같은 하이드로카르빌기; 또는 하이드로카르빌기 구조내 탄소를 대체하여 질소 원자, 산소 원자, 붕소 원자, 규소 원자, 유황 원자, 및 인 원자로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 헤테로하이드로카르빌기일 수 으며,

[82] X는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐기, 카르복실기, 알콕시기, 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되고,

[83] z는 1 내지 3의 정수이다.

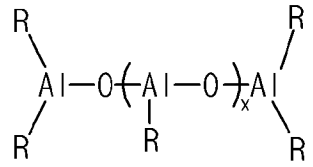
[84] 보다 구체적으로, 상기 유기 알루미늄 화합물은 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 디-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 디페닐알루미늄 하이드라이드, 디-p-톨릴알루미늄 하이드라이드, 디벤질알루미늄 하이드라이드, 페닐에틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐이소프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐이소부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 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 하이드라이드 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.

[85] 또, 상기 유기 알루미늄 화합물은 알루미녹산일 수 있다.

[86] 상기 알루미녹산은 트리히드로카르빌 알루미늄계 화합물에 물을 반응시킴으로써 제조될 수 있으며, 구체적으로는 하기 화학식 5a의 직쇄 알루미녹산 또는 하기 화학식 5b의 환형 알루미녹산일 수 있다:

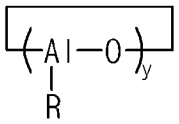
[87] [화학식 5a]

[88]



[89] [화학식 5b]

[90]



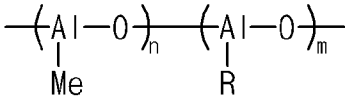
[91] 상기 화학식 5a 및 5b에서, R은 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 결합하는 1가의 유기기로서, 앞서 정의한 R과 동일하며, x 및 y는 각각 독립적으로 1 이상의 정수, 구체적으로는 1 내지 100, 보다 구체적으로는 2 내지 50의 정수일 수 있다.

[92] 보다 구체적으로, 상기 알루미녹산은 메틸알루미녹산(MAO), 변성 메틸알루미녹산(MMAO), 에틸알루미녹산, n-프로필알루미녹산, 이소프로필알루미녹산, 부틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, n-펜틸알루미녹산, 네오펜틸알루미녹산, n-헥실알루미녹산, n-옥틸알루미녹산, 2-에틸헥실알루미녹산, 사이클로헥실알루미녹산, 1-메틸사이클로펜틸알루미녹산, 페닐알루미녹산 또는 2,6-디메틸페닐 알루미녹산 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[93] 또, 상기 알루미녹산 화합물에 있어서, 변성 메틸알루미녹산은 메틸알루미녹산의 메틸기를 수식기(R), 구체적으로는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기로 치환한 것으로, 구체적으로는 하기 화학식 6의 화합물일 수 있다:

[94] [화학식 6]

[95]



[96] 상기 화학식 6에서, R은 앞서 정의한 바와 같으며, m 및 n은 각각 2 이상의 정수일 수 있다. 또, 상기 화학식 2에서 Me는 메틸기(methyl group)를 의미한다.

[97] 보다 구체적으로, 상기 화학식 6에서 R은 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 알릴기 또는 탄소수 2 내지 20의 알키닐기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 에틸기, 이소부틸기, 헥실기 또는 옥틸기 등과 같은 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형의 알킬기이고, 보다 더 구체적으로는 이소부틸기일 수 있다.

[98] 보다 더 구체적으로, 상기 변성 메틸알루미녹산은 메틸알루미녹산의 메틸기의 약 50몰% 내지 90몰%를 상기한 탄화수소기로 치환한 것일 수 있다. 변성 메틸알루미녹산 내 치환된 탄화수소기의 함량이 상기 범위 내일 때, 알킬화를 촉진시켜 촉매활성을 증가시킬 수 있다.

[99] 이와 같은 변성 메틸알루미녹산은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 트리메틸알루미늄과 트리메틸알루미늄 이외의 알킬알루미늄을 이용하여 제조될 수 있다. 이때 상기 알킬알루미늄은 트리이소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 또는 트리옥틸알루미늄 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[100] 한편, 상기 알킬화제로서 유기 마그네슘 화합물은 적어도 하나의 마그네슘-탄소 결합을 포함하며, 비극성 용매, 구체적으로 비극성 탄화수소계 용매에 용해가능한 마그네슘 화합물이다. 구체적으로, 상기 유기 마그네슘 화합물은 하기 화학식 7a의 화합물일 수 있다:

[101] [화학식 7a]

[102] $Mg(R)_2$

[103] 상기 화학식 7a에서, R은 각각 독립적으로 1가의 유기기로서 앞서 정의한 R과 동일하다.

[104] 보다 구체적으로 상기 화학식 7a의 유기 마그네슘 화합물은 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘, 또는 디벤질마그네슘과 같은 알킬마그네슘 화합물 등을 들 수 있다.

[105] 또, 상기 유기 마그네슘 화합물은 하기 화학식 7b의 화합물일 수 있다:

[106] [화학식 7b]

[107] RMgX

[108] 상기 화학식 7b에 있어서, R는 1가의 유기기로서 앞서 정의한 R과 동일하고, X는 수소원자, 할로겐기, 카르복실기, 알콕시기 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[109] 보다 구체적으로 상기 화학식 7b의 유기 마그네슘 화합물은 메틸 마그네슘 수소화물, 에틸 마그네슘 수소화물, 부틸 마그네슘 수소화물, 헥실 마그네슘 수소화물, 페닐 마그네슘 수소화물, 벤질 마그네슘 수소화물 등의 하이드로카르빌 마그네슘 수소화물; 메틸 마그네슘염화물, 에틸 마그네슘염화물, 부틸 마그네슘염화물, 헥실 마그네슘염화물, 페닐 마그네슘염화물, 벤질 마그네슘염화물, 메틸 마그네슘 브롬화물, 에틸 마그네슘 브롬화물, 부틸 마그네슘 브롬화물, 헥실 마그네슘 브롬화물, 페닐 마그네슘 브롬화물, 벤질 마그네슘 브롬화물 등의 하이드로카르빌 마그네슘 할로겐화물; 메틸 마그네슘 헥사노에이트, 에틸 마그네슘 헥사노에이트, 부틸 마그네슘 헥사노에이트, 헥실 마그네슘 헥사노에이트, 페닐 마그네슘 헥사노에이트, 벤질 마그네슘 헥사노에이트 등의 하이드로카르빌 마그네슘 카르복실산염; 메틸

마그네슘 에톡시드, 에틸 마그네슘 에톡시드, 부틸 마그네슘 에톡시드, 헥실 마그네슘 에톡시드, 페닐 마그네슘 에톡시드, 벤질 마그네슘 에톡시드 등의 하이드로카르빌 마그네슘 알콕시드; 또는 메틸 마그네슘 페녹사이드, 에틸 마그네슘 페녹사이드, 부틸 마그네슘 페녹사이드, 헥실 마그네슘 페녹사이드, 페닐 마그네슘 페녹사이드, 벤질 마그네슘 페녹사이드 등의 하이드로카르빌 마그네슘 아릴옥시드 등일 수 있다.

[110] 또 상기 알킬화제로서 유기 리튬 화합물로는 R-Li의 알킬리튬(이때, R은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기이며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 8의 선형 알킬기이다)이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 이소부틸리튬, 펜틸리튬, 이소펜틸리튬 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[111] 상기한 화합물들 중에서도, 본 발명에서 사용가능한 알킬화제는 구체적으로 중합시 분자량 조절제로서의 역할을 할 수 있는 DIBAH일 수 있다.

[112] 또, 촉매 조성물의 제조시 사용되는 용매계를 지방족 탄화수소계의 단일 상용매로 함으로써 촉매 활성 및 반응성을 보다 향상시킬 수 있다는 점에서 상기 알킬화제는 변성 메틸알루미녹산일 수 있다.

[113] (d) 할로겐 화합물

[114] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔 중합용 촉매 조성물에 있어서, 상기 할로겐 화합물은 그 종류가 특별히 한정되지 않지만, 통상 디엔계 중합체의 제조시 할로겐화제로서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다.

[115] 구체적으로, 상기 할로겐 화합물로는 할로겐 단체(單體), 할로겐간 화합물(interhalogen compound), 할로겐화수소, 유기 할라이드, 비금속 할라이드, 금속 할라이드 또는 유기금속 할라이드 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 촉매 활성 향상 및 이에 따른 반응성 개선 효과의 우수함을 고려할 때 상기 할로겐 화합물로는 유기 할라이드, 금속 할라이드 및 유기금속 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[116] 보다 구체적으로, 상기 할로겐 단체로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 들 수 있다.

[117] 또, 상기 할로겐간 화합물로는 구체적으로 요오드 모노클로라이드, 요오드 모노브로마이드, 요오드 트리클로라이드, 요오드 펜타플루오라이드, 요오드 모노플루오라이드 또는 요오드 트리플루오라이드 등을 들 수 있다.

[118] 또, 상기 할로겐화수소로는 구체적으로 불화수소, 염화수소, 브롬화수소 또는 요오드화수소를 들 수 있다.

[119] 또, 상기 유기 할라이드로는 구체적으로 t-부틸 클로라이드(t-BuCl), t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-디-페닐메탄, 브로모-디-페닐메탄, 트리페닐메틸

클로라이드, 트리페닐메틸 브로마이드, 벤질리덴 클로라이드, 벤질리덴 브로마이드, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리메틸클로로실란(TMSCl), 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 메틸 브로모포르메이트, 요오도메탄, 디요오도메탄, 트리요오도메탄 (요오도포름으로도 불리움), 테트라요오도메탄, 1-요오도프로판, 2-요오도프로판, 1,3-디요오도프로판, t-부틸 요오다이드, 2,2-디메틸-1-요오도프로판 ('네오펜틸 요오다이드'로도 불리움), 알릴 요오다이드, 요오도벤젠, 벤질 요오다이드, 디페닐메틸 요오다이드, 트리페닐메틸 요오다이드, 벤질리덴 요오다이드 ('벤잘 요오다이드'로도 불리움), 트리메틸실릴 요오다이드, 트리에틸실릴 요오다이드, 트리페닐실릴 요오다이드, 디메틸디요오도실란, 디에틸디요오도실란, 디페닐디요오도실란, 메틸트리요오도실란, 에틸트리요오도실란, 페닐트리요오도실란, 벤조일 요오다이드, 프로피오닐 요오다이드 또는 메틸 요오도포르메이트 등을 들 수 있다.

[120] 또, 상기 비금속 할라이드로는 구체적으로 삼염화인, 삼브롬화인, 오염화인, 옥시염화인, 옥시브롬화인, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소, 사불화규소, 사염화규소($SiCl_4$), 사브롬화규소, 삼염화비소, 삼브롬화비소, 사염화셀레늄, 사브롬화셀레늄, 사염화텔루르, 사브롬화텔루르, 사요오드화규소, 삼요오드화비소, 사요오드화텔루르, 삼요오드화붕소, 삼요오드화인, 옥시요오드화인 또는 사요오드화셀레늄 등을 들 수 있다.

[121] 또, 상기 금속 할라이드로는 구체적으로 사염화주석, 사브롬화주석, 삼염화알루미늄, 삼브롬화알루미늄, 삼염화안티몬, 오염화안티몬, 삼브롬화안티몬, 삼불화알루미늄, 삼염화갈륨, 삼브롬화갈륨, 삼불화갈륨, 삼염화인듐, 삼브롬화인듐, 삼불화인듐, 사염화티타늄, 사브롬화티타늄, 이염화아연, 이브롬화아연, 이불화아연, 삼요오드화알루미늄, 삼요오드화갈륨, 삼요오드화인듐, 사요오드화티타늄, 이요오드화아연, 사요오드화게르마늄, 사요오드화주석, 이요오드화주석, 삼요오드화안티몬 또는 이요오드화마그네슘을 들 수 있다.

[122] 또, 상기 유기금속 할라이드로는 구체적으로 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디메틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디메틸알루미늄 플루오라이드, 디에틸알루미늄 플루오라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디브로마이드, 에틸알루미늄 디브로마이드, 메틸알루미늄 디플루오라이드, 에틸알루미늄 디플루오라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(EASC), 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, n-부틸마그네슘 클로라이드, n-부틸마그네슘

브로마이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 트리메틸주석 클로라이드, 트리메틸주석 브로마이드, 트리에틸주석 클로라이드, 트리에틸주석 브로마이드, 디-t-부틸주석 디클로라이드, 디-t-부틸주석 디브로마이드, 디-n-부틸주석 디클로라이드, 디-n-부틸주석 디브로마이드, 트리-n-부틸주석 클로라이드, 트리-n-부틸주석 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 디메틸알루미늄 요오다이드, 디에틸알루미늄 요오다이드, 디-n-부틸알루미늄 요오다이드, 디이소부틸알루미늄 요오다이드, 디-n-옥틸알루미늄 요오다이드, 메틸알루미늄 디요오다이드, 에틸알루미늄 디요오다이드, n-부틸알루미늄 디요오다이드, 이소부틸알루미늄 디요오다이드, 메틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 에틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 에틸마그네슘 요오다이드, n-부틸마그네슘 요오다이드, 이소부틸마그네슘 요오다이드, 페닐마그네슘 요오다이드, 벤질마그네슘 요오다이드, 트리메틸주석 요오다이드, 트리에틸주석 요오다이드, 트리-n-부틸주석 요오다이드, 디-n-부틸주석 디요오다이드 또는 디-t-부틸주석 디요오다이드 등을 들 수 있다.

[123] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔 중합체 제조용 촉매 조성물은, 상기 할로겐 화합물 대신에 또는 상기 할로겐 화합물과 함께, 비배위성 음이온 함유 화합물 또는 비배위 음이온 전구체 화합물을 포함할 수도 있다.

[124] 구체적으로, 상기 비배위성 음이온을 포함하는 화합물에 있어서, 비배위성 음이온은 입체 장애로 인해 촉매계의 활성 중심과 배위결합을 형성하지 않는, 입체적으로 부피가 큰 음이온으로서, 테트라아릴보레이트 음이온 또는 불화 테트라아릴보레이트 음이온 등일 수 있다. 또, 상기 비배위성 음이온을 포함하는 화합물은 상기한 비배위성 음이온과 함께 트리아릴 카르보늄 양이온 과 같은 카르보늄 양이온; N,N-디알킬 아닐리늄 양이온 등과 같은 암모늄 양이온, 또는 포스포늄 양이온 등의 상대 양이온을 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 비배위성 음이온을 포함하는 화합물은, 트리페닐 카르보늄 테트라키스(펜타플루오로 페닐) 보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로 페닐) 보레이트, 트리페닐 카르보늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸) 페닐]보레이트, 또는 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸) 페닐]보레이트 등일 수 있다.

[125] 또, 상기 비배위성 음이온 전구체로서는, 반응 조건하에서 비배위성 음이온이 형성 가능한 화합물로서, 트리아릴 붕소 화합물(BR_3, 이때 R는 펜타플루오로페닐기 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸) 페닐기 등과 같은 강한 전자흡인성의 아릴기임)을 들 수 있다.

[126] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체 형성용 촉매 조성물은 상기한 성분들 외에, 디엔계 단량체를 더 포함할 수 있다.

[127] 상기 디엔계 단량체는 중합용 촉매와 혼합되어 예비 혼합(premixing)형 촉매를 형성할 수도 있고, 또는 중합용 촉매내 성분들, 구체적으로 DIBAH와 같은 알킬화제와의 중합으로 예비 중합(preforming)형 촉매를 형성할 수도 있다. 이와 같이 예비 중합을 할 경우 촉매 활성을 향상시킬 수 있을 뿐 더러 제조되는 공액 디엔계 중합체를 보다 안정화시킬 수 있다.

[128] 구체적으로 상기 디엔계 단량체로는 통상 공액 디엔계 중합체의 제조에 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로 상기 디엔계 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 또는 2,4-헥사디엔 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[129] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체 형성용 촉매 조성물은 상기한 성분들 외에, 반응 용매를 더 포함할 수 있다.

[130] 상기 반응용매는 구체적으로, 상기한 촉매 구성 성분들과 반응성이 없는 비극성 용매일 수 있다. 구체적으로는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 이소펜탄, 이소헥산, 이소펜탄, 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 용매 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 비극성 용매는 상기한 선형, 분지형 또는 환형의 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소 또는 지방족 탄화수소의 혼합용매일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 n-헥산, 시클로헥산, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[131] 또, 상기 반응용매는 촉매 조성물을 구성하는 구성 물질, 특히 알킬화제의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.

[132] 구체적으로, 알킬화제로서 메틸알루미녹산(MAO) 또는 에틸알루미녹산 등의 알킬알루미녹산의 경우 지방족 탄화수소계 용매에 쉽게 용해되지 않기 때문에 방향족 탄화수소계 용매가 적절히 사용될 수 있다.

[133] 또, 알킬화제로서 변성 메틸알루미녹산이 사용되는 경우, 지방족 탄화수소계 용매가 적절히 사용될 수 있다. 이 경우, 중합 용매로서 주로 사용되는 헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매와 함께 단일 용매 시스템의 구현이 가능하므로 중합 반응에 더욱 유리할 수 있다. 또, 또 지방족 탄화수소계 용매는 촉매 활성을 촉진시킬 수 있으며, 이러한 촉매 활성에 의해 반응성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[134] 상기한 바와 같은 촉매 조성물내 구성성분들은 서로 간 상호작용을 통해 촉매 활성종을 형성한다. 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물은 공액 디엔계 중합체 형성을 위한 중합 반응시 보다 높은 촉매활성 및 우수한

중합 반응성을 나타낼 수 있도록 상기한 구성 성분들의 함량을 최적 조합하여 포함할 수 있다.

[135] 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 상기한 희토류 금속 화합물 1당량에 대하여 기능기화제 20당량 이하, 보다 구체적으로는 0.0001당량 내지 20당량의 함량으로 포함할 수 있다. 기능기화제의 함량이 20당량을 초과할 경우, 미반응 기능기화제가 잔류하여 부반응을 일으킬 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 희토류 금속 화합물 1당량에 대하여 기능기화제를 1당량 내지 10당량의 양으로 포함할 수 있다.

[136] 또, 상기 촉매 조성물은 희토류 금속 화합물 1몰에 대하여 상기한 알킬화제를 5몰 내지 200몰, 알킬화제의 함량이 5몰비 미만이면 희토류 금속 화합물에 대한 활성화 효과가 미미하고, 200몰비를 초과하면 중합체 제조시 촉매 반응 제어가 용이하지 않고, 또 과량의 알킬화제가 부반응을 일으킬 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 촉매 조성물은 희토류 금속 화합물 1몰에 대하여 상기한 알킬화제를 5몰 내지 20몰로 포함할 수 있으며, 가공성 개선 효과의 현저함을 고려할 때 5몰 내지 10몰로 포함할 수 있다.

[137] 또, 상기 촉매 조성물은 희토류 금속 화합물 1몰에 대하여 상기한 할로겐 화합물을 1몰 내지 20몰로 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 2몰 내지 6몰로 포함할 수 있다. 할로겐 화합물의 함량이 1몰비 미만이면 촉매 활성종의 생성이 불충분하여 촉매 활성이 저하될 우려가 있고, 20몰비를 초과할 경우, 촉매 반응의 제어가 용이하지 않고, 또 과량의 할로겐 화합물이 부반응을 일으킬 우려가 있다.

[138] 또, 상기 촉매 조성물이 상기한 디엔계 단량체를 더 포함하는 경우, 상기 촉매 조성물은 구체적으로는 상기 희토류 금속 화합물 1당량에 대하여 디엔계 단량체를 1당량 내지 100당량, 보다 구체적으로는 20당량 내지 50당량으로 더 포함할 수 있다.

[139] 또, 상기 촉매 조성물이 상기한 반응 용매를 더 포함하는 경우, 상기 촉매 조성물은 희토류 금속 화합물 1몰에 대하여 반응 용매를 20몰 내지 20,000몰로 더 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 100몰 내지 1,000몰로 포함할 수 있다.

[140] 상기한 바와 같은 구성을 갖는 촉매 조성물은, 상기한 기능기화제, 희토류 금속 화합물, 알킬화제, 할로겐 화합물, 및 선택적으로 공액 디엔 단량체와 반응용매를 통상의 방법에 따라 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[141] 일례로, 예비 혼합형 촉매 조성물의 경우, 반응용매 중에 기능기화제, 희토류 금속 화합물, 알킬화제, 할로겐 화합물 및 선택적으로 공액 디엔 단량체를 순차로 또는 동시에 첨가한 후 혼합함으로써 제조될 수 있다.

[142] 또 다른 예로서, 예비 중합형 촉매 조성물의 경우, 반응 용매 중에 기능기화제, 희토류 금속 화합물, 알킬화제 및 할로겐 화합물을 혼합한 후, 공액 디엔 단량체를 첨가하여 예비 중합시킴으로써 제조될 수 있다.

[143] 이때, 촉매활성종의 생성을 촉진시키기 위하여, 상기 혼합 및 중합 공정이 0℃

내지 60℃의 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 이때 상기한 온도 조건을 충족하도록 하기 위하여 열처리가 병행될 수도 있다.

[144] 보다 구체적으로는, 상기 촉매 조성물은 희토류 금속 화합물, 알킬화제, 반응용매, 및 선택적으로 공액 디엔 단량체의 혼합 후 10℃ 내지 60℃의 온도에서 제1 열처리하고, 결과로 수득되는 혼합물에 할로겐 화합물을 첨가하여 0℃ 내지 60℃의 온도 범위에서 제2 열처리하여 제조될 수 있다.

[145] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조되는 촉매 조성물내에는 구성성분들의 상호작용에 의해 촉매 활성종이 생성된다.

[146] 이와 같이, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 기능기화제의 사용으로 인해 종래에 비해 보다 우수한 촉매 활성 및 중합 반응성을 갖는 촉매활성종이 생성될 수 있다. 그 결과로 보다 높은 선형성 및 가공성을 갖는 공액 디엔계 중합체의 제조가 가능하다.

[147] 구체적으로, 상기한 바와 같은 조성을 갖는 촉매 조성물은, 20℃ 내지 90℃의 온도 범위 내에서 5분 내지 60분간의 중합 동안에 10,000kg[중합체]/mol[Nd]·h 이상의 촉매활성도를 나타낼 수 있다. 본 발명에 있어서 촉매 활성도는 제조한 공액 디엔계 중합체 총 수득량에 대한 상기 희토류 금속 화합물의 투입 몰 비로부터 구한 값이다.

[148] **공액** 디엔 중합체

[149] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기한 촉매 조성물을 이용하여 제조한 공액 디엔 중합체 및 그 제조방법 제공된다.

[150] 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔계 중합체는 상기한 공액 디엔 중합용 촉매 조성물을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 공액 디엔 중합체 제조방법에 따라 공액 디엔계 단량체를 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[151] 이때, 상기 중합반응은 벌크 중합, 용액 중합, 현탁 중합 또는 유화 중합 등의 다양한 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 또 배치(batch)법, 연속법, 또는 반연속법으로 수행될 수도 있다. 보다 구체적으로는 촉매 조성물 중에 사용되는 기능기화제의 종류에 따라 상기한 중합 방법들 중에서 적절히 선택, 수행될 수 있다. 일 예로 촉매 조성물 중에 포함된 기능기화제가 Sn계 화합물인 경우, Andrew bottle형 중합 방법에 의해 수행될 수 있다.

[152] 구체적으로, 용액 중합에 의해 제조하는 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔 중합체는 중합 용매 중에서 상기한 중합용 촉매에 대해 디엔계 단량체를 투입하여 반응시킴으로써 수행될 수 있다.

[153] 상기 공액 디엔계 단량체로는 통상 공액 디엔계 중합체의 제조에 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 상기 디엔계 단량체는 구체적으로 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, 또는 2,4-헥사디엔 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 디엔계 단량체는

1,3-부타디엔일 수 있다.

[154] 또, 상기 중합반응시 최종 제조되는 디엔 중합체의 물성적 특성을 고려하여 상기 디엔 단량체와 공중합 가능한 그 외의 단량체를 더 사용할 수도 있다.

[155] 상기 그 외의 단량체는 구체적으로 스티렌, p-메틸 스티렌, α-메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌, 3-비닐톨루엔, 에틸비닐벤젠, 디비닐벤젠, 4-시클로헥실스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌 등과 같은 방향족 비닐 단량체 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 그 외의 단량체는 중합반응에 사용되는 단량체 총 중량에 대하여 20중량% 이하의 함량으로 사용될 수 있다.

[156] 이때 상기 디엔계 단량체는 디엔계 중합체 제조를 위해 사용되는 양이 전체로 비극성 용매에 용해되어 사용되는 것이 아니라, 전체 사용량의 일부가 중합 용매에 용해되어 중합된 후, 중합전환율에 따라 1회 이상, 구체적으로는 2회 이상, 보다 구체적으로는 2회 내지 4회 분할 투입될 수 있다.

[157] 또, 상기 중합 용매는 비극성 용매일 수 있으며, 이는 앞서 중합용 촉매의 제조시 사용가능한 용매와 동일하다.

[158] 상기 중합 용매의 사용시 단량체의 농도는 특별히 한정되지 않으나, 3중량% 내지 80중량%, 보다 구체적으로는 10중량% 내지 30중량%일 수 있다.

[159] 또, 상기 중합반응시 트리메틸알루미늄, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드 또는 트리메틸 실란 등과 같은 분자량 조절제;
폴리옥시에틸렌글리콜포스페이트 등과 같은 중합반응을 완료시키기 위한 반응정지제; 또는 2,6-디-t-부틸파라크레졸 등과 같은 산화방지제 등의 첨가제가 더 사용될 수 있다. 이외에도, 통상 용액 중합을 용이하도록 하는 첨가제, 구체적으로는 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제, 산소포착제(oxygen scavenger)와 같은 첨가제가 선택적으로 더 사용될 수 있다.

[160] 또, 상기 중합반응은 0℃ 내지 200℃, 보다 구체적으로는 20℃ 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[161] 또, 상기 중합 반응은 공액 디엔계 중합체 100% 전환율에 이를 때까지 상기한 온도 범위 내에서 5분 내지 3시간 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로 10분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.

[162] 상기와 같은 중합 반응의 결과로, 공액 디엔계 중합체가 생성된다.

[163] 상기 공액 디엔계 중합체는 구체적으로 상기한 희토류 금속 화합물을 포함하는 촉매로부터 유래된 활성 유기 금속 부위를 포함하는 희토류 금속 촉매화 공액 디엔계 중합체, 보다 구체적으로는 1,3-부타디엔 단량체 단위를 포함하는 희토류 금속 촉매화 부타디엔계 중합체, 보다 구체적으로는 1,3-부타디엔 단량체 단위를 포함하는 네오디뮴 촉매화 부타디엔계 중합체일 수 있다. 또, 상기 공액 디엔계 중합체는 1,3-부타디엔 단량체만으로 이루어진 폴리부타디엔일 수 있다.

[164] 상기 중합 반응에 의해 생성되는 상기 공액 디엔계 중합체는 중합 용매 중에 용해되거나, 또는 침전된 형태로 수득될 수 있다. 만약 중합 용매 중에 용해된

경우, 메틸알코올이나 에틸알코올 등의 저급 알코올, 혹은 스팀을 부가하여 침전시킬 수 있다. 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔계 중합체의 제조방법은 중합반응 후 제조되는 공액 디엔계 중합체에 대한 침전 및 분리 공정을 더 포함할 수 있으며, 이때, 침전된 공액 디엔계 중합체에 대한 여과, 분리 및 건조 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[165] 상기한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔계 중합체의 제조방법은, 촉매 조성물의 제조시 기능기화제를 사용함으로써, 높은 선형성과 함께 가공성을 갖는 공액 디엔계 중합체를 제조할 수 있다.

[166] 구체적으로, 상기 공액 디엔계 중합체는 분자 내에 상기한 기능기화제로부터 유래된 작용기를 포함할 수 있다.

[167] 또, 상기 공액 디엔계 중합체는 상기 희토류 금속 화합물을 포함하는 촉매로부터 유래된 활성 유기 금속 부위를 포함하는 희토류 금속 촉매화 디엔계 중합체, 보다 구체적으로는 1,3-부타디엔 단량체 단위를 포함하는 희토류 금속 촉매화 부타디엔계 중합체, 보다 더 구체적으로는 네오디뮴 촉매화 부타디엔계 중합체일 수 있다.

[168] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)과의 비(Mw/Mn)인 다분산도(PDI; Polydispersity)가 3.4 이하인, 좁은 분자량 분포를 갖는 것일 수 있다. 공액 디엔계 중합체의 PDI가 3.4를 초과할 경우 고무 조성물에 적용시 내마모성 및 내충격성 등의 기계적 물성이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로 다분산도 제어에 따른 중합체의 기계적 물성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 공액 디엔계 중합체의 다분산도는 3.2 이하일 수 있다.

[169] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는, 중량 평균 분자량(Mw)이 300,000g/mol 내지 1,200,000g/mol이고, 구체적으로는 400,000g/mol 내지 1,000,000g/mol일 수 있다. 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는, 수 평균 분자량(Mn)이 100,000g/mol 내지 700,000g/mol이고, 구체적으로는 120,000g/mol 내지 500,000g/mol일 수 있다

[170] 상기 공액 디엔계 중합체의 중량평균 분자량이 300,000 g/mol 미만이거나 또는 수평균 분자량이 100,000g/mol 미만일 경우 가황물의 탄성률이 저하해, 히스테리시스 로스가 상승하고, 또 내마모성이 악화될 우려가 있다. 또 중량평균 분자량이 1,200,000g/mol를 초과하거나, 수평균 분자량이 700,000g/mol을 초과하면 가공성 저하로, 상기 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 작업성이 악화되고, 혼반죽이 곤란해져, 고무 조성물의 물성을 충분히 향상시키기 어려울 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이다.

[171] 보다 구체적으로, 고무 조성물에 적용시 고무 조성물에 대한 기계적 물성, 탄성률 및 가공성의 발란스 좋은 개선 효과를 고려할 때, 본 발명의 일 실시예에

따른 상기 공액 디엔계 중합체는, 상기한 다분산도와 함께 중량평균 분자량 및 수평균 분자량 조건을 동시에 충족하는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 공액 디엔계 중합체는 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)과의 비(Mw/Mn)가 3.4 이하이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 300,000g/mol 내지 1,200,000g/mol이고, 수평균 분자량(Mn)이 100,000g/mol 내지 700,000g/mol, 보다 구체적으로는 중량 평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)과의 비(Mw/Mn)가 3.2 이하이고, 중량 평균 분자량(Mw)이 400,000g/mol 내지 1,000,000g/mol이고, 수평균 분자량(Mn)이 120,000g/mol 내지 500,000g/mol일 수 있다.

[172] 또, 상기 공액 디엔계 중합체는 그 제조과정에서 기능기화제의 사용으로 인해 높은 선형도를 나타낸다. 통상 선형도가 높을수록 분지화도는 낮아지고, 용액점도는 높아진다. 구체적으로 용액점도(SV)를 무니점도(MV)로 나누어 그 값을 보정한 값을 선형도(SV/MV)라고 할 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체의 선형도(SV/MV)는 1 내지 15, 보다 구체적으로는 3 내지 13일 수 있다.

[173] 또, 상기 공액 디엔계 중합체는 100℃에서의 무니점도(mooney viscosity, ML1+4)가 10MU 내지 90MU, 구체적으로는 20MU 내지 80MU일 수 있다. 또, 상기 공액 디엔계 중합체는 용액 점도(solution viscosity)가 100cP 내지 600cP, 구체적으로는 120cP 내지 500cP일 수 있다.

[174] 본 발명에 있어서, 상기 무니점도는 무니점도계, 예를 들어, Monsanto사 MV2000E로 100℃에서 Rotor Speed 2±0.02rpm, Large Rotor를 사용하여 측정할 수 있다. 이때 사용된 시료는 실온(23±3℃)에서 30분 이상 방치한 후 27±3g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래턴(Platen)을 작동시켜 측정할 수 있으며, 무니 점도의 단위는 MU(Mooney unit)이다. 또, 본 발명에 있어서, 상기 용액점도(SV)는 무니점도 측정시와 동일한 방법으로 실시하되, 20℃에서 5% 톨루엔 중의 중합체의 점도를 측정하였다.

[175] 보다 구체적으로는, 무니점도 및 용액점도 제어에 따른 개선효과의 현저함을 고려할 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는 100℃에서의 무니점도(MV)가 20MU 내지 80MU이고, 용액 점도(SV)가 100cP 내지 600cP이고, 선형도(SV/MV)가 3 내지 13인 것일 수 있다.

[176] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는 푸리에 변환 적외 분광법으로 측정한 상기 공액 디엔계 중합체 내 시스(cis) 함량, 구체적으로 시스-1,4 결합의 함량이 95% 이상, 보다 구체적으로는 96% 이상일 수 있다. 또, 상기 공액 디엔계 중합체내 비닐 결합의 함량이 1% 이하일 수 있다. 이와 같이 중합체 내 시스-1,4 결합 함량이 높을 경우 선형성이 증가되어 고무 조성물에 배합시 고무 조성물의 내마모성 및 내균열성을 향상시킬 수 있다.

[177] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액 디엔계 중합체는 슈도 리빙(pseudo-living) 특성을 갖는다. 이에 따라 중합체의 말단을 카본블랙이나 실리카와 같은 무기충전제와의 상호작용을 갖는 작용기 등의 기능성 작용기로

작용기화하는 변성 공정을 통해 변성될 수 있다. 이 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 공액 디엔계 중합체의 제조방법은 중합반응의 결과로 제조된 공액 디엔계 중합체에 대해 변성제를 사용하여 변성시키는 공정을 더 포함할 수 있다.

[178] 상기 변성 공정은 본 발명에 따른 공액 디엔계 중합체를 사용하는 것 외에는 통상의 변성 방법에 따라 수행될 수 있다.

[179] 또, 상기 변성제로는 공액 디엔계 중합체와의 반응시 중합체에 상기 관능기를 부여하거나 또는 커플링에 의해 분자량을 상승시킬 수 있는 화합물이 사용될 수 있으며, 구체적으로는, 아자시클로프로판기, 케톤기, 카르복실기, 티오카르복실기, 탄산염, 카르복시산무수물, 카르복시산 금속염, 산할로겐화물, 우레아기, 티오우레아기, 아미드기, 티오아미드기, 이소시아네이트기, 티오이소시아네이트기, 할로겐화 이소시아노기, 에폭시기, 티오에폭시기, 이민기 및 M-Z 결합(단, 상기 M은 Sn, Si, Ge 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, Z는 할로겐 원자임) 중에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 포함하고 또한 상기 활성 유기 금속 부위를 실활시키는 활성 프로톤 및 오늄염을 포함하지 않는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 말단변성제는 알콕시실란, 이민-함유 화합물, 에스테르, 에스테르-카르복실레이트 금속 착물, 알킬 에스테르 카르복실레이트 금속 착물, 알데히드 또는 케톤, 아미드, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 이민 및 에폭시드로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 일례로서, 상기 변성제는 (E)-N,N-디메틸-4-((운데실이미노)메틸)벤젠아민((E)-N,N-dimethyl-4-((undecylimino)methyl)benzenamine)일 수 있다. 상기 변성 공정시 말단변성제는 상기 희토류 금속 화합물 1당량에 대하여 0.01당량 내지 200당량, 보다 구체적으로는 0.1당량 내지 150당량으로 사용될 수 있다.

[180] 상기화 같은 변성 공정을 통해 제조되는 공액 디엔계 중합체는 중합체 내, 구체적으로는 말단에 변성제 유래 작용기를 포함한다, 구체적으로 상기 변성제 유래 작용기는 아자시클로프로판기, 케톤기, 카르복실기, 티오카르복실기, 탄산염, 카르복시산무수물, 카르복시산 금속염, 산할로겐화물, 우레아기, 티오우레아기, 아미드기, 티오아미드기, 이소시아네이트기, 티오이소시아네이트기, 할로겐화 이소시아노기, 에폭시기, 티오에폭시기, 이민기 및 M-Z 결합(단, 상기 M은 Sn, Si, Ge 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, Z는 할로겐 원자임) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 이와 같은 변성제 유래 작용기를 포함함으로써 고무 조성물의 제조시 사용되는 카본블랙 또는 실리카와 같은 무기충전제에 대해 우수한 친화성을 나타내어 이들의 분산성을 높일 수 있으며, 결과 고무 조성물의 물성을 더욱 향상시킬 수 있다. 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[181] **고무조성물**

[182] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기한 공액 디엔계 중합체를 포함하는

고무 조성물이 제공된다.

[183] 구체적으로 상기 고무 조성물은 상기한 공액 디엔계 중합체 10중량% 내지 100중량% 및 고무 성분 90중량% 이하를 포함할 수 있다. 상기한 공액 디엔계 중합체의 함량이 10중량% 미만이면 고무 조성물의 내마모성, 내균열성 및 내오존성 개선효과가 미미할 수 있다.

[184] 또, 상기 고무 성분은 구체적으로 천연 고무(NR); 또는 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 수소 첨가 SBR, 낮은 시스-1,4-결합 함량을 갖는 폴리부타디엔(BR), 수소첨가 BR, 폴리이소프렌(IR), 부틸고무(IIR), 에틸렌-프로필렌 고무(Ethylene propylene rubber), 에틸렌-프로필렌 디엔 고무(Ethylene propylene diene rubber), 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 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[185] 또, 상기 고무 조성물은 상기 고무 성분 100중량부에 대하여 충전제를 10중량부 이상 더 포함할 수 있다. 이때 충전제는 카본블랙, 전분, 실리카, 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 점토 (수화 알루미늄 실리케이트) 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[186] 또, 상기 고무 조성물에는 상술한 고무 성분 및 충전제 외에, 가황제, 가황 촉진제, 노화 방지제, 스코치 방지제, 연화제, 산화아연, 스테아린산 또는 실란 커플링제 등의 고무 업계에서 통상 사용되는 배합제를 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 선택, 배합될 수 있다.

[187] 상기와 같은 고무 조성물은 기능기화제를 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 제조되어 우수한 선형성 및 가공성을 갖는 공액 디엔계 중합체를 포함함으로써, 마모성, 점탄성 및 가공성 면에서 어느 한쪽에 치우침 없이 발란스 좋게 개선된 효과를 나타낼 수 있다.

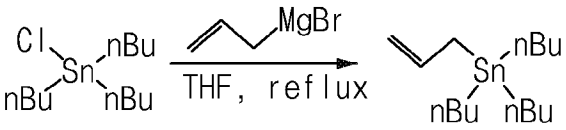
[188] 이에 따라 상기 고무 조성물은 승용차, 트럭(트랙), 버스용의 타이어(예를 들면, 타이어 트레드, 사이드 월, 서브트레드, 비드 충전재, 제동 부재 등), 타이어 스톡의 탄성 부품, O-링, 프로파일, 가스켓, 막, 호스, 벨트, 신발창, 방진 고무 또는 창 밀봉재(window seal) 등의 다양한 고무 성형품의 제조에 유용하다.

[189] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[190] **[기능기화제의 제조]**

[191] **제조예** 1: 알릴트리부틸스타난(allyltributylstannane)의 제조

[192]



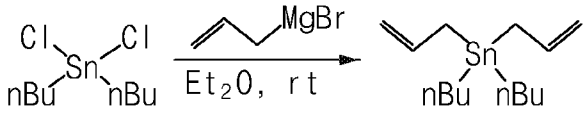
[193] 0℃에서 THF 중에 nBu$_3$SnCl (35 g, 30 ml, 110 mmol)을 용해시켜 제조한 용액에, 알릴마그네슘 브로마이드 (allylMgBr) (65 ml, 129 mmol, 2.0 M in THF) 용액을 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온(23±5℃)에서 2시간 동안 교반한 후, 밤새 12시간 동안 환류하였다. 결과로 수득한 용액을 얼음물로 퀜칭한 후, 디에틸에테르(Et$_2$O)로 추출하였다. 상기 에테르 용액을 Na$_2$SO$_4$로 건조한 후, 감압하에 휘발성 용매를 제거하였다. 잔여물을 Et$_3$N, 및 Et$_2$O:Hx 의 용리액(혼합 부피비=1:20 내지 1:10)으로 중화시킨 실리카겔을 통해 정제하여, 기능기화제로서 알릴트리부틸스타난을 수득하였다.

[194] ^{1}H NMR (500 MHz, CDCl$_3$) 5.98-5.88 (m, 1H), 4.88 (d, J = 16.8 Hz, 1H), 4.64 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 1.78 (dt, J = 8.6, 30.2 Hz, 2H), 1.53-1.44 (m, 8H), 1.34-1.26 (m, 8H), 0.94-0.80 (m, 18H).

[195]

[196] **제조예** 2: 디알릴디부틸스타난(diallyldibutylstannane)의 제조

[197]



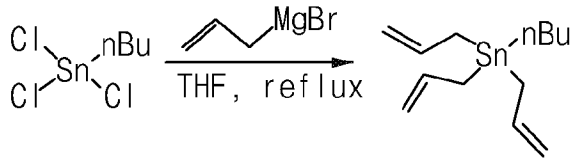
[198] 실온(23±5℃)에서 Et$_2$O 중에 nBu$_2$SnCl$_2$ (3 g, 9.87 mmol)을 용해시켜 제조한 용액에, allylMgBr (1.0 M, 30 mmol, 30 ml in Et$_2$O) 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응완료 후, 결과로 수득된 용액을 NaCl로 퀜칭하고, 디에틸에테르(Et$_2$O)로 추출하였다. 결과로 분리된 유기층을 Et$_2$O로 추출하고, MgSO$_4$로 건조하였다. 감압 하에 휘발성 용매를 제거하고, 잔여물을 Et$_3$N 및 Et$_2$O으로 중화시킨 실리카겔을 통해 정제하여, 기능기화제로서 무색 오일로서 디알릴디부틸스타난을 수득하였다(3.07 g, 99% 수율).

[199] ^{1}H NMR (500 MHz, CDCl$_3$) 5.96-5.89 (2H, m), 4.81 (2H, d, J = 20 Hz), 4.68 (2H, d, J = 10 Hz), 1.89-1.80 (8H, m), 1.54-1.28 (13H, m), 0.95-0.89 (12H, m).

[200]

[201] **제조예** 3: 트리알릴부틸스타난(triallylbutylstannane)의 제조

[202]



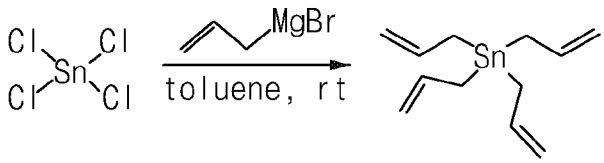
[203] Mg (16 g, 693 mmol)과 알릴브로마이드(allylBr) (52 ml, 600 mmol)를 THF (500 ml) 중에서 반응시켜 AllylMgBr의 THF 용액을 제조하였다. 반응 용액을 밤새 교반한 후, nBuSnCl$_3$ (51.3 g, 182 mmol)의 THF 용액을 상기 AllylMgBr의 THF 용액에 2시간 동안에 걸쳐 적가하였다. 반응혼합물을 실온에서 0.5 시간 동안 교반한 후, 밤새 12시간 동안 환류하였다. 결과로 수득한 용액을 실온으로 냉각한 후, 얼음물에 붓고, 디에틸에테르(Et$_2$O)로 추출하고, Na$_2$SO$_4$로 건조하였다. 유기층을 감압하에 제거하고, 결과의 잔여물을 Et$_3$N, 및 Et$_2$O:노말헥산(Hx)의 용리액(혼합 부피비=1:10)으로 중화시킨 실리카겔을 통해 정제하여, 기능기화제로서 트리알릴부틸스타난을 수득하였다(3.07 g, 99% 수율).

[204] ^{1}H NMR (500 MHz, CDCl$_3$) 5.97-5.88 (m, 3H), 4.84 (dd, J = 11.1, 27.9 Hz, 3H), 4.71 (dd, J = 10.3, 20.4 Hz, 3H), 1.88 (dt, J = 8.55, 31.1 Hz, 3H), 1.58-1.43 (m, 1H), 1.34-1.27 (m, 1H), 1.06-1.02 (m, 1H), 0.90 (t, J = 7.3 Hz, 2H).

[205]

[206] **제조예** 4: 테트라알릴스타난(tetraallylstannane)의 제조

[207]



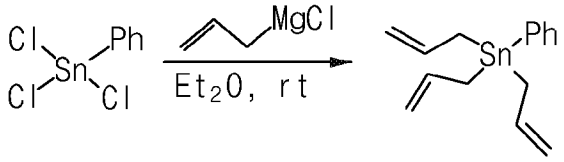
[208] 실온(23±5℃)에서 톨루엔(30 ml) 중에 SnCl$_4$ (3 g, 11.5 mmol) 을 용해시켜 제조한 용액에, 알릴마그네슘 브로마이드(allylmagnesium bromide) (2.0 M, 48.4 mmol, 24.2 ml in THF) 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하고, 밤새 12시간 동안 환류하였다. 반응 완료 후, 실온으로 냉각하고, 물에 부은 후, 디에틸에테르(Et$_2$O)로 추출하였다. 조합된 에테르계 추출물(combined ethereal extracts)을 물로 세척하고, 무수 Na$_2$SO$_4$로 건조하고, 감압하에 농축하였다. 잔여물을 헥산 용리액을 이용하여 실리카겔로 여과하여 무색 오일로서 테트라알릴스타난을 수득하였다.

[209] ^{1}H NMR (500 MHz, CDCl$_3$) 5.97-5.89 (m, 4H), 4.90 (dd, J = 5.0, 25.0 Hz 4H), 4.76 (dd, J = 10.0, 25.0 Hz, 4H), 1.91 (td, J = 30, 20 Hz, 8H).

[210]

[211] **제조예** 5: 트리알릴페닐스타난(triallylphenylstannane)의 제조

[212]



[213] 0 ℃에서 Et$_2$O 중에 PhSnCl$_3$ (3g, 9.93 mmol)을 용해시켜 제조한 용액에,

allylMgCl 용액 (16.4 ml, 32.8 mmol, 2.0 M in THF)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새 12시간동안 교반하였다. 반응 완료 후, 결과로 수득된 용액을 얼음물에 붓고, Et_2O로 추출하고, Na_2SO_4로 건조하였다. 에테르 용액을 감압하에 증발시키고, 잔여물을 Et_2O:Hx의 용리액(혼합부피비 = 1:10) 실리카겔 크로마토그래피로 정제하여, 기능화제로서 트리알릴페닐스타난을 수득하였다.

[214] ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) 7.42-7.26 (m, 5H), 5.95-5.81 (m, 3H), 4.83 (dd, J = 11.8, 28.5 Hz, 3H), 4.70 (dd, J = 12.6, 22.8 Hz, 3H), 2.02 (dt, J = 8.5, 33.2 Hz, 6H).

[215]

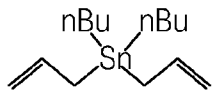
[216] **[공액 디엔계 중합체의 제조]**

[217] **실시예 1**

[218] 헥산 용매 중에, Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)$_3$의 네오디뮴 화합물(헥산 중 농도=40중량%) 및 상기 제조예 2에서 제조한 하기 화학구조의 기능기화제(i)(DAT, 네오디뮴 화합물 1당량 기준 5당량)를 첨가하고, 이어서, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH) 및 염화디에틸알루미늄(DEAC)을 네오디뮴 화합물:DIBAH:DEAC=1:10:2.4의 몰비가 되도록 순차 투입한 후 혼합하여 촉매 조성물을 제조하였다.

[219] 완전히 건조시킨 유기 반응기에 진공과 질소를 교대로 가한 뒤, 진공 상태의 반응기에 1,3-부타디엔/헥산 혼합 용액을 4.7kg (1,3-부타디엔 함량=500g) 넣고, 상기에서 제조한 촉매 조성물을 첨가한 후, 70℃에서 60분간 중합반응을 실시하여 부타디엔 중합체를 제조하였다.

[220] (i)

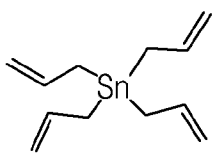


[221]

[222] **실시예 2**

[223] 상기 실시예 1에서 기능기화제로서 상기 제조예 4에서 제조한 하기 화학구조의 (ii)(TAT, 네오디뮴 화합물 1당량 기준 5당량)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 부타디엔 중합체를 제조하였다.

[224] (ii)



[225]

[226] **실시예 3**

[227] 헥산과 1,3-부타디엔(pBD)의 혼합 용액 중에, Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)$_3$ 네오디뮴 화합물(헥산 중 농도=40중량%)과 상기 기능기화제(i)(네오디뮴 화합물 1당량 기준 1당량), 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 및

염화디에틸알루미늄(DEAC)을 네오디뮴 화합물:DIBAH:DEAC=1:9.2:2.4의 몰비가 되도록 순차 투입한 후 혼합하여 촉매 조성물을 제조하였다. 이때, 상기 1,3-부타디엔은 네오디뮴 화합물 1 당량 기준 33당량으로 사용하였다.

[228] 제조한 촉매 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 부타디엔 중합체를 제조하였다.

[229]

[230] **비교예 1**

[231] 헥산 용매 중에, Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)$_3$의 네오디뮴 화합물, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH) 및 염화디에틸알루미늄(DEAC)을 네오디뮴 화합물:DIBAH:DEAC=1:10.1:2.4의 몰비가 되도록 순차 투입한 후 혼합하여 중합용 촉매를 제조하였다.

[232] 제조한 중합용 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 부타디엔 중합체를 제조하였다.

[233]

[234] **비교예 2**

[235] 상기 실시예 1에서 Nd계 촉매 대신에 니켈 옥토에이트(Nickel octoate)를 사용하고, 또 기능기화제를 사용하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 제조된 부타디엔 중합체(BR1208™, LG화학 사제)를 사용하였다.

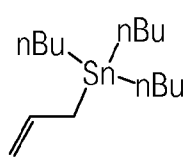
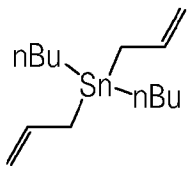
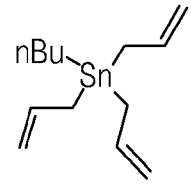
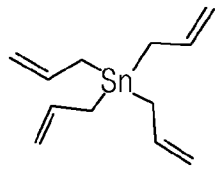
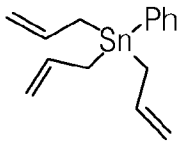
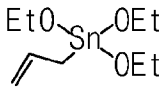
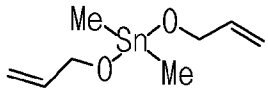
[236]

[237] **실험예 1**

[238] 부타디엔계 중합체의 사용시 본 발명에 따른 기능기화제의 사용에 따른 촉매활성 향상 및 전환율 개선 효과를 평가하였다.

[239] 상세하게는, 헥산 중에 Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)$_3$의 네오디뮴 화합물 89mg(0.054mmol), 하기 표 1에 기재된 기능기화제(사용량: 네오디뮴 화합물 1당량 기준 하기 표 1 기재 함량), 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH)(0.12ml, 0.675mmol) 및 염화디에틸알루미늄(DEAC)(0.13ml, 0.130mmol)을 순차 투입한 후 혼합하여 촉매 조성물을 제조하였다. 완전히 건조시킨 반응기에 진공과 질소를 교대로 가한 뒤, 진공 상태의 반응기에 1,3-부타디엔/헥산 혼합 용액 150g (1,3-부타디엔 함량=22.5g)을 넣고, 상기에서 제조한 촉매 조성물을 첨가한 후, 70℃에서 하기 표 1에 기재된 중합시간 동안 중합반응을 실시하여 부타디엔 중합체를 제조하였다.

[240] [표1]

	기능기화제		중합 시간	전환율
	종류	사용량		
실시예 4	 (iii)	5 당량	30 분	100%
실시예 5	 (i)	5 당량	30 분	91%
실시예 6	 (iv)	5 당량	30 분	95%
실시예 7	 (ii)	5 당량	30 분	98%
실시예 8	 (v)	5 당량	30 분	49%
실시예 9			50 분	59%
실시예 10			90 분	65%
실시예 11	 (vi)	5 당량	30 분	10%
실시예 12	 (vii)	5 당량	30 분	25%

[241] 실험결과, 본 발명에 따른 기능기화제의 사용으로 부타디엔 중합체로의 전환이 가능하였으며, 중합 시간이 길어질수록 부타디엔 중합체로의 전환율이 증가하였다. 또, 동일 사용량으로 동일 중합시간 동안 반응시켰을 때, Sn에

결합된 작용기가 모두 중합반응성 작용기이거나, 또는 1 이상의 중합 반응성 작용기와 함께 알킬기를 포함하는 기능기화제의 경우(실시예 4~7)가, 아릴기 또는 알콕시기를 갖는 기능기화제(실시예 8~11)에 비해 보다 높은 전환율을 나타내었다. 또, 유사하게 알킬기를 포함하더라도 중합반응성 작용기로서 알릴기를 포함하는 기능기화제의 경우(실시예 5)가, 헤테로 원자인 산소를 통해 결합된 알릴기를 포함하는 기능기화제(실시예 12)에 비해 높은 전환율을 나타내었다.

[242]

[243] **실험예 2**

[244] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조한 부타디엔 중합체를 이용하여 고무 시편을 제조하고, 이에 대해 가황여부에 따른 무니점도(ML1+4) 변화를 관찰하였다.

[245] 상세하게는, 원료고무로 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조한 부타디엔계 중합체 100중량부에 대하여 흑연 70중량부 및 공정오일(process oil) 22.5중량부, 노화방지제(TMDQ) 2중량부, 산화아연(ZnO) 3중량부 및 스테아린산(stearic acid) 2중량부를 배합하여 각각의 고무 배합물을 제조하였다. 제조한 고무 배합물에 황 2중량부, 가류촉진제(CZ) 2중량부 및 가류촉진제(DPG) 0.5중량부를 첨가하고, 160℃에서 25분 동안 가류하여 고무시편을 제조하였다.

[246] 각각의 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조한 중합체 만으로 제조한 고무 시편(Raw), 상기와 같은 고무 배합물의 제조 후 이를 이용하여 제조한 고무 시편(CMB), 그리고 고무 배합물에 대한 황 첨가 후 가황시켜 제조한 고무 시편(FMB)에 대해 Monsanto사 MV2000E로 100℃에서 Rotor Speed 2±0.02rpm, Large Rotor를 사용하여 무니점도(ML1+4)를 측정하였다. 이때 사용된 시료는 실온(23±3℃)에서 30분 이상 방치한 후 27±3g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래턴(Platen)을 작동시켜 측정하였다. 그 결과를 도 1 내지 3에 나타내었다.

[247] 도 1 내지 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2의 중합체는 가황 전 고무(CMB)일 때 가장 높은 무니 점도를 나타내었으며, 가황 후에는 무니 점도가 감소하였다. 또, 실시예 2의 중합체는 Raw 일때와 FMB 일 때의 무니점도 차이가 적다. 반면, 비교예 1의 중합체는 Raw-CMB-FMB로 갈수록 무니 잠도가 증가하였다. 이 같은 결과로부터 실시예 1 및 2의 중합체가 비교예 1에 비해 우수한 가공성을 가짐을 확인할 수 있다.

[248]

[249] **실험예 3**

[250] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1, 2에서 제조한 부타디엔 중합체에 대해 하기와 같은 방법으로 다양한 물성을 측정하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[251] 1) 미세 구조 분석

[252] 푸리에 변환 적외 분광법 및 핵자기 공명 분광법을 이용하여, 제조한 부타디엔

중합체내 시스-1,4 결합, 비닐결합, 트랜스 결합의 함량을 각각 측정하였다.

[253] 2) 중량 평균 분자량(Mw), 수 평균 분자량(Mn), 및 다분산도(PDI)

[254] 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 제조한 부타디엔 중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 측정하고, 이로부터 다분산도(PDI, Mw/Mn)를 계산하였다.

[255] 상세하게는, 제조한 부타디엔계 중합체를 각각 40℃ 조건 하에서 THF에 30분간 녹인 후 겔 투과 크로마토 그래피에 적재하여 흘려주었다. 이때, 칼럼은 폴리머 라보레토리즈사(Polymer Laboratories)의 상품명 PLgel Olexis 칼럼 두 자루와 PLgel mixed-C 칼럼 한 자루를 조합하였다. 또 새로 교체한 칼럼은 모두 혼합상(mixed bed) 타입의 칼럼을 사용하였으며, 겔 투과 크로마토그래피 표준 물질(GPC Standard material)로서 폴리스티렌(Polystyrene)을 사용하였다.

[256] 3) 점도 특성

[257] 무니점도(MV, (ML1+4, @100℃) (MU): 제조한 부타디엔계 중합체에 대해 Monsanto사 MV2000E로 100℃에서 Rotor Speed 2±0.02rpm, Large Rotor를 사용하여 무니점도(MV)를 측정하였다. 이때 사용된 시료는 실온(23±3℃)에서 30분 이상 방치한 후 27±3g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 토크를 인가하면서 무니점도를 측정하였다.

[258] -S/R값: 상기 무니점도의 측정시 토크가 풀어지면서 나타나는 무니점도의 변화 기울기 값으로부터 -S/R값을 결정하였다.

[259] 용액점도(SV) 20℃에서 5% 톨루엔 중의 중합체의 점도를 측정하였다.

[260] [표2]

			비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3
기능기화제(함량)			-	-	DAT (5eq)	TAT (5eq)	DAT (1eq) + pBD (33eq)
촉매			Nd계	Ni계	Nd계	Nd계	Nd계
IR	미세구조(cis / vinyl / trans)(중량비)		96.4/0.5/3.1	96.2/2.0/1.8	97.2/0.5/2.3	97.2/0.5/2.3	ND
GPC	Mn	g/mol	2.49·E+05	1.57·E+05	2.06·E+05	1.93·E+05	ND
	Mw	g/mol	8.47·E+05	7.78·E+05	6.28·E+05	5.82·E+05	ND
	Mw/Mn	-	3.41	4.96	3.05	3.02	ND
MV	ML1+4(@100℃)	MU	44.8	43.2	43.9	40.9	43.7
	-S/R	-	0.5502	0.7651	0.8395	0.6568	0.6944
용액점도(SV)			276.0	280.0	369.5	182.4	134.4
SV/MV			6.16	6.48	8.42	4.46	3.08

[261] 상기 표 2에서, ND는 '측정하지 않음'을 의미하고, eq는 당량을 의미한다.

[262] 실험결과, 미세구조 면에서 기능기화제를 사용하여 제조한 실시예 1 내지 3의 부타디엔 중합체는 중합체내 시스 결합 함량이 97% 이상이고, 비닐 결합의 함량이 0.5% 이하이며, 또, 실시예 1 내지 3의 부타디엔 중합체는 -S/R 값이 0.65 이상으로 높은 선형성을 나타내었다. 또, 분자량 분포면에서, 기능기화제를 사용하여 제조한 실시예 1 내지 3의 부타디엔 중합체는 3.05 이하, 보다 구체적으로는 3.02 내지 3.05의 낮은 PDI을 나타내어, 좁은 분자량 분포를 나타냄을 확인할 수 있다. 또, 점도 특성 면에서, 기능기화제를 사용하여 제조한 실시예 1 내지 3의 부타디엔 중합체는 SV/MV가 3.08 내지 8.42 범위 내였다.

[263] 또, 촉매 조성물의 제조시 공액 디엔계 단량체로서 1,3-부타디엔을 추가로 첨가한 촉매 조성물을 이용하여 제조된 실시예 3의 공중합체는, 동일한 기능기화제를 사용한 실시예 1 및 2와 비교하여 현저히 낮은 용액점도 및 SV/MV를 나타내었다. 이로부터 고무 조성물의 제조시 가공성 향상을 예상할 수 있다.

[264] 한편, 기능기화제를 사용하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한

방법으로 제조된 비교예 1의 부타디엔 중합체는, 기능기화제를 사용한 실시예 1 내지 3과 비교하여, 보다 넓은 분자량 분포 및 보다 낮은 -S/R 값을 나타내었다. 이로 인해 비교예 1의 부타디엔 중합체는 하기 표 4에 나타난 바와 같이 가공성 저하를 나타내었다.

[265] 또, 기능기화제를 사용하지 않을뿐더러, 니켈계 촉매를 사용하여 제조된 비교예 2의 부타디엔 중합체는, 실시예 1 내지 3과 비교하여, 중합체내 비닐의 함량이 높고, 보다 넓은 분자량 분포를 나타내었다.

[266]

[267] **실험예 4**

[268] 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1, 2에서 제조한 부타디엔 중합체를 이용하여 상기 실험예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 고무 시편을 제조하였다. 제조한 고무 시편에 대해 하기와 같은 방법으로 마모 특성, 점탄성 및 가공성을 측정하고, 그 결과를 표 3에 나타내였다.

[269] 1) 마모 특성

[270] 손실 부피 지수(Loss volume index): ARI_A (Abrasion resistance index, Method A) ASTM D5963 실험 규격에 명시된 방법에 따라 측정하여 index 값으로 표시하였다. 이때, 수치가 높을수록 마모성능이 우수함을 의미한다.

[271] 2) 점탄성 특성

[272] TA사의 동적 기계 분석기를 사용하였다. 비틀림 모드로 주파수 10Hz, 각 측정 온도(-70℃~70℃)에서 변형을 변화시켜서 Tan δ값을 측정하였다. 페이니 효과는 변형 0.28% 내지 40%에서의 최소값과 최대값의 차이로 나타내었다. 페이니 효과가 작을수록 실리카 등 충전제의 분산성이 좋다. 저온 0℃ Tan δ값이 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 50℃ 내지 70℃의 Tan δ값이 낮을수록 히스테리시스 로스가 적고, 타이어의 저 구름저항성, 즉 저연비성이 우수하다.

[273] 3) 가공성

[274] 상기 실험예 1에서와 같은 방법으로, 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1, 2에서 제조한 부타디엔 중합체를 이용하여 제조한 가황 고무 시트(FMB)의 표면을 디지털 카메라를 이용하여 촬영하였다(시트 폭= 20cm).

[275] 관찰 결과를 토대로, 시트의 표면 상태가 우수하고 에지(edge) 부분이 말끔할수록 1에 가깝고, 표면 상태가 거칠고 에지가 평탄하지 못할 경우를 4라고 표현하여 각각의 결과를 1~4까지 점수화하여 가공성을 평가하였다.

[276] [표3]

	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	실시예 3
기능기화제(함량)	-	-	DAT (5eq)	TAT (5eq)	DAT (1eq) + pBD
촉매	Nd계	Ni계	Nd계	Nd계	Nd계
Tanδ @ 0℃	0.209 (112%)	0.208 (115%)	0.186 (104%)	0.210 (117%)	0.185
avg. Tanδ @ 50℃~70℃	0.164(85%)	0.162(88%)	0.144 (98%)	0.166 (85%)	0.147
Loss volume index	100	89	109	101	107
가공성	4	1	1	1	2

[277] 상기 표 3에서 eq는 당량을 의미한다.

[278] 실험결과, 기능기화제를 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 제조한 실시예 1 내지 3의 부타디엔 중합체는 비교예 1 및 2와 비교하여 보다 높은 손실부피 지수를 나타냄으로써 보다 우수한 마모특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[279] 또, 점탄성 면에서 기능기화제를 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 제조한 실시예 1 내지 3의 부타디엔 중합체는, 비교예 1 및 2와 비교하여 비슷한 수준의 저온 0℃ Tan δ값을 나타냄으로써 동등 수준의 젖은 노면 저항성을 나타냄을 확인할 수 있다. 또, 고온 50℃ 내지 70℃의 Tan δ값은 비교예 1 및 2에 비해 대체로 더 낮은 값을 나타냄으로써, 히스테리시스 로스가 적고, 타이어의 저구름저항성, 즉 저연비성이 보다 개선됨을 확인할 수 있다.

[280] 또, 기능기화제를 포함하지 않는 촉매 조성물을 이용하여 제조된 비교예 1의 부타디엔 중합체의 가황고무 시편의 경우 시트 양면의 표면거칠기가 크게 관찰되었다. 이에 반해 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 부타디엔 중합체를 사용하여 제조한 FMB 시트는 매끈한 표면 특성을 나타었다. 특히, Sn계열의 기능기화제를 이용하여 제조한 실시예 1 및 2의 경우, 종래 가공성이 우수하다고 알려진 비교예 2의 니켈 촉매화 부타디엔 중합체를 이용하여 제조한 FMB 시트 비교하여 동등 수준 이상의 매끈한 표면 특성을 나타내었다. 이로부터, 본 발명에 따른 부타디엔 중합체가 타이어 등의 제조시 우수한 가공성을 나타냄을 예상할 수 있다.

[281] 상기한 실험 결과로부터, 본 발명에 따른 부타디엔 중합체를 포함하는 고무 조성물은 비교예의 고무 조성물과 비교하여 마모성, 점탄성 및 가공성 면에서 어느 한쪽에 치우침 없이 발란스 좋게 개선된 효과를 나타냄을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 기능기화제,
희토류 금속 화합물,
알킬화제, 및
할로겐 화합물
을 포함하는 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물:
[화학식 1]
$(X_1)_a$-Sn-$(X_2)_{4-a}$
상기 화학식 1에서,
a는 1 내지 3의 정수이고,
X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, $-OR_a$, $-NR_bR_c$, $-SiR_dR_eR_f$ 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되며, 단 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 공유결합성 작용기를 포함하고, 이때 상기 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, -SiR'R"R"' 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R', R" 및 R"'은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고
상기 공유결합성 작용기는 탄소-탄소간 이중결합을 포함하는 작용기이다.

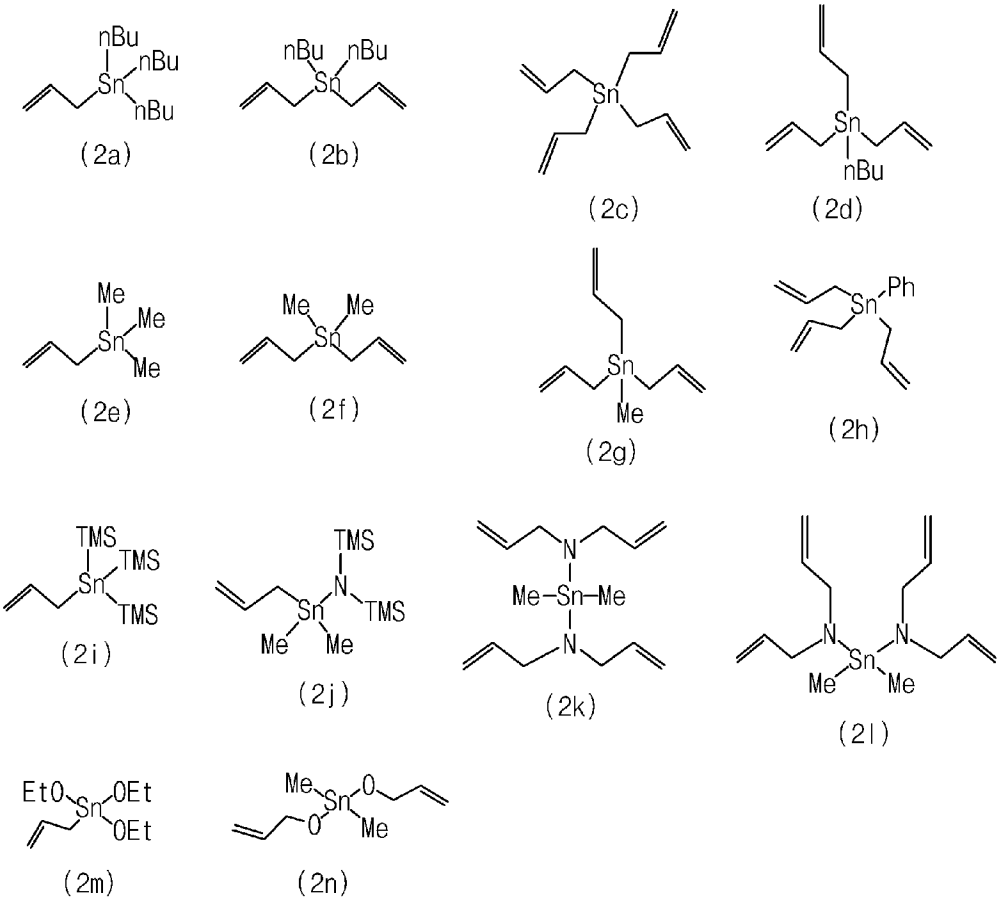
[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 공유결합성 작용기는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기 및 (메트)아크릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 공유결합성 작용기는 비닐기, 알릴기, 메타알릴기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기 및 (메트)아크릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지형 알킬기, 비닐기, 알릴기 및 메타알릴기로 이루어진 군에서 선택되며, 단, 상기 X_1 및 X_2는 적어도 하나는 비닐기, 알릴기 및 메타알릴기로 이루어진 군에서 선택되는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 기능기화제는 하기 화학식 2a 내지 2n의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물:

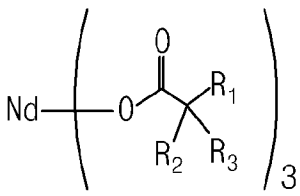


상기 화학식 2a 내지 2n에서, Me는 메틸기, nBu는 n-부틸기, Ph는 페닐기, TMS는 트리메틸실릴기, 그리고 OEt는 에톡시기이다.

[청구항 6] 제1항에 있어서,

상기 희토류 금속 화합물은 하기 화학식 3의 네오디뮴 화합물을 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_3은 각각 독립적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[청구항 7] 제6항에 있어서,

상기 네오디뮴 화합물은 상기 화학식 3에서 R_1이 탄소수 6 내지 8의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기인 네오디뮴 화합물을 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 네오디뮴 화합물은 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(2,2-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 노나노에티트)$_3$, 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)$_3$로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 알킬화제는 하기 화학식 4의 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물:

[화학식 4]

$Al(R)_z(X)_{3-z}$

상기 화학식 4에서,

R은 각각 독립적으로 하이드로카르빌기; 또는 하이드로카르빌기 구조내 질소 원자, 산소 원자, 붕소 원자, 규소 원자, 유황 원자 및 인 원자로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나 이상 포함하는 헤테로하이드로카르빌기이고,

X는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐기, 카르복실기, 알콕시기, 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되고,

x는 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 10] 제1항에 있어서,

상기 희토류 금속 화합물 1당량에 대하여 기능기화제를 20당량 이하의 양으로 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 11] 제1항에 있어서,

상기 희토류 금속 화합물 1몰에 대하여 알킬화제를 5몰 내지 200몰의

양으로 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 희토류 금속 화합물 1몰에 대하여 할로겐 화합물을 1몰 내지 20몰의 양으로 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
디엔계 단량체 및 지방족 탄화수소계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 모두를 더 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물.

[청구항 14] 제1항에 따른 촉매 조성물을 이용하여 제조되며,
100℃에서 무니점도가 10MU 내지 90MU이고, 다분산도가 3.4 이하인 것인 공액 디엔계 중합체.

[청구항 15] 제14항에 있어서,
중합체 내 하기 화학식 1의 기능기화제로부터 유래된 작용기를 포함하는 것인 공액 디엔계 중합체:

[화학식 1]

$(X_1)_a$-Sn-$(X_2)_{4-a}$

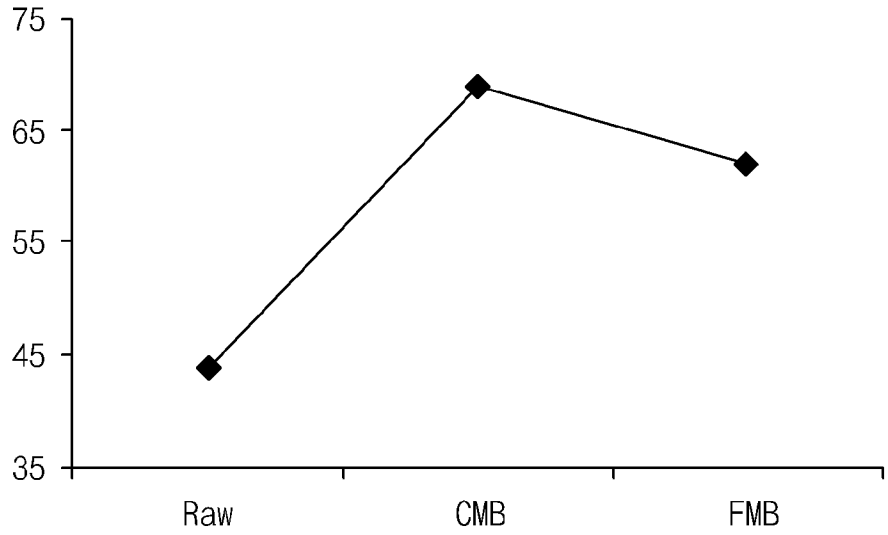
상기 화학식 1에서,
a는 1 내지 3의 정수이고,
X_1 및 X_2는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, $-OR_a$, $-NR_bR_c$, $-SiR_dR_eR_f$ 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되며, 단 X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 공유결합성 작용기를 포함하고, 상기 R_a, R_b, R_c, R_d, R_e 및 R_f는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기, -NR'R" 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아르알킬기 및 공유결합성 작용기로 이루어진 군에서 선택되며, 그리고
상기 공유결합성 작용기는 탄소-탄소간 이중결합을 포함하는 작용기이다.

[청구항 16] 제1항에 따른 촉매 조성물을 이용하여 공액디엔계 단량체를 중합반응시키는 단계를 포함하는 공액 디엔계 중합체의 제조방법.

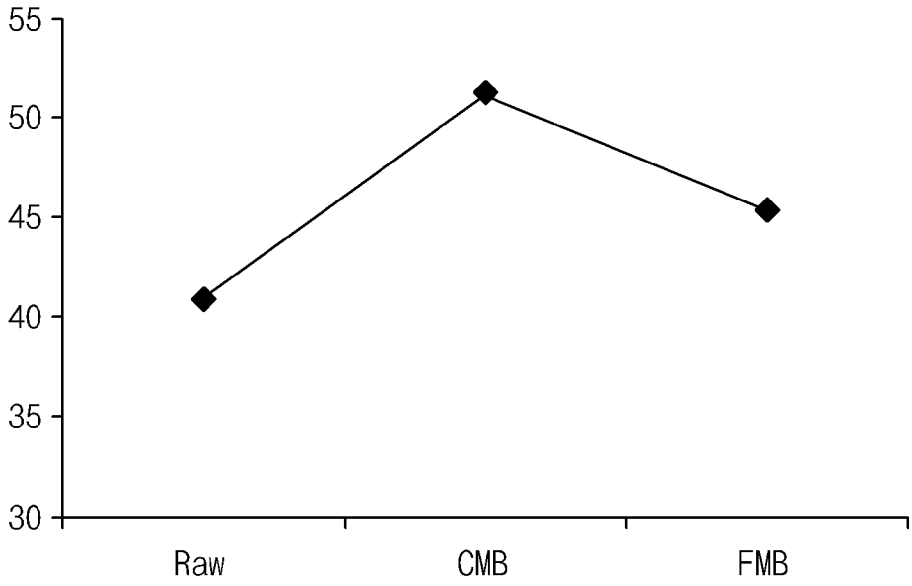
[청구항 17] 제14항에 따른 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물.

[청구항 18] 제17항에 따른 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어 부품.

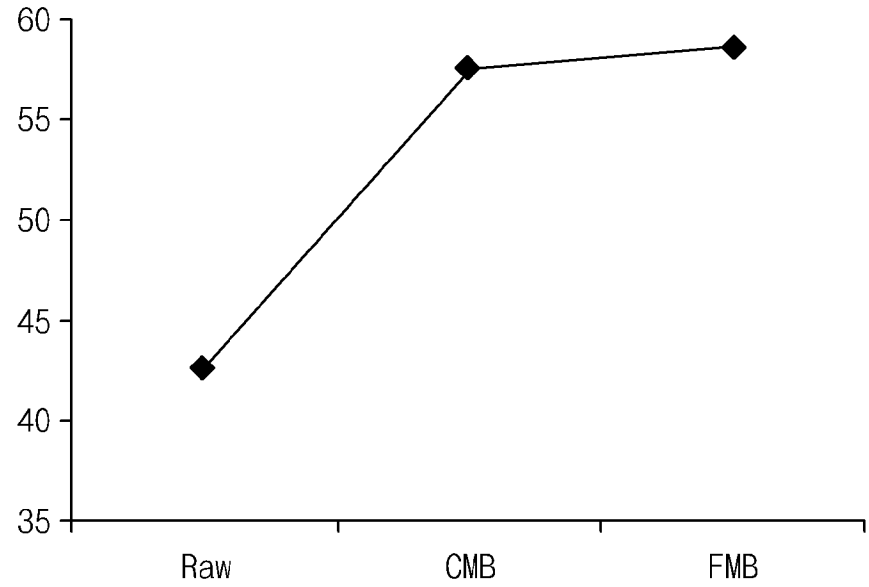
[도1]


75
65
55
45
35
Raw
CMB
FMB

[도2]


55
50
45
40
35
30
Raw
CMB
FMB

[도3]


60
55
50
45
40
35
Raw
CMB
FMB

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/006804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 4/54(2006.01)i, C08F 4/16(2006.01)i, C08F 4/609(2006.01)i, C08F 36/04(2006.01)i, C08F 136/04(2006.01)i, C08F 210/12(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 4/54; C08L 15/00; C08C 19/20; C07F 9/00; C08F 8/30; C08C 19/25; C08F 10/08; C08L 9/00; C08F 4/16; C08F 4/609; C08F 36/04; C08F 136/04; C08F 210/12; B60C 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: conjugated diene polymer, functional vaporizer, rare earth metal compound, alkylating agent, hallogen compound, mooney viscosity, polydispersity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0130678 A (STYRON EUROPE GMBH.) 11 November 2014 See abstract; paragraphs [0006]-[0143]; and claims 1-18.	1-18
A	KR 10-0882742 B1 (SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN et al.) 10 February 2009 See abstract; paragraphs [0001]-[0062]; and claims 1-15.	1-18
A	KR 10-2015-0037307 A (LG CHEM. LTD.) 08 April 2015 See abstract; paragraphs [0063]-[0075]; and claims 1-21.	1-18
A	JP 2007-186696 A (BRIDGESTONE CORP.) 26 July 2007 See abstract; paragraphs [0013]-[0071]; and claims 1-3.	1-18
A	JP 2014-177520 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 25 September 2014 See abstract; paragraphs [0101]-[0181]; and claims 1-6.	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 OCTOBER 2016 (04.10.2016)	**04 OCTOBER 2016 (04.10.2016)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/006804

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0130678 A	11/11/2014	CN 104136238 A	05/11/2014
		EP 2819853 A1	07/01/2015
		EP 2819853 B1	18/11/2015
		JP 2015-513587 A	14/05/2015
		US 2015-0210791 A1	30/07/2015
		WO 2013-127448 A1	06/09/2013
KR 10-0882742 B1	10/02/2009	AU 1700602 A	21/05/2002
		CN 1484657 A	24/03/2004
		EP 1355960 A1	29/10/2003
		EP 1355960 B1	03/12/2008
		JP 2004-513999 A	13/05/2004
		JP 2008-239996 A	09/10/2008
		JP 4820529 B2	24/11/2011
		JP 5396040 B2	22/01/2014
		KR 10-2003-0048467 A	19/06/2003
		US 2004-0009870 A1	15/01/2004
		US 6838534 B2	04/01/2005
		WO 02-38636 A1	16/05/2002
KR 10-2015-0037307 A	08/04/2015	NONE	
JP 2007-186696 A	26/07/2007	BR PI0605394 A	16/10/2007
		CN 101016355 A	15/08/2007
		EP 1803740 A1	04/07/2007
		EP 1803740 B1	18/03/2009
		JP 5016917 B2	05/09/2012
		KR 10-1363693 B1	14/02/2014
		KR 10-2007-0070116 A	03/07/2007
		US 2007-0149717 A1	28/06/2007
		US 7879952 B2	01/02/2011
JP 2014-177520 A	25/09/2014	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/006804

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 4/54(2006.01)I, C08F 4/16(2006.01)I, C08F 4/609(2006.01)I, C08F 36/04(2006.01)I, C08F 136/04(2006.01)I, C08F 210/12(2006.01)I, C08L 9/00(2006.01)I, B60C 1/00(2006.01)I

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08F 4/54; C08L 15/00; C08C 19/20; C07F 9/00; C08F 8/30; C08C 19/25; C08F 10/08; C08L 9/00; C08F 4/16; C08F 4/609; C08F 36/04; C08F 136/04; C08F 210/12; B60C 1/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 공액 디엔계 중합체, 기능기화제, 희토류 금속 화합물, 알킬화제, 할로겐 화합물, 무니점도, 다분산도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0130678 A (스타이런 유럽 게엠베하) 2014.11.11 요약; 단락 [0006]-[0143]; 및 청구항 1-18 참조.	1-18
A	KR 10-0882742 B1 (소시에떼 드 테크놀로지 미쉐린 등) 2009.02.10 요약; 단락 [0001]-[0062]; 및 청구항 1-15 참조.	1-18
A	KR 10-2015-0037307 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 요약; 단락 [0063]-[0075]; 및 청구항 1-21 참조.	1-18
A	JP 2007-186696 A (BRIDGESTONE CORP.) 2007.07.26 요약; 단락 [0013]-[0071]; 및 청구항 1-3 참조.	1-18
A	JP 2014-177520 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2014.09.25 요약; 단락 [0101]-[0181]; 및 청구항 1-6 참조.	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 10월 04일 (04.10.2016)	2016년 10월 04일 (04.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
조한솔
전화번호 +82-42-481-5580

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/006804

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0130678 A	2014/11/11	CN 104136238 A	2014/11/05
		EP 2819853 A1	2015/01/07
		EP 2819853 B1	2015/11/18
		JP 2015-513587 A	2015/05/14
		US 2015-0210791 A1	2015/07/30
		WO 2013-127448 A1	2013/09/06
KR 10-0882742 B1	2009/02/10	AU 1700602 A	2002/05/21
		CN 1484657 A	2004/03/24
		EP 1355960 A1	2003/10/29
		EP 1355960 B1	2008/12/03
		JP 2004-513999 A	2004/05/13
		JP 2008-239996 A	2008/10/09
		JP 4820529 B2	2011/11/24
		JP 5396040 B2	2014/01/22
		KR 10-2003-0048467 A	2003/06/19
		US 2004-0009870 A1	2004/01/15
		US 6838534 B2	2005/01/04
		WO 02-38636 A1	2002/05/16
KR 10-2015-0037307 A	2015/04/08	없음	
JP 2007-186696 A	2007/07/26	BR PI0605394 A	2007/10/16
		CN 101016355 A	2007/08/15
		EP 1803740 A1	2007/07/04
		EP 1803740 B1	2009/03/18
		JP 5016917 B2	2012/09/05
		KR 10-1363693 B1	2014/02/14
		KR 10-2007-0070116 A	2007/07/03
		US 2007-0149717 A1	2007/06/28
		US 7879952 B2	2011/02/01
JP 2014-177520 A	2014/09/25	없음	