

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2025/110511 A1

(43) 국제공개일
2025 년 5 월 30 일 (30.05.2025) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류: C07F 7/18 (2006.01) C08C 19/22 (2006.01) 공개: — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
C08C 19/25 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/016483

(22) 국제출원일: 2024 년 10 월 25 일 (25.10.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2023-0161543 2023 년 11 월 20 일 (20.11.2023) KR

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

(72) 발명자: 김용재 (KIM, Yong Jae); 34122 대전광역시
유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 (KR). 장재권
(JANG, Jae Kwon); 34122 대전광역시 유성구 문지로
188 LG화학 기술연구원 (KR). 박도영 (PARK, Do
Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학
기술연구원 (KR). 이주열 (LEE, Ju Yeol); 34122
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(KR). 이태희 (LEE, Tae Hee); 34122 대전광역시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원 (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521
서울특별시 중구 청계천로 30, 5층 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: NOVEL COMPOUND AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 신규 화합물 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention provides a novel compound, which is a modifier material useful for modifying rubber, particularly a polymer including a repeating unit derived from a conjugated diene-based monomer, and a method for preparing same.

(57) 요약서: 본 발명은 고무, 특히 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체의 개질에 유용한 변성제 물질인 신규 화합물 및 이의 제조방법을 제공한다.

WO 2025/110511 A1

발명의 설명

발명의 명칭: 신규 화합물 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] [관련 출원과의 상호 인용]
[2] 본 출원은 2023년 11월 20일자 한국 특허 출원 10-2023-0161543에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
[3]
[4] [기술분야]
[5] 본 발명은 고무를 고변성시킬 수 있는 신규한 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
[6]

배경기술

- [7] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 주행 저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 젖은 노면 저항성으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.
[8] 타이어의 주행 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게 하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50°C 내지 80°C의 반발탄성, $\tan \delta$, 굽리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 $\tan \delta$, 굽리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.
[9] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 젖은 노면 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 중합체 또는 공중합체가 유화중합이나 용액중합에 의해 제조되어 타이어용 고무로서 이용되고 있다. 이 중, 유화중합에 비해 용액중합이 갖는 최대의 장점은 고무 물성을 규정하는 비닐 구조 함량 및 스티렌 함량을 임의로 조절할 수 있고, 커플링(coupling)이나, 변성(modification) 등에 의해 분자량 및 물성 등을 조절할 수 있다는 점이다. 따라서, 최종 제조된 SBR 이나 BR의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.
[10] 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 말단에 관능기를 도입하는 기술이 이용되고 있다.
[11] [선행기술문헌]

- [12] [특허문헌]
 [13] (특허문헌 1) KR 1994-0021564 A (1994. 10. 19.)
 [14]

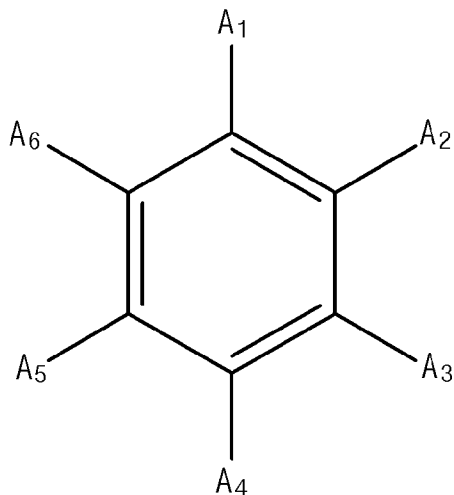
발명의 내용

기술적 과제

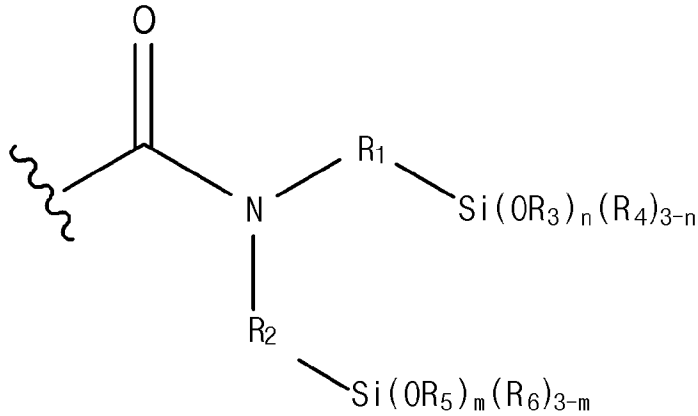
- [15] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 고무와 충전제 간의 친화성을 높일 수 있는 고무 변성제로서 유용한 신규한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
 [16] 또한, 본 발명은 상기 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
 [17]

과제 해결 수단

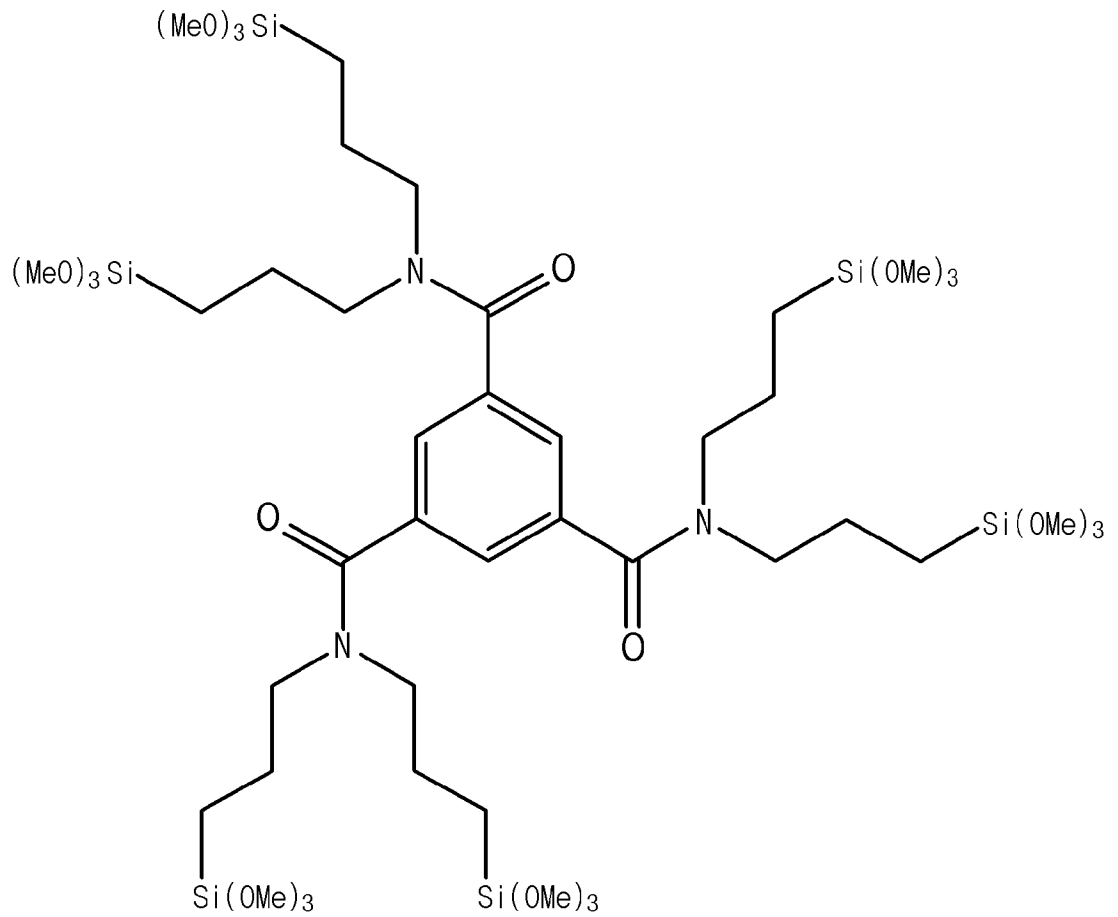
- [18] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 신규 화합물 및 이의 제조방법을 제공한다.
 [19] (1) 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다:
 [20] [화학식 1]
 [21]



- [22] 상기 화학식 1에서,
 [23] A₁ 내지 A₆은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A₁ 내지 A₆ 중 적어도 2 이상은 화학식 1a로 표시되는 치환기이며,
 [24] [화학식 1a]
 [25]

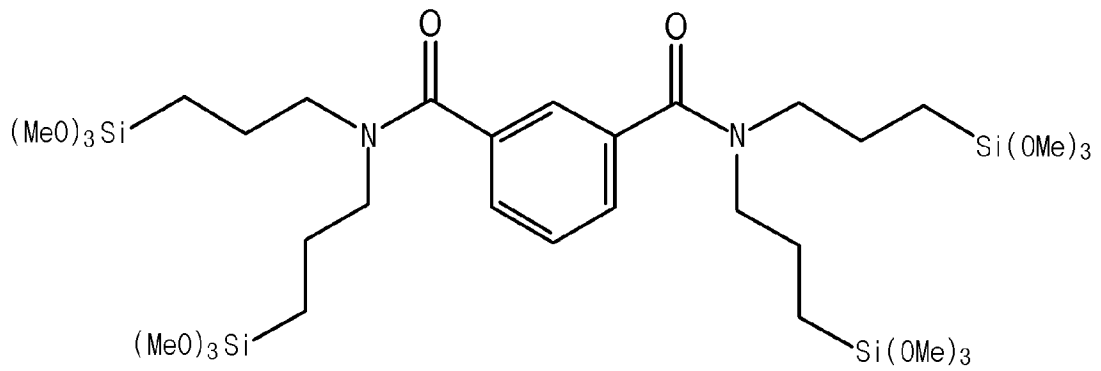


- [26] 상기 화학식 1a에서,
- [27] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
- [28] R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,
- [29] n 및 m 은 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이다.
- [30] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 화학식 1에서, A_1 내지 A_6 은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A_1 내지 A_6 중 2 내지 4는 화학식 1a로 표시되는 치환기인 화합물을 제공한다.
- [31] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 화학식 1a에서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 화합물을 제공한다.
- [32] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나인 것인 화합물을 제공한다:
- [33] [화학식 1-1]
- [34]



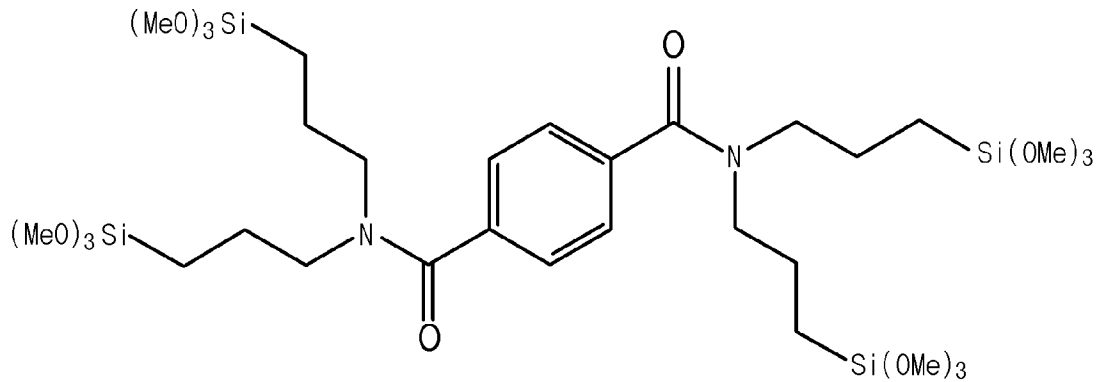
[35] [화학식 1-2]

[36]



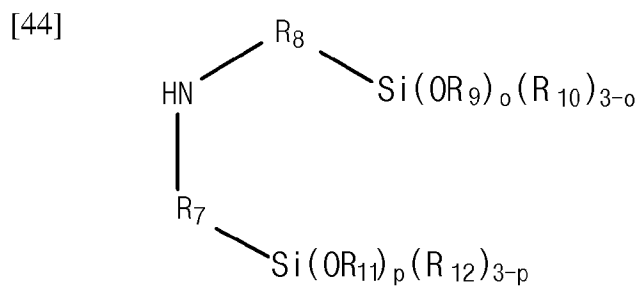
[37] [화학식 1-3]

[38]



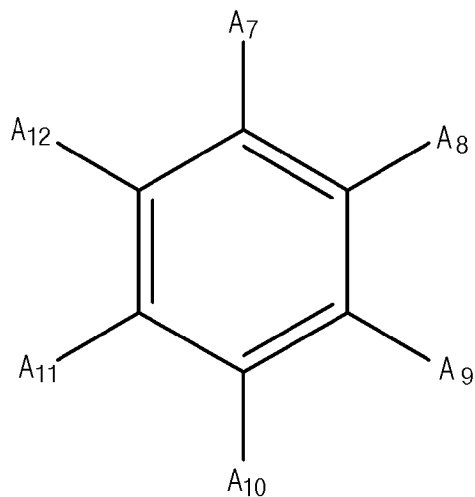
- [39] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, Me는 메틸기이다.
- [40] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 고무를 개질시키는 변성제인 화합물을 제공한다.
- [41] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체를 개질시키는 변성제인 화합물을 제공한다.
- [42] (7) 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다:

[43] [화학식 2]



- [45] 상기 화학식 2에서,
- [46] R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
- [47] R_9 내지 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,
- [48] o 및 p 는 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이고,
- [49] [화학식 3]

[50]

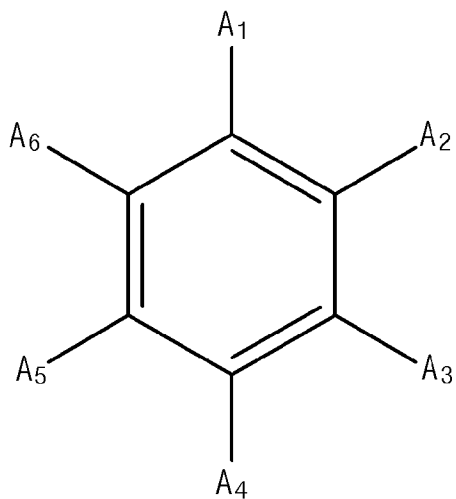


[51] 상기 화학식 3에서,

[52] A₇ 내지 A₁₂는 서로 독립적으로 수소원자 또는 -C(=O)-X이고, 단 A₇ 내지 A₁₂ 중 적어도 2 이상은 -C(=O)-X이고, 상기 X는 할로젠 원소이고,

[53] [화학식 1]

[54]

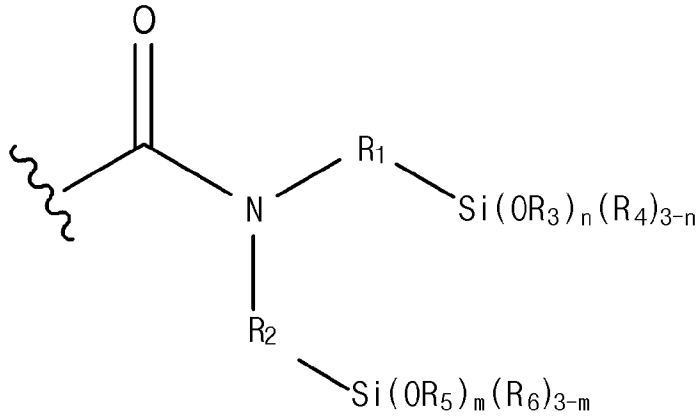


[55] 상기 화학식 1에서,

[56] A₁ 내지 A₆은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A₁ 내지 A₆ 중 적어도 2 이상은 화학식 1a로 표시되는 치환기이며,

[57] [화학식 1a]

[58]



- [59] 상기 화학식 1a에서,
 [60] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
 [61] R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,
 [62] n 및 m 은 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이다.
 [63] (8) 본 발명은 상기 (7)에 있어서, 상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9 내지 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 화합물의 제조방법을 제공한다.
 [64] (9) 본 발명은 상기 (7) 또는 (8)에 있어서, 상기 화학식 3에서, A_7 내지 A_{12} 는 서로 독립적으로 수소원자 또는 $-C(=O)-X$ 이고, 단 A_7 내지 A_{12} 중 2 내지 4는 $-C(=O)-X$ 이며, X 는 Cl인 화합물의 제조방법을 제공한다.
 [65] (10) 본 발명은 상기 (7) 내지 (9) 중 어느 하나에 있어서, 상기 반응은 염기 조건 하, 반응용매 중에서 실시하는 것인 화합물의 제조방법을 제공한다.
 [66] (11) 본 발명은 상기 (7) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물은 2:1 내지 4:1의 몰비로 반응시키는 것인 화합물의 제조방법을 제공한다.

[67]

발명의 효과

- [68] 본 발명에 따른 화합물은 고무, 특히 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체의 개질반응에 적용되어 상기 중합체를 고변성유로 변성시켜 충전제와의 친화성을 극대화시킬 수 있는 효과가 있다.

[69]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [70] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
 [71] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[72]

[73] 용어의 정의

[74]

본 명세서에서 용어 '중합체'는, 동일 혹은 상이한 종류이든지 간에, 단량체들을 중합함으로써 제조된 중합체 화합물을 지칭한다. 이와 같이 해서 일반 용어 중합체는, 1종의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 호모중합체(homopolymer)란 용어와, 이하에 규정된 바와 같은 공중합체(copolymer)란 용어를 망라한다.

[75]

본 명세서에서 용어 '공중합체'는, 적어도 2종의 상이한 단량체의 중합에 의해 제조된 중합체를 지칭한다. 이와 같이 해서, 일반 용어 공중합체는, 2종의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 2원 공중합체와 2종 이상의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체를 포함한다.

[76]

본 명세서에서 용어 '1,2-비닐 결합 함량'은, 중합체 중 공액디엔계 단량체(부타디엔 등) 유래 부분(중합된 부타디엔의 총량)에 의거한 상기 중합체의 중합체 사슬 내의 1,2-번 위치에 내포되는 부타디엔의 질량(혹은 중량) 퍼센트를 지칭한다.

[77]

본 명세서에서 용어 '스티렌 결합 함량'은, 중합체 중 방향족 비닐계 단량체(스티렌 등)로 유래된 상기 중합체의 중합체 사슬에 내포되는 스티렌의 질량(혹은 중량) 퍼센트를 지칭한다.

[78]

본 명세서에서 용어 '상온'은 가열하거나 냉각하지 않은 자연상태 그대로의 온도를 의미하는 것으로, $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 온도이다.

[79]

본 명세서에서 용어 '치환'은 작용기, 원자단, 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환된 것을 의미할 수 있고, 작용기, 원자단 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환되는 경우에는 상기 작용기, 원자단 또는 화합물 내에 존재하는 수소의 개수에 따라 1개 또는 2개 이상의 복수의 치환기가 존재할 수 있으며, 복수의 치환기가 존재하는 경우 각각의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[80]

본 명세서에서 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기; 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터셔리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기; 및 환형의 포화 탄화수소, 또는 불포화 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 환형의 불포화 탄화수소를 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[81]

본 명세서에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.

[82]

본 명세서에서 용어 '유래 단위', '유래 반복단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.

[83]

본 명세서에서 '포함하는', '가지는'이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들 이 구체적으로 개시되어 있든지 그렇지 않든지 간에, 임의의 추가의 성분, 단계 혹은 절차의 존재를 배제하도록 의도된 것은 아니다. 어떠한 불확실함도 피하기 위하여, "포함하는"이란 용어의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 반대로 기술되지 않는 한, 중합체든지 혹은 그 밖의 다른 것이든지 간에, 임의의 추가의 첨가제, 보조

제, 혹은 화합물을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, '로 본질적으로 구성되는'이란 용어는, 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 기타 성분, 단계 혹은 절차를 임의의 연속하는 설명의 범위로부터 배제한다. '로 구성되는'이란 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 혹은 절차를 배제한다.

[84]

[85] 측정방법 및 조건

[86] 본 명세서에서 '중량평균분자량(Mw)' 및 '분자량 분포(MWD)'는 GPC(Gel permeation chromatograph)(PL GPC220, Agilent Technologies)로 하기의 조건에서 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)을 측정하고, 분자량 분포 곡선을 얻었으며, 분자량 분포(PDI, MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다.

[87] - 컬럼: PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용

[88] - 용매: 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물 혼합 사용

[89] - 유속: 1 ml/min

[90] - 시료농도: 1~2 mg/ml (THF에 희석)

[91] - 주입량: 100 μ l

[92] - 컬럼온도: 40°C

[93] - Detector: Refractive index

[94] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[95]

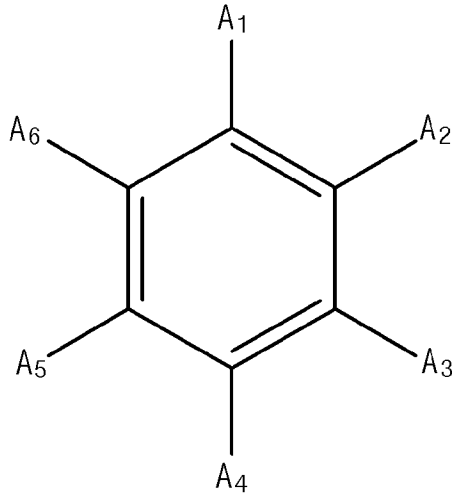
[96] 신규 화합물

[97] 본 발명은 고무, 특히 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체의 개질시켜 충전제와 친화성이 높은 고변성율의 변성 중합체를 제공할 수 있는 신규한 변성제 화합물을 제공한다.

[98] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 신규한 변성제 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 한다.

[99] [화학식 1]

[100]

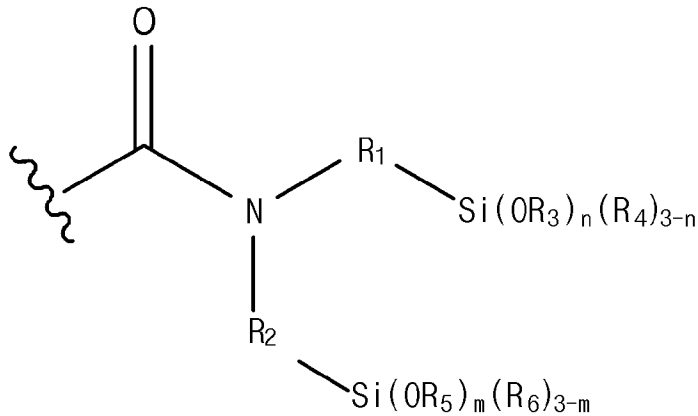


[101] 상기 화학식 1에서,

[102] A_1 내지 A_6 은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A_1 내지 A_6 중 적어도 2 이상은 화학식 1a로 표시되는 치환기이며,

[103] [화학식 1a]

[104]



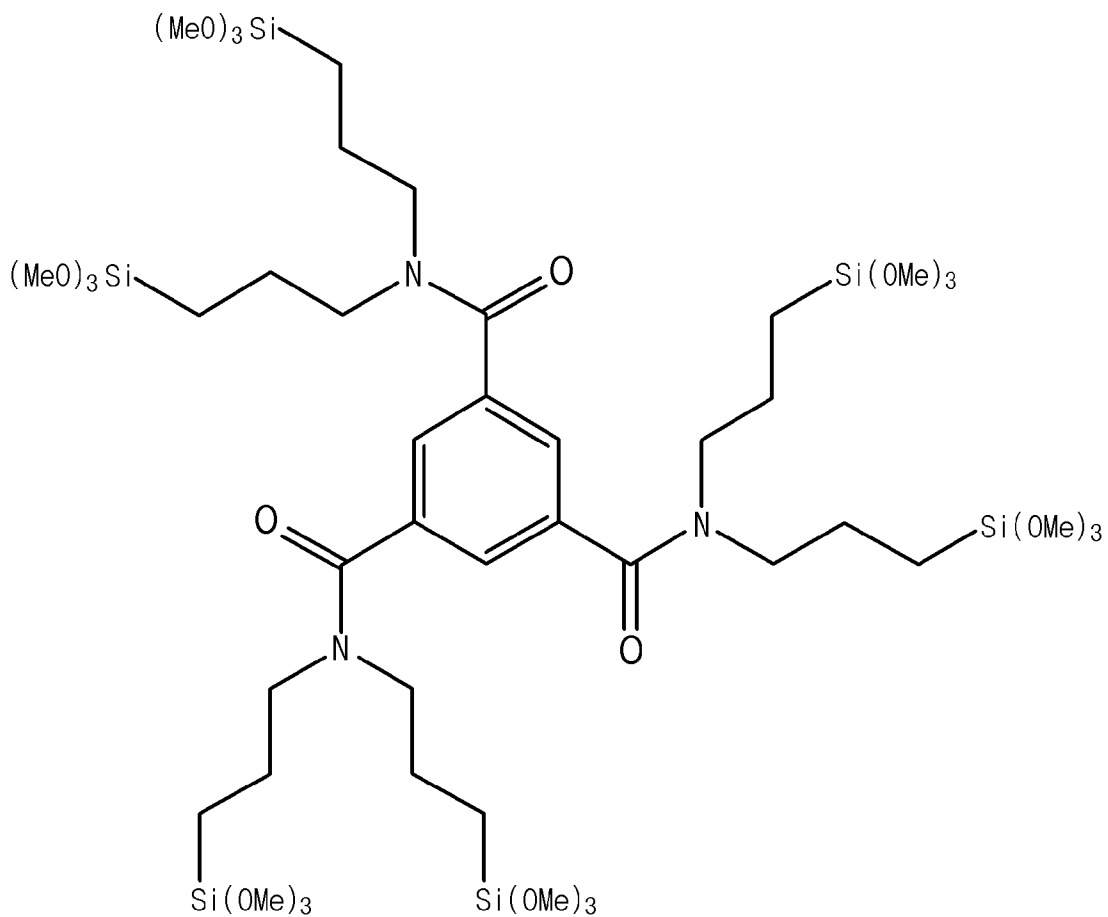
[105] 상기 화학식 1a에서,

[106] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,[107] R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,[108] n 및 m 은 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이다.[109] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, A_1 내지 A_6 은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A_1 내지 A_6 중 2 내지 4는 화학식 1a로 표시되는 치환기일 수 있다.[110] 또한, 상기 화학식 1a에서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.[111] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1a에서 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기일 수 있다.

[112] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

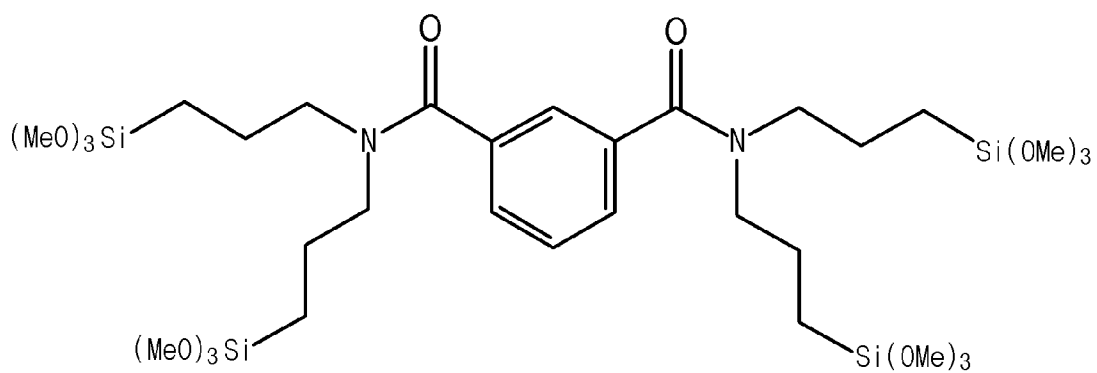
[113] [화학식 1-1]

[114]



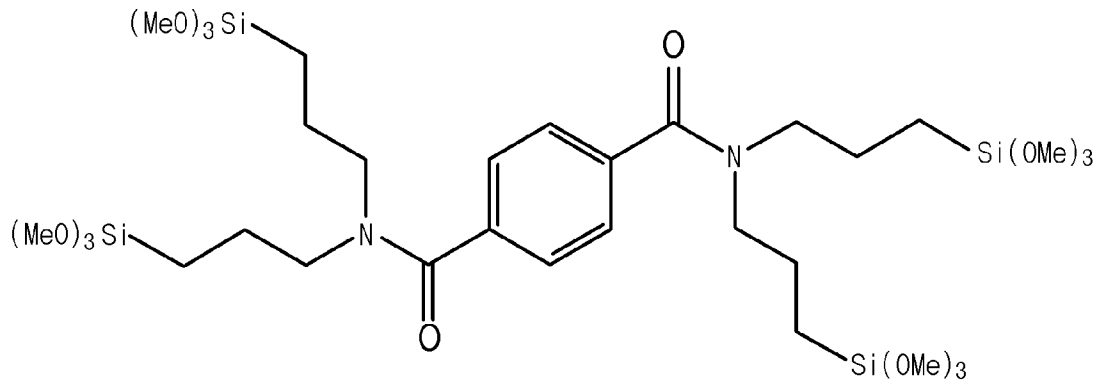
[115] [화학식 1-2]

[116]



[117] [화학식 1-3]

[118]



[119] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, Me는 메틸기이다.

[120]

[121] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 고무를 개질시키는 변성제일 수 있고, 구체적으로는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체를 개질시키는 변성제일 수 있으며, 여기에서 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 단독 중합체 및 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위와 다른 단량체 유래 반복단위를 포함하는 공중합체일 수 있다.

[122]

[123] 한편, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 고무의 개질반응, 즉 고무를 변성시키기 위한 변성제로 적용되어 다수의 커플링 사이트를 제공하여 상기 고무를 구성하는 사슬간 커플링율을 증가시키면서 동시에 사슬에 도입되어 사슬구조를 변성시킴으로써 상기 고무를 고변성시킬 수 있고, 이에 충전제와의 친화성을 종래 변성제 물질 대비 크게 증가시킬 수 있다.

[124] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 내 질소는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 변성된 고무와 충전제 간의 친화성을 높이는 역할을 할 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 다수의 커플링 사이트를 포함함으로써 고무 변성 후 고무를 구성하는 사슬과 반응하지 않은 잔류 커플링 사이트(-Si-OR, 알콕시기)는 충전제와 다수이 공유결합을 형성함으로써 강한 결합을 형성할 수 있게 할 수 있다.

[125]

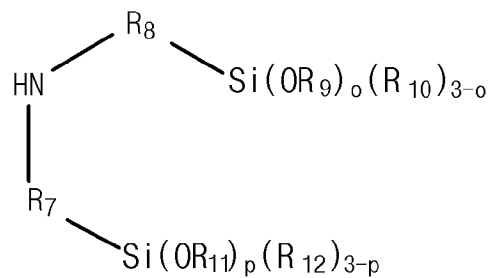
[126] 화합물의 제조방법

[127] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 신규 화합물의 제조방법을 제공한다.

[128] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화합물의 제조방법은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[129] [화학식 2]

[130]



[131]

상기 화학식 2에서,

[132]

 R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[133]

 R_9 내지 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,

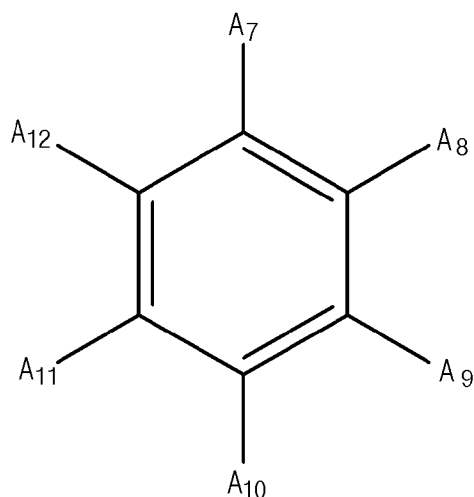
[134]

 o 및 p 는 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이고,

[135]

[화학식 3]

[136]



[137]

상기 화학식 3에서,

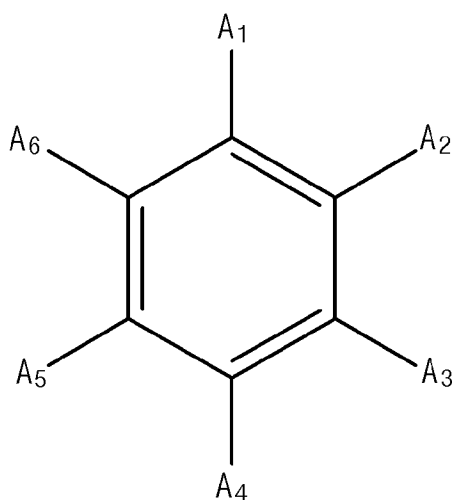
[138]

 A_7 내지 A_{12} 는 서로 독립적으로 수소원자 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ 이고, 단 A_7 내지 A_{12} 중 적어도 2 이상은 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ 이고, 상기 X 는 할로젠 원소이고,

[139]

[화학식 1]

[140]

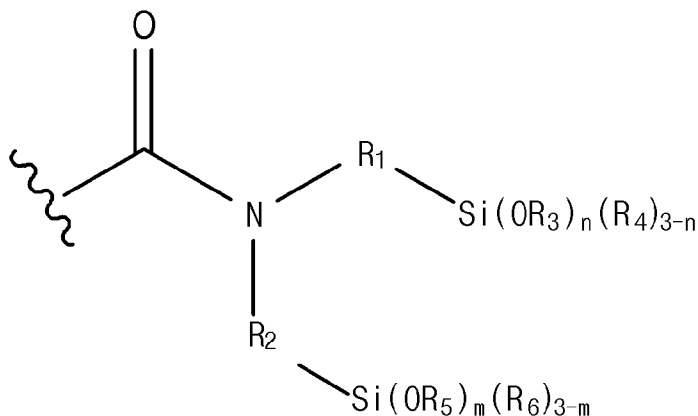


[141] 상기 화학식 1에서,

[142] A_1 내지 A_6 은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A_1 내지 A_6 중 적어도 2 이상은 화학식 1a로 표시되는 치환기이며,

[143] [화학식 1a]

[144]



[145] 상기 화학식 1a에서,

[146] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[147] R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,

[148] n 및 m 은 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이다.

[149] 상기 화학식 3에서, 할로젠 원소는 Cl, Br, I 또는 F일 수 있다.

[150] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9 내지 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

[151] 또한, 상기 화학식 3에서, A_7 내지 A_{12} 는 서로 독립적으로 수소원자 또는 $-C(=O)-X$ 이고, 단 A_7 내지 A_{12} 중 2 내지 4는 $-C(=O)-X$ 이며, X는 Cl일 수 있다.

[152]

[153] 상기 반응은 염기 조건 하, 반응용매 중에서 실시하는 것일 수 있다. 또한, 상기 반응은 상온($20 \pm 5^\circ\text{C}$)에서 실시하는 것일 수 있다.

[154] 상기에서 염기 조건은 염기 화합물을 첨가하여 조성할 수 있으며, 상기 염기 화합물은 당업계에서 통상적으로 이용되는 것이면 특별히 제한하지 않으나 예컨대 트리에틸아민일 수 있다.

[155] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물은 화학양론비에 따라 적절한 비율로 반응시키는 것일 수 있으나, 구체적으로 2:1 내지 4:1의 몰비로 반응시키는 것일 수 있다.

[156]

[157] 변성 공액디엔계 중합체

[158] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로 변성된 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

- [159] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 단위 및 변성제 잔기를 포함하고, 상기 변성제 잔기는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [160] 다른 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [161] 여기에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 앞에서 설명한 바와 같으므로 그 구체적인 설명을 생략한다.
- [162] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 주요 단위로 하며, 상기 공액디엔계 단량체는 예컨대, 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 2-할로-1,3-부타디엔(할로는 할로젠 원자를 의미한다)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [163] 또, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 외 추가적으로 방향족 비닐계 단량체가 포함되어 이의 유래 반복단위를 더 포함할 수 있는데, 상기 방향족 비닐계 단량체는 일례로 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌, 1-비닐-5-헥실나프탈렌, 3-(2-피롤리디노에틸)스티렌(3-(2-pyrrolidino ethyl)styrene), 4-(2-피롤리디노에틸)스티렌(4-(2-pyrrolidino ethyl)styrene) 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸에틸)- α -메틸스티렌(3-(2-pyrrolidino-1-methyl ethyl)- α -methylstyrene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [164] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는, 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위와 함께 탄소수 1 내지 10의 디엔계 단량체 유래 반복단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 디엔계 단량체 유래 반복단위는 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체로부터 유래된 반복단위일 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체는 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다. 상기 공액디엔계 중합체가 디엔계 단량체를 더 포함하는 공중합체인 경우, 상기 공액디엔계 중합체는 디엔계 단량체 유래 반복단위를 0 초과 중량% 내지 1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.01 중량%, 또는 0 초과 중량% 내지 0.001 중량%로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 겔 생성을 방지하는 효과가 있다.
- [165] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 중합체의 사슬에 단량체가 2 이상 포함될 경우에는 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체의 중간 형태의 사슬 구조를 가질 수 있고, 이 경우 미세 구조의 제어가 용이할 수 있고, 이에 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.

- [166] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 변성제 유래 작용기를 포함하며, 상기 변성제는 중합체의 말단을 변성시키기 위한 것으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 의미한다.
- [167] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의하여 측정된 중량평균 분자량(Mw)이 300,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 400,000 g/mol 내지 2,500,000 g/mol 또는 500,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있으며, 이 범위 내에서 주행 저항성 및 젖은 노면 저항성이 보다 균형 있게 우수한 효과가 있다.
- [168] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 800,000 g/mol 이상, 바람직하게 1,000,000 g/mol 이상인 고분자량 중합체일 수 있고, 이에 따라 인장 특성이 우수한 중합체를 구현할 수 있으며, 이는 전술한 제조방법에 따라 제조할 경우 미세 구조의 제어와 함께 중합체의 사슬을 길게 연장하는 효과도 함께 구현됨에 따라 달성될 수 있다.
- [169] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol일 수 있고, 상기 수평균 분자량은 바람직하게 400,000 g/mol 이상, 더 바람직하게 500,000 g/mol 이상일 수 있다. 또한, 피크톱 분자량(Mp)이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있다. 이 범위 내에서 주행 저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 있다.
- [170] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포가 1.0 내지 3.0일 수 있고, 바람직하게 1.0 내지 2.5, 더 바람직하게 1.0 내지 2.0일 수 있다.
- [171] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 ASTM D1646 조건에서 측정한 무니 점도(Mooney viscosity)가 40 내지 120인 것을 만족하여야 하며, 바람직하게 45 내지 100일 수 있다. 가공성을 평가하는 척도는 여러 가지가 될 수 있으나, 무니 점도가 상기 범위를 만족하는 경우에는 가공성이 상당히 우수할 수 있다.
- [172]
- [173] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 화합물로 변성시키는 것을 제외하고는 통상의 방법으로 제조할 수 있으며, 예컨대 탄화수소 용매 및 중합 개시제의 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하고, 활성 중합체와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.
- [174] 상기 탄화수소 용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 사이클로 헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [175] 상기 중합 개시제는 단량체 1.0 당량 기준으로 0.1 당량 내지 3.0 당량을 사용하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 0.1 당량 내지 2.0 당량, 보다 바람직하게는 0.5

당량 내지 1.5 당량인 것일 수 있다. 또 다른 예에서, 상기 중합 개시제는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol, 0.05 mmol 내지 5 mmol, 0.1 mmol 내지 2 mmol, 0.1 mmol 내지 1 mmol, 또는 0.15 내지 0.8 mmol로 사용할 수 있다. 여기에서, 상기 단량체 총 100 g은 공액디엔계 단량체이거나, 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 합계량을 나타내는 것일 수 있다.

[176] 한편, 상기 중합 개시제는 유기 금속 화합물일 수 있고, 예컨대 유기리튬 화합물, 유기나트륨 화합물, 유기칼륨 화합물, 유기루비듐 화합물 및 유기세슘 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[177] 구체적으로, 상기 유기 금속 화합물은 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튬, 4-사이클로펜틸리튬, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아마이드, 나트륨 아마이드, 칼륨아מיד 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[178] 또한, 상기 중합은 극성 첨가제를 더 사용하여 수행할 수 있으며, 공액디엔계 단량체를 호모 중합할 경우에는 반응 속도 제어를 통해서 1,2-결합과 1,4-결합의 비율을 제어할 수 있고, 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합하는 경우 이들 단량체 사이의 반응 속도 차이를 보정해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도하는 효과가 있다.

[179] 상기 극성 첨가제의 총 사용량은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.001 g 내지 50 g, 또는 0.002 g 내지 1.0 g의 비율로 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 극성 첨가제의 총 사용량은 중합 개시제 총 100 g을 기준으로 0 g 초과 내지 1 g, 0.01 g 내지 1 g 또는 0.1 g 내지 0.9 g의 비율로 사용할 수 있다.

[180] 상기 극성 첨가제는 일례로 테트라하이드로퓨란, 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜, 디메틸에테르, 터셔리-부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 및 2-에틸테트라하이드로피루릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판, 트리에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 또는 2-에틸테트라하이드로피루릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether)일 수 있다.

[181] 또한, 상기 활성 중합체는 중합체 음이온과 중합 개시제의 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.

[182] 상기 활성 중합체와 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응시키는 변성 단계로, 활성 중합체의 음이온 활성 부위와 화학식 1로 표시되는 화합물의 실란에 결합된

알콕시기가 반응할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 단량체 총 100g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol의 양으로 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 중합 개시제 1몰을 기준으로, 1:0.1 내지 10, 1:0.1 내지 5, 또는 1:0.1 내지 1:3의 몰비로 사용할 수 있다.

[183] 이 때 상기 반응은 화학식 1로 표시되는 화합물이 활성 중합체에 단순 결합되는 변성 반응이거나, 화학식 1로 표시되는 화합물을 기준으로 활성 중합체가 연결되는 커플링 반응일 수 있다.

[184]

[185] 실시예

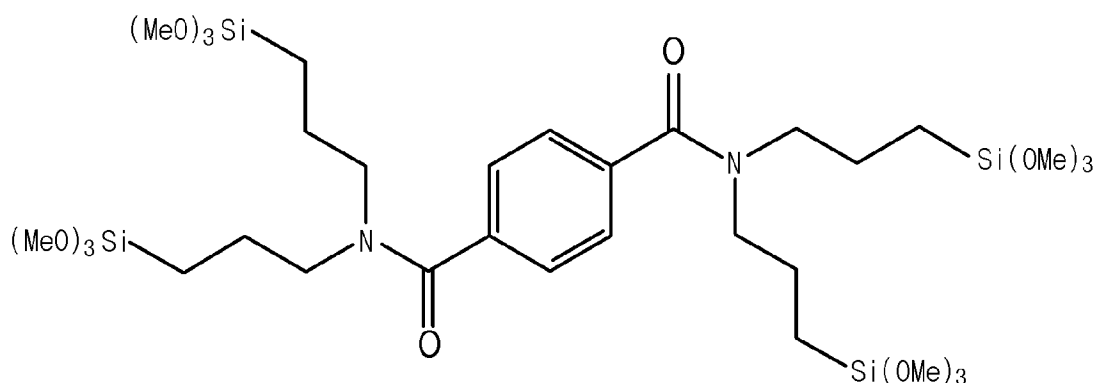
[186] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[187] 실시예 1

[188] 디클로로메탄 120 ml에 테레프탈로일 디클로라이드 8 g(39.4 mmol), 비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민 28.3 g과 트리에틸아민 16.5 ml를 넣고 상온에서 18시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 용매를 감압증류로 제거하고 헥산 50 ml를 투입하고 15분간 교반시키고 고체부산물을 셀라이트 필터로 제거하고 용액 및 불순물은 감압증류하여 제거하여 연한 노랑색의 오일인 화학식 1-3으로 표시되는 화합물을 제조하였다. 제조된 화합물은 ^1H NMR 분석을 통해서 합성된 것을 확인하였다.

[189] [화학식 1-3]

[190]



[191] 상기 화학식 1-3에서 Me는 메틸기이다.

[192] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.38 (s, 4H), 3.52 (dd, $J=39.5, 23.9$ Hz, 36H), 3.46 - 3.06 (m, 8H), 1.68 (d, $J=89.9$ Hz, 8H), 0.75 - 0.31 (m, 8H).

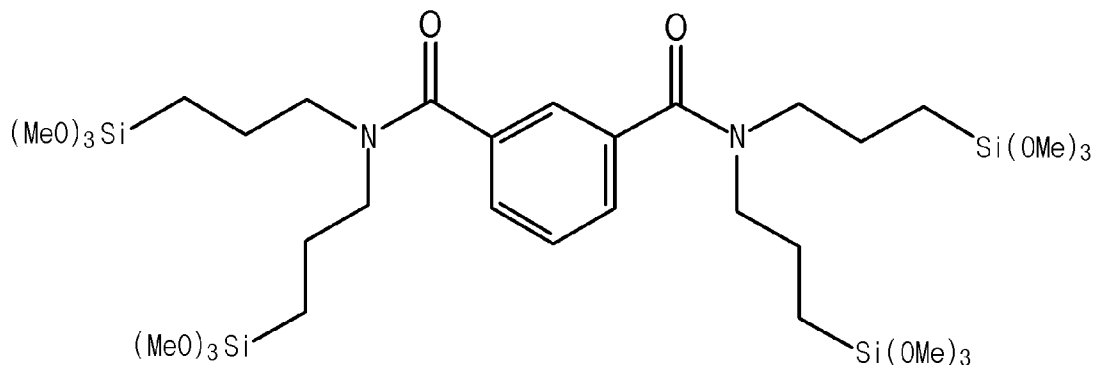
[193]

[194] 실시예 2

[195] 디클로로메탄 120 ml에 이소프탈로일 디클로라이드 8 g(39.4 mmol), 비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민 28.3 g과 트리에틸아민 16.5 ml를 넣고 상온에서 18시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 용매를 감압증류로 제거하고 헥산 50 ml를 투입하고 15분간 교반시키고 고체부산물을 셀라이트 필터로 제거하고 용액 및 불순물은 감압증류하여 제거하여 연한 노랑색의 오일인 화학식 1-2로 표시되는 화합물을 제조하였다. 제조된 화합물은 ^1H NMR 분석을 통해서 합성된 것을 확인하였다.

[196] [화학식 1-2]

[197]



[198] 상기 화학식 1-2에서 Me는 메틸기이다.

[199] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.08 - 6.81 (m, 3H), 3.16 (d, $J=40.3$ Hz, 27 H), 2.89 (d, $J=85.7$ Hz, 5H), 1.29 (d, $J=85.5$ Hz, 6H), 0.15 (d, $J=147.0$ Hz, 6H).

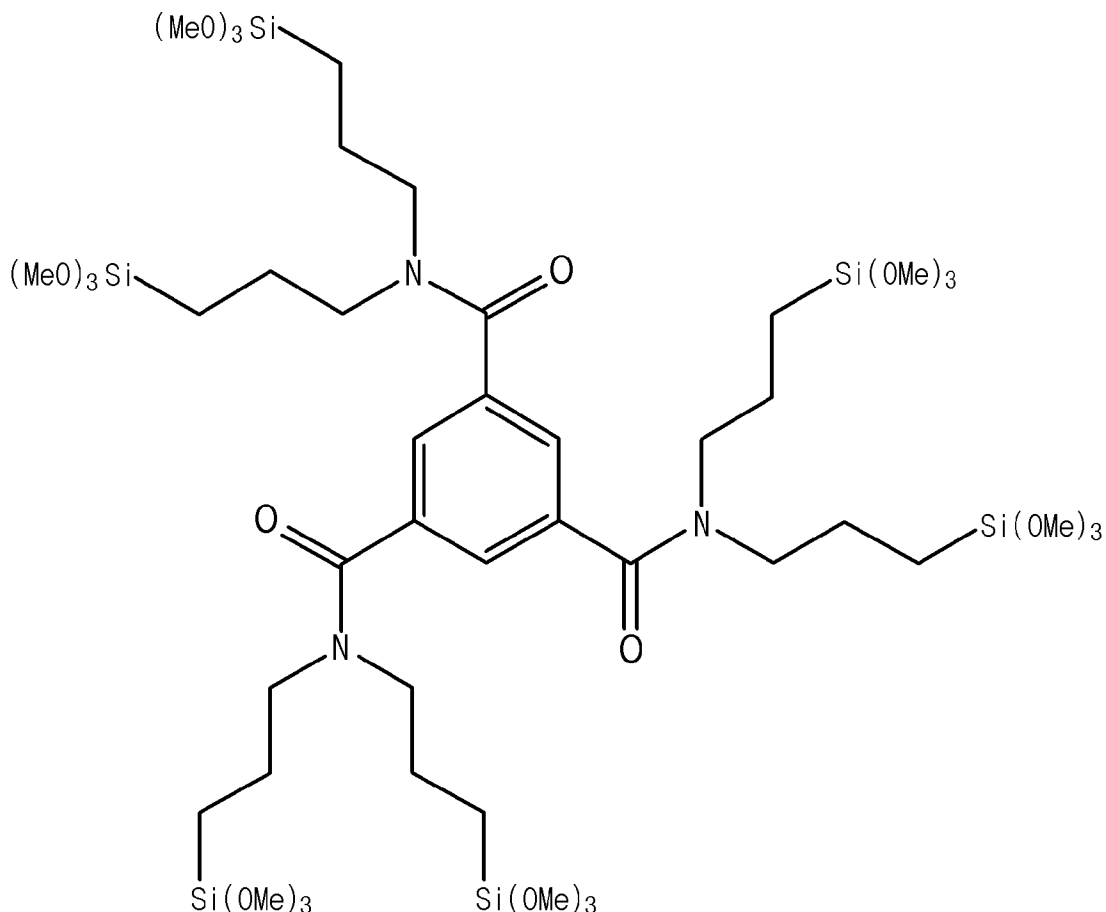
[200]

[201] 실시예 3

[202] 디클로로메탄 90 ml에 벤젠-1,3,5-트리카보닐 트리클로라이드 8 g(30.1 mmol), 비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민 30.88 g과 트리에틸아민 25.2 ml를 넣고 상온에서 18시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후 용매를 감압증류로 제거하고 헥산 50 ml를 투입하고 15분간 교반시키고 고체부산물을 셀라이트 필터로 제거하고 용액 및 불순물은 감압증류하여 제거하여 연한 노랑색의 오일인 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 제조하였다. 제조된 화합물은 ^1H NMR 분석을 통해서 합성된 것을 확인하였다.

[203] [화학식 1-1]

[204]



[205] 상기 화학식 1-1에서 Me는 메틸기이다.

[206] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.10 (dd, $J=35.0, 7.3$ Hz, 3H), 3.46 (d, $J=33.8$ Hz, 54H), 3.39 - 3.00 (m, 12H), 1.58 (d, $J=77.4$ Hz, 12H), 0.69 - 0.17 (m, 12H).

[207]

[208] 실시예 4

[209] 10 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 64.5 g, 1,3-부타디엔 235.5 g, n-헥산 2,000 g, 극성첨가제로 DTP(2,2-디(2-(테트라히드로푸릴)프로판)) 0.42 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 60°C 로 조절하고 60°C 에 도달했을 때 n-부틸리튬 0.26 g을 반응기에 투입하여 반응시켰다. 40분 경과 후, 실시예 1에서 제조된 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 0.29 g을 투입하고 40분 동안 반응시킨 후 반응을 정지하고 산화방지제를 투입하여 중합물을 얻고 이를 건조하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[210]

[211] 실시예 5

[212] 상기 실시예 4에서 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 대신에 실시예 2에서 제조된 화학식 1-2로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[213]

[214] 실시예 6

[215] 상기 실시예 4에서 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 대신에 실시예 3에서 제조된 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[216]

[217] 비교예

[218] 상기 실시예 4에서 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 대신에 3-(트리메톡시실릴)프로필아민 0.08 g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[219]

[220] 실험예 1. 중합체의 특성 평가

[221] 상기 실시예 4 내지 6에서 제조된 각 변성 스티렌-부타디엔 공중합체에 대하여 각각 중량평균분자량(M_w , $\times 10^3$ g/mol), 최대피크 분자량(M_p , $\times 10^3$ g/mol) 및 커플링 수를 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[222] 1) 중량평균분자량(M_w , $\times 10^3$ g/mol), 최대피크 분자량(M_p , $\times 10^3$ g/mol)

[223] 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography) (PL GPC220, Agilent Technologies)로 하기의 조건에서 중량평균 분자량(M_w) 및 최대피크 분자량(M_p)을 각각 측정하였다. 한편, 실시예 4 내지 6의 경우 활성 중합체 일부를 채취하여 변성 전 최대피크 분자량도 측정하였다.

[224] - 컬럼: PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용

[225] - 용매: 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물 혼합 사용

[226] - 유속: 1 mL/min

[227] - 시료농도: 1~2 mg/mL (THF에 희석)

[228] - 주입량: 100 μ L

[229] - 컬럼온도: 40°C

[230] - Detector: Refractive index

[231] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[232]

[233] 2) 커플링 수(C.N.)

[234] 커플링 수는 상기 1)에서 측정한 변성 전 최대피크 분자량과 최종적으로 변성된 중합체의 최대피크 분자량으로부터 하기 수학식 1로 계산하였다.

[235] [수학식 1]

[236] 커플링 수 = M_{p2}/M_{p1}

[237] 상기 수학식 1에서 M_{p1} 은 변성 전 활성 중합체의 최대피크 분자량이고, M_{p2} 는 변성된 최종 중합체의 최대피크 분자량이다.

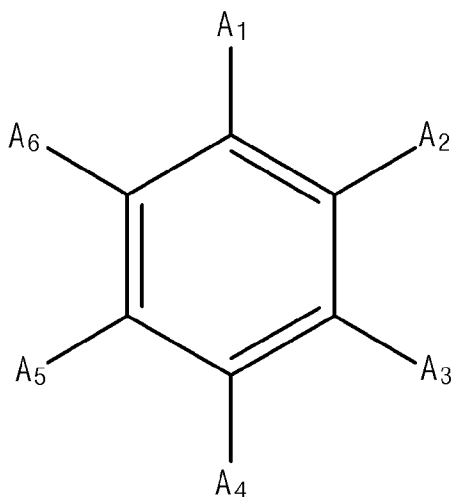
[238] [표1]

구분		실시에			비교예
		4	5	6	
GPC	$M_w (\times 10^3 \text{g/mol})$	1179	961	1280	498
	$M_{p1} (\times 10^3 \text{g/mol})$	320	299	370	208
	$M_{p2} (\times 10^3 \text{g/mol})$	1402	1320	1537	478
	커플링 수	4.38	4.41	4.15	2.30

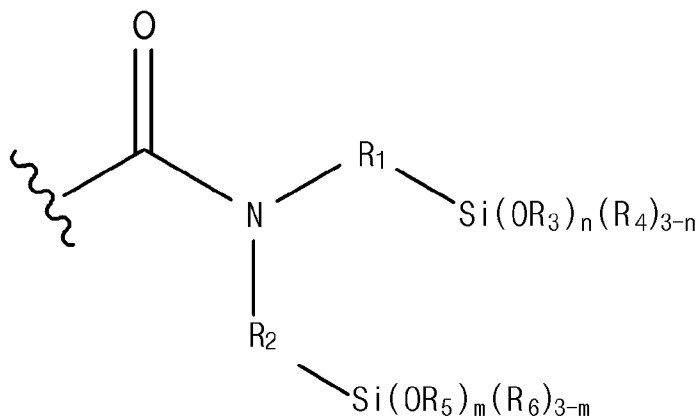
[239] 상기 표 1에 나타나 바와 같이, 실시예 4 내지 6은 비교예 대비 중량평균 분자량이 크게 증가하고 커플링 수가 크게 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해서, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 중합체를 변성시키기 위한 변성제로 적용되어 다수의 커플링 사이트를 제공하여 상기 중합체를 구성하는 사슬간 커플링율을 증가시키면서 동시에 사슬에 도입되어 사슬구조를 변성시킴으로써 상기 중합체를 고변성시키는 것을 확인하였다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,
A₁ 내지 A₆은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A₁ 내지 A₆ 중 적어도 2 이상은 화학식 1a로 표시되는 치환기이며,
[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,
R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
R₃ 내지 R₆는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,
n 및 m은 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1에서, A₁ 내지 A₆은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A₁ 내지 A₆ 중 2 내지 4는 화학식 1a로 표시되는 치환기인 화합물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

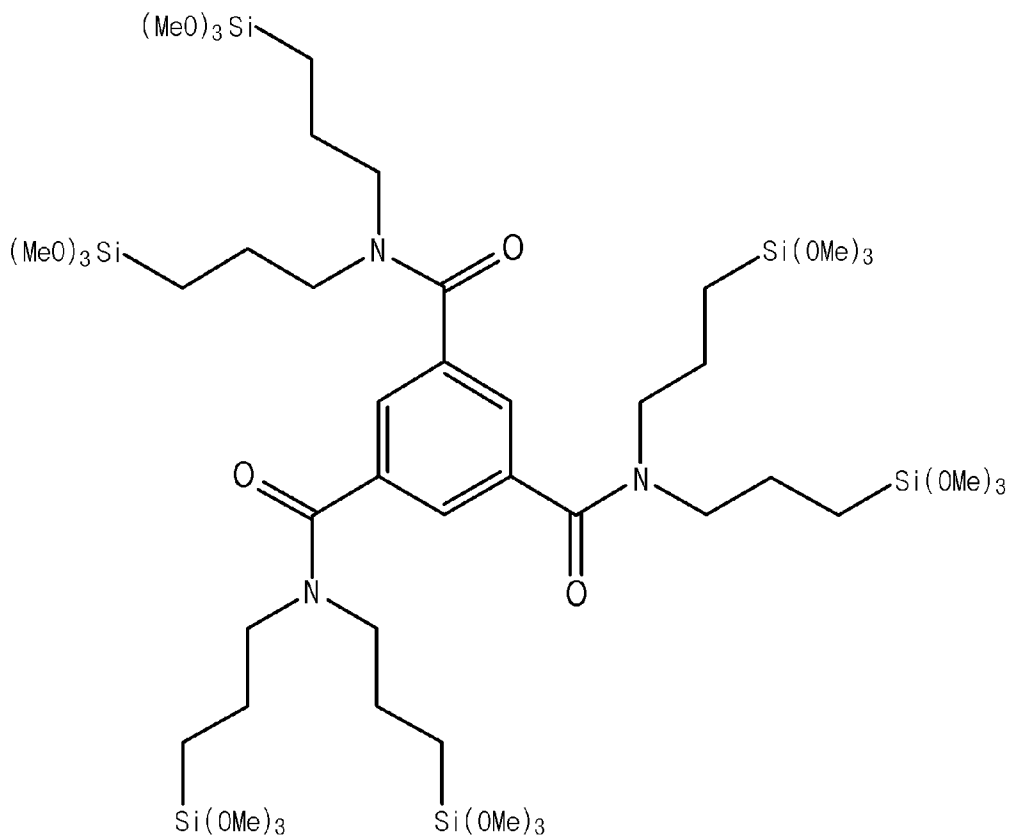
상기 화학식 1a에서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 화합물.

[청구항 4]

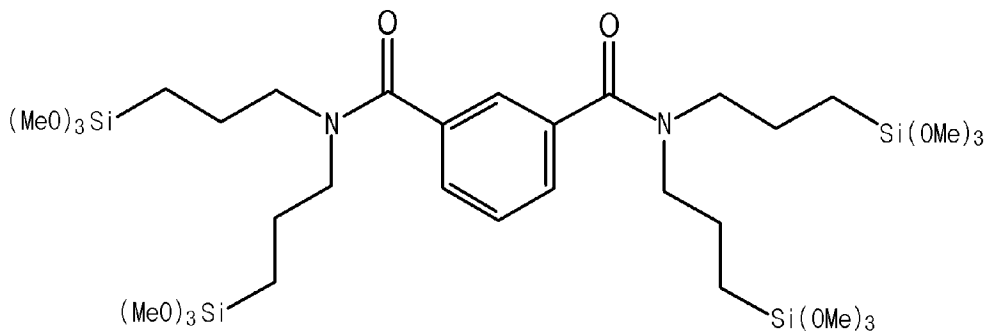
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 어느 하나인 것인 화합물:

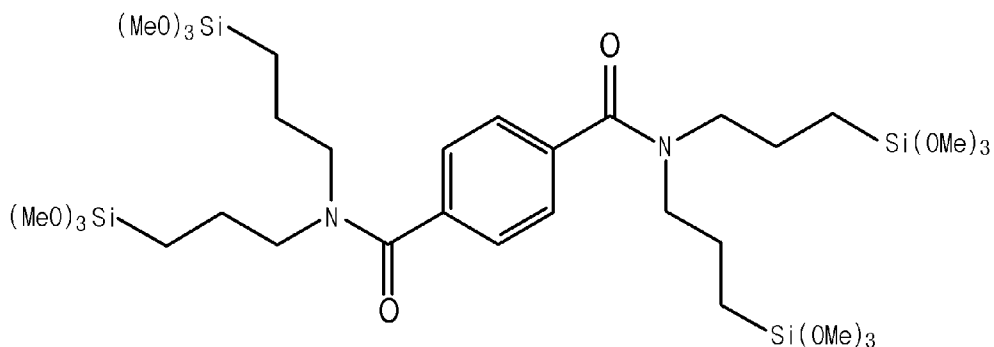
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3에서, Me는 메틸기이다.

[청구항 5]

제1항에 있어서,
고무를 개질시키는 변성제인 화합물.

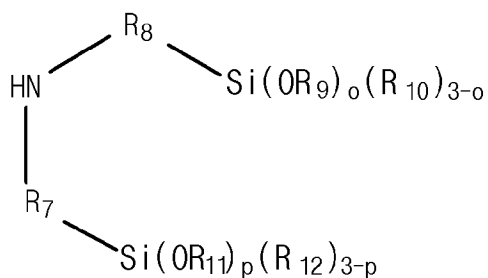
[청구항 6]

제1항에 있어서,
공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체를 개질시키는 변성제인 화합물.

[청구항 7]

하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

[화학식 2]



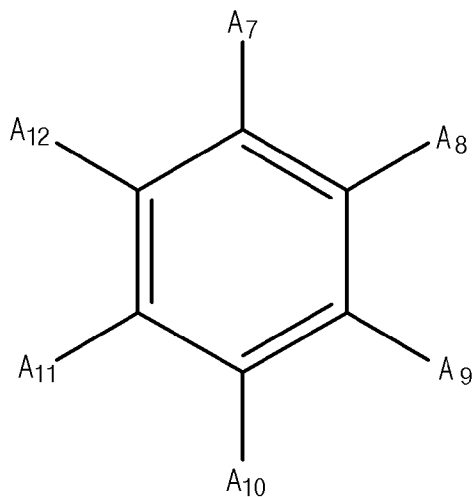
상기 화학식 2에서,

R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

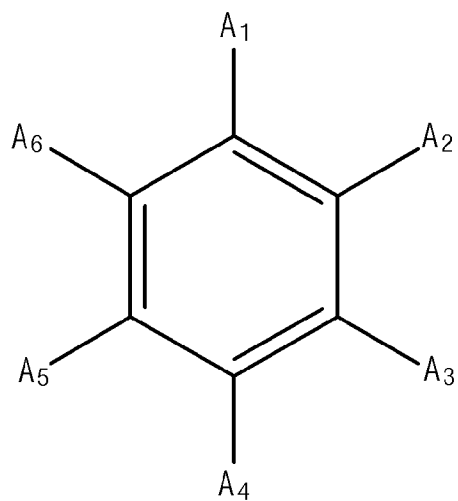
R_9 내지 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,

o 및 p 는 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이고,

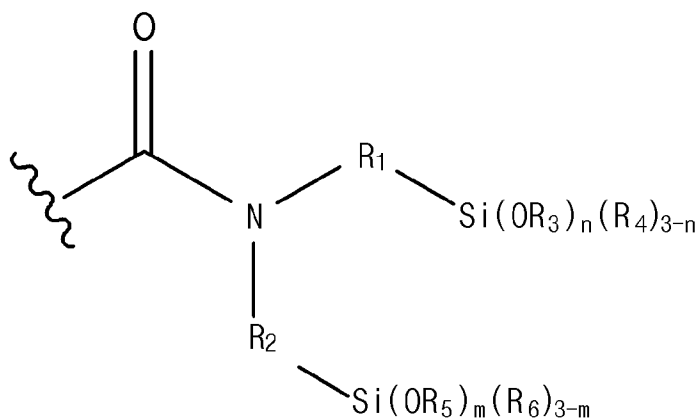
[화학식 3]



상기 화학식 3에서,
 A₇ 내지 A₁₂는 서로 독립적으로 수소원자 또는 -C(=O)-X이고, 단 A₇ 내지 A₁₂ 중 적어도 2 이상은 -C(=O)-X이고, 상기 X는 할로젠 원소이고,
 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,
 A₁ 내지 A₆은 서로 독립적으로 수소원자 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 치환기이고, 단 A₁ 내지 A₆ 중 적어도 2 이상은 화학식 1a로 표시되는 치환기이며,
 [화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

R_3 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며,

n 및 m 은 각각 1 내지 3에서 선택된 정수이다.

[청구항 8]

제7항에 있어서,

상기 화학식 2에서, R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9 내지 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 화합물의 제조방법.

[청구항 9]

제7항에 있어서,

상기 화학식 3에서, A_7 내지 A_{12} 는 서로 독립적으로 수소원자 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ 이고, 단 A_7 내지 A_{12} 중 2 내지 4는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ 이며, X 는 Cl 인 화합물의 제조방법.

[청구항 10]

제7항에 있어서,

상기 반응은 염기 조건 하, 반응용매 중에서 실시하는 것인 화합물의 제조방법.

[청구항 11]

제7항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 화학식 3으로 표시되는 화합물은 2:1 내지 4:1의 몰비로 반응시키는 것인 화합물의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/016483

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F 7/18(2006.01)i; C08C 19/25(2006.01)i; C08C 19/22(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) C07F 7/18(2006.01); B05D 7/24(2006.01); B32B 15/085(2006.01); C07D 303/12(2006.01); C08F 236/10(2006.01); C08F 36/04(2006.01); C08K 3/04(2006.01); C09D 5/00(2006.01) 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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 공액디엔계 단량체(conjugated diene based monomer), 중합체(polymer), 고무 변성제(rubber denaturant)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FRANVILLE, A.-C. et al. Luminescence behavior of sol-gel-derived hybrid materials resulting from covalent grafting of a chromophore unit to different organically modified alkoxysilanes. Chemistry of Materials. 2000, vol. 12, pp. 428-435. See formulas 1 and 2.	1-11
A	KR 10-2021-0109273 A (LG CHEM, LTD.) 06 September 2021 (2021-09-06) See claims 1, 4, 9 and 13.	1-11
A	KR 10-2023-0147611 A (JSR CORPORATION et al.) 23 October 2023 (2023-10-23) See claims 1 and 3; and paragraphs [0116]-[0119].	1-11
A	KR 10-1865796 B1 (LG CHEM, LTD.) 11 June 2018 (2018-06-11) See paragraphs [0041]-[0051], [0068]-[0073], [0078] and [0079].	1-11
A	US 2009-0104464 A1 (GALBO, J. P. et al.) 23 April 2009 (2009-04-23) See paragraph [0228]; and example 19.	1-11
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 20 January 2025		Date of mailing of the international search report 20 January 2025
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/016483

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0109273	A	06 September 2021	None			
KR	10-2023-0147611	A	23 October 2023	CN	117203301	A	08 December 2023
				JP	2022-048068	A	25 March 2022
				TW	202244301	A	16 November 2022
				WO	2022-181380	A1	01 September 2022
KR	10-1865796	B1	11 June 2018	BR	112019008513	A2	09 July 2019
				BR	112019008513	B1	21 March 2023
				CN	109923136	A	21 June 2019
				CN	109923136	B	28 December 2021
				EP	3508508	A1	10 July 2019
				EP	3508508	B1	29 July 2020
				JP	2020-504210	A	06 February 2020
				JP	7225100	B2	20 February 2023
				RU	2019112745	A	05 February 2021
				US	11001646	B2	11 May 2021
				US	11254755	B2	22 February 2022
				US	2019-0233547	A1	01 August 2019
				WO	2018-128288	A1	12 July 2018
US	2009-0104464	A1	23 April 2009	US	8367743	B2	05 February 2013
				WO	2009-050116	A2	23 April 2009
				WO	2009-050116	A3	02 July 2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 7/18(2006.01)i; C08C 19/25(2006.01)i; C08C 19/22(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 7/18(2006.01); B05D 7/24(2006.01); B32B 15/085(2006.01); C07D 303/12(2006.01); C08F 236/10(2006.01); C08F 36/04(2006.01); C08K 3/04(2006.01); C09D 5/00(2006.01) 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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 공액디엔계 단량체(conjugated diene based monomer), 중합체(polymer), 고무 변성제(rubber denaturant)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	FRANVILLE, A.-C. 등, "Luminescence behavior of sol-gel-derived hybrid materials resulting from covalent grafting of a chromophore unit to different organically modified alkoxysilanes", Chemistry of materials, 2000, 제12권, 페이지 428-435 도식 1, 2	1-11
A	KR 10-2021-0109273 A (주식회사 엔지화학) 2021.09.06 청구항 1, 4, 9, 13	1-11
A	KR 10-2023-0147611 A (제이에스알 가부시끼가이샤 등) 2023.10.23 청구항 1, 3; 단락 [0116]-[0119]	1-11
A	KR 10-1865796 B1 (주식회사 엔지화학) 2018.06.11 단락 [0041]-[0051], [0068]-[0073], [0078], [0079]	1-11
A	US 2009-0104464 A1 (GALBO, J. P. 등) 2009.04.23 단락 [0228]; 실시예 19	1-11
☐ 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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 2025년01월20일(20.01.2025)		국제조사보고서 발송일 2025년01월20일(20.01.2025)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0109273 A	2021/09/06	없음	
KR 10-2023-0147611 A	2023/10/23	CN 117203301 A	2023/12/08
		JP 2022-048068 A	2022/03/25
		TW 202244301 A	2022/11/16
		WO 2022-181380 A1	2022/09/01
KR 10-1865796 B1	2018/06/11	BR 112019008513 A2	2019/07/09
		BR 112019008513 B1	2023/03/21
		CN 109923136 A	2019/06/21
		CN 109923136 B	2021/12/28
		EP 3508508 A1	2019/07/10
		EP 3508508 B1	2020/07/29
		JP 2020-504210 A	2020/02/06
		JP 7225100 B2	2023/02/20
		RU 2019112745 A	2021/02/05
		US 11001646 B2	2021/05/11
		US 11254755 B2	2022/02/22
		US 2019-0233547 A1	2019/08/01
		WO 2018-128288 A1	2018/07/12
US 2009-0104464 A1	2009/04/23	US 8367743 B2	2013/02/05
		WO 2009-050116 A2	2009/04/23
		WO 2009-050116 A3	2009/07/02