

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 6월 25일 (25.06.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/130740 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 36/04 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08L 47/00 (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/5333 (2006.01)

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

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/018258

공개:

(22) 국제출원일: 2019년 12월 20일 (20.12.2019)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0167687 2018년 12월 21일 (21.12.2018)KR

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

(72) 발명자: 오경환 (OH, Kyoung Hwan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 배효진 (BAE, Hyo Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박현웅 (PARK, Hyun Woong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안정현 (AHN, Jeong Heon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박재형 (PARK, Jae Hyeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER AND RUBBER COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a modified conjugated diene-based polymer having high linearity and improved mixing properties. The modified conjugated diene-based polymer according to the present invention contains a specific range of phosphorus, sulfur, and chlorine content, so that the degree of branching is controlled. As such, the polymer can be applied to a rubber composition, thereby showing excellent tensile strength and viscoelasticity, and significantly improving workability.

(57) 요약서: 본 발명은 높은 선형성을 갖는, 배합 물성이 개선된 변성 공액디엔계 중합체에 관한 것이다. 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 특정 범위 함량의 인, 황, 염소를 함유함으로써 분지도가 조절되며, 이에 고무 조성물에 적용되어 우수한 인장강도 및 점탄성을 나타내면서 가공성이 크게 개선될 수 있다.



WO 2020/130740 A1

명세서

발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물

기술분야

[1] 관련 출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2018년 12월 21일자 한국 특허 출원 10-2018-0167687호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 높은 가공성을 가지면서 배합물성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 최근 에너지 절약 및 환경 문제에 대한 관심이 높아짐에 따라 자동차의 저연비화가 요구되고 있다. 이를 실현하기 위한 방법 중의 하나로서, 타이어 형성용 고무 조성물 내 실리카 또는 카본블랙 등의 무기 충전제를 사용하여 타이어의 발열성을 낮추는 방법이 제안되었으나, 고무 조성물 내 상기 무기 충전제의 분산이 용이하지 않아 오히려 내마모성, 내크랙성 또는 가공성 등을 비롯한 고무 조성물의 물성이 전체적으로 저하되는 문제가 있었다.

[8] 이와 같은 문제를 해결하기 위해, 고무 조성물 내 실리카 또는 카본블랙 등의 무기 충전제의 분산성을 높이기 위한 방법으로 유기 리튬을 이용한 음이온 중합으로 얻어지는 공액디엔계 중합체의 중합활성 부위를 무기 충전제와 상호작용 가능한 관능기로 변성하는 방법이 개발되었다. 구체적으로는 공액디엔계 중합체의 중합활성 말단을 주석계 화합물로 변성하거나, 아미노기를 도입하는 방법 또는 알콕시실란 유도체로 변성하는 방법 등이 제안되었다.

[9] 그러나, 전술한 방법으로 변성된 공액디엔계 중합체를 이용하여 고무 조성물의 제조 시, 저발열성은 확보할 수 있지만 내마모성, 가공성 등의 고무 조성물에 대한 물성 개선 효과는 충분하지 않았다.

[10] 또 다른 방법으로, 란탄 계열 희토류 원소 화합물을 포함하는 촉매를 이용한 배위 중합에 의해 얻어지는 리빙 중합체에 있어서, 리빙 활성 말단을 특정의 커플링제나 변성제에 의해 변성하여 가공성, 물성을 개선하는 방법이 개발되었다.

[11] 일례로 미국특허 제 5,557,784호에 개시된 방법으로, 해당 문헌에서는 네오디뮴 카르복실기염 화합물, 알킬알루미늄 화합물, 할로젠을 함유하는 화합물의

조합으로 이루어진 촉매를 이용하여 비극성 용매 하에서 1,4-시스 폴리부타디엔을 제조한 후 반응정지제와 산화방지제로 반응을 정지시킨 다음 염화황을 첨가하여 분지구조를 도입하는 방법을 개시하고 있다.

[12] 이와 같이 변성제로 염화황을 첨가하는 경우 분지 구조를 도입할 수 있어 중합체의 선형성을 감소시키고 무니점도를 증가시키는 것이 가능하였다.

[13] 그러나, 종래의 기술과 같이 염화황 등을 변성제로 적용하여 중합체의 분지도를 조절하는 경우, 란탄 계열 희토류 원소 화합물을 포함하는 촉매 시스템 내 알루미늄 성분 등에 의해 변성제의 반응속도가 빨리지는 등, 촉매 시스템에 의해 변성 반응 속도가 영향을 받을 수 있어 전체적인 변성 반응 속도를 조절하기 어렵고, 이에 따라 최종 제조되는 변성 공액디엔계 중합체의 분지도, 무니점도 상승률 등의 조절이 어려워 안정적인 변성 공정을 수행할 수 없는 문제가 있다. 즉, 염화황만 첨가하는 경우, 염화황의 첨가로 인한 중합체 분지도 도입 정도의 조절이 어려워 무니점도가 급격히 상승하거나, 배합 시 가공성이 크게 떨어지거나 또는, 인장 특성 및 점탄성 특성 등의 물성 저하가 발생할 수 있다.

[14] 따라서, 제조된 변성 공액디엔계 중합체의 물성과 배합물성을 우수한 수준으로 확보함과 동시에 가공성을 개선시킨 변성 공액디엔계 중합체에 대한 연구가 필요하다.

[15]

[16] [선행기술문헌]

[17] [특허문헌]

[18] (특허문헌 1) 미국특허 제 5,557,784호

[19]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[20] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 높은 가공성을 가지면서 배합물성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[21] 아울러, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[22]

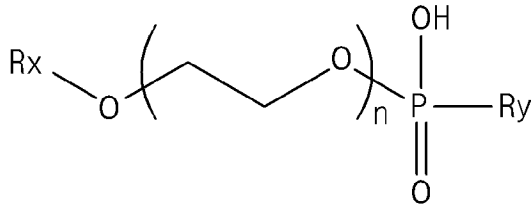
과제 해결 수단

[23] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 변성 공액디엔계 중합체 중량 기준으로, 240 내지 470 ppm의 인(P); 490 내지 900 ppm의 황(S); 및 450 내지 1100 ppm의 염소(Cl)를 함유하는 것인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[24] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 유래되는 인을 함유하는 것인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[25] [화학식 1]

[26]



[27] 상기 화학식 1에서,

[28] Rx는 탄소수 1 내지 30의 지방족 탄화수소기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기일 수 있으며,

[29] Ry는 하이드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 30의 지방족 탄화수소기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기일 수 있으며,

[30] n은 1 내지 20의 정수일 수 있다.

[31] 아울러, 본 발명은 변성 전 중합체의 무니점도 대비 변성 후 중합체의 무니점도 증가율(%)이 50 내지 200 %이며, 무니점도 증가율은 하기 수학적 식 1로 산출되는 것인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[32] [수학적 식 1]

[33] 무니점도 증가율(%) = $\frac{(\text{변성 후 중합체의 } 100^{\circ}\text{C에서의 무니점도} - \text{변성 전 중합체의 } 100^{\circ}\text{C에서의 무니점도})}{(\text{변성 전 중합체의 } 100^{\circ}\text{C에서의 무니점도})} \times 100$

[34] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[35]

발명의 효과

[36] 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 인 함량, 황 함량 및 염소 함량이 특정 범위로 포함되어 분지도를 조절함으로써 변성 전, 후 무니점도 증가율을 조절할 수 있으며, 이에 우수한 수준의 인장특성 및 점탄성 특성과 같은 배합물성을 확보하면서도 가공성이 크게 개선될 수 있다.

[37]

발명의 실시를 위한 형태

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

[39] 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.

[40]

[41] [용어]

- [42] 본 명세서에서 사용되는 용어 "예비중합(preforming)"이란, 공액디엔 중합용 촉매 조성물 내에서의 전(pre) 중합을 의미한다. 구체적으로는 희토류 금속 화합물, 알루미늄 화합물을 포함하는 알킬화제, 및 할로젠 화합물을 포함하는 공액디엔 중합용 촉매 조성물이 상기 알루미늄 화합물로서 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드(이하, DIBAH(diisobutyl aluminum hydride)라 칭함)과 같은 알루미늄 하이드라이드계 화합물을 포함하는 경우, 다양한 촉매 활성종의 생성 가능성을 줄이기 위해, 부타디엔 등의 단량체를 소량으로 함께 포함한다. 이에 따라, 공액디엔계 중합체 제조를 위한 중합 반응에 앞서, 상기 공액디엔계 중합체 제조용 촉매 조성물 내에서 부타디엔의 전(pre) 중합이 이루어지게 되는데, 이를 예비 중합이라 한다.
- [43] 또한 본 명세서에서 사용되는 용어 "예비혼합(premixing)"이란, 촉매 조성물 내에서 중합이 이루어지지 않고 각 구성성분들이 균일하게 혼합된 상태를 의미한다.
- [44] 또한, 본 명세서에 사용되는 용어 "촉매 조성물"은 구성성분들의 단순 혼합물, 물리적 또는 화학적 인력에 의해 야기되는 다양한 복합체 또는 구성성분들의 화학 반응물을 포함하는 것이다.
- [45] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어 "지방족 탄화수소기(Aliphatic hydrocarbonyl group)"는 벤젠고리를 포함하는 방향족 탄화수소를 제외한 탄화수소를 포함하는 치화기를 나타내는 것으로, 포화 탄화수소기 및 불포화 탄화수소기를 포함하며 선형 탄화수소기 및 고리형 탄화수소기를 포함한다.
- [46] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬기(alkyl group)"는 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있으며, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기 및 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터셔리 부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기를 모두 포함할 수 있다.
- [47] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬아릴기(alkylaryl group)"는 1가의 방향족 탄화수소 중 알킬기가 치환된 방향족 탄화수소 치환기를 의미할 수 있다.
- [48] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어 "아릴알킬기(arylalkyl group)"는 전술한 알킬기에 방향족 탄화수소기인 아릴기가 치환된 치환기를 의미할 수 있다.
- [49]
- [50] [측정방법]
- [51] 본 발명에서 "-S/R(Stress/Relaxation) 값"은 동일 양의 변성(strain)에 대한 반응으로 나타나는 스트레스(stress)의 변화를 나타내는 것으로, MV2000E(Monsanto社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor로, 중합체를 실온(23±5°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워놓고 플래턴(platen)을 작동시켜 토크를 인가하면서 무니점도를 측정하고, 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절댓값으로 나타낸 것이다.
- [52] 본 발명에서 "무니점도(mooney viscosity, MV)"는 중합체의 가공성을 판단하는

일 척도로서 무니점도가 적정선으로 낮으면 흐름성이 좋아 가공성이 우수한 것으로 판단될 수 있고, 단위는 MU(Mooney Unit)으로 표시되고 100°C에서 ML(1+4) 값을 구한 것이며, 여기에서 M은 Mooney, L은 플레이트 크기, 1은 preheating 시간인 1분을, 4는 rotor 작동 후 4분 후의 값을 읽었음을 나타내는 것이다.

[53] 구체적으로, 상기 무니점도는 MV2000E(Monsanto社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor로, 중합체를 실온(23±5°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워놓고 플래턴(platen)을 작동시켜 토크를 인가하면서 측정하였다.

[54] 본 발명에서 "분자량 분포(PDI; MWD, Mw/Mn)"는 중합체의 분자량 분포의 정도를 나타내는 것으로, 중합체의 중량평균 분자량(Mw) 대 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)로부터 계산한 것이다. 상기 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 중합체를 40°C 조건 하에서 테트라히드로퓨란(THF)에 30분간 녹인 후 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였으며, 이때, 칼럼은 폴리머 라보레토리즈사(Polymer Laboratories)의 상품명 PLgel Olexis 칼럼 두 자루와 PLgel mixed-C 칼럼 한 자루를 조합 사용하였고, 새로 교체한 칼럼은 모두 혼합상(mixed bed) 타입의 칼럼을 사용하였으며, 겔 투과 크로마토그래피 표준 물질(GPC Standard material)로서는 폴리스티렌(Polystyrene)을 사용하였다.

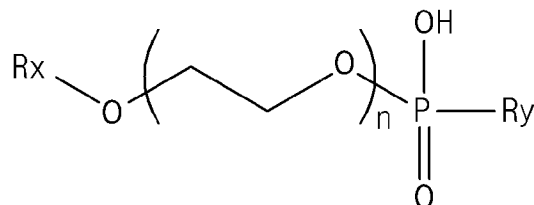
[55]

[56] 본 발명은 변성 공액디엔계 중합체 중량 기준으로, 240 내지 470 ppm의 인(P); 490 내지 900 ppm의 황(S); 및 450 내지 1100 ppm의 염소(Cl)를 함유하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[57] 상기 변성 공액디엔계 중합체 내 함유된 인은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 유래되는 것일 수 있으며, 화학식 1로 표시되는 화합물은 변성 공액디엔계 중합체 제조 시 변성 단계에서 변성제와 함께 첨가되는 첨가제 및/또는 중합 반응 정지를 위한 중합 정지제에 포함된 화합물인 것일 수 있다.

[58] [화학식 1]

[59]



[60] 상기 화학식 1에서,

[61] Rx는 탄소수 1 내지 30의 지방족 탄화수소기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기일 수 있으며,

[62] Ry는 하이드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 30의 지방족 탄화수소기, 탄소수 7

- 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기일 수 있으며,
 [63] n은 1 내지 20의 정수일 수 있다.
- [64]
- [65] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, Rx는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기일 수 있고, 보다 구체적으로 탄소수 5 내지 15의 알킬기 또는 탄소수 10 내지 20의 알킬아릴기일 수 있고, 보다 더 구체적으로 탄소수 8 내지 12의 알킬기 또는 노닐페닐기일 수 있다. 또한 상기 Ry는 하이드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기일 수 있으며, 보다 구체적으로 하이드록시기(-OH), 탄소수 5 내지 15의 알킬기 또는 탄소수 10 내지 20의 알킬아릴기일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 하이드록시기(-OH), 탄소수 8 내지 12의 알킬기 또는 노닐페닐기일 수 있다. 또한, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 1 내지 5의 정수, 1 내지 3의 정수, 또는 1 내지 2의 정수일 수 있다.
- [66] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 폴리옥시에틸렌 인산에스터계 화합물 일 수 있으며, 일례로 폴리옥시에틸렌 알킬(아릴) 인산에스터계 화합물일 수 있다.
- [67] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체 내 함유된 인은 하기 화학식 1을 만족하는 서로 다른 화합물 2종 이상으로부터 유래된 것일 수 있다.
- [68]
- [69] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체 내 함유된 염소 및 황은 제조 시 변성 단계에서의 변성제로부터 유래된 것일 수 있고, 일례로 상기 변성제는 염화황일 수 있다.
- [70]
- [71] 보다 구체적으로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 중합체의 중량 기준으로 250 내지 400 ppm의 인(P), 550 내지 850 ppm의 황(S); 및 650 내지 1000ppm의 염소(Cl)를 함유하는 것일 수 있고, 보다 더 구체적으로 250 내지 350 ppm의 인(P), 600 내지 850 ppm의 황(S); 및 700 내지 950 ppm의 염소(Cl)를 함유하는 것일 수 있다.
- [72] 상기의 인, 염소 및 황의 함량을 통하여 변성제 및 변성 시 첨가된 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제의 첨가량을 예측할 수 있으므로 이로부터 중합체의 분지도를 예측할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 전술한 특정 범위의 함량으로 함유됨으로써 중합체의 분지도가 조절되어 고무 조성물 배합 시 인장특성 및 점탄성 특성과 같은 배합물성이 저하되지 않고 우수한 수준을 확보함과 동시에 높은 가공성을 나타낼 수 있다.
- [73]
- [74] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 중량 평균

분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)과의 비(M_w/M_n)인 분자량 분포(PDI; Polydispersity)가 3.0 이하의 좁은 분자량 분포를 갖는 것일 수 있다. 공액디엔계 중합체의 PDI가 3.0를 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 공액디엔계 중합체의 분자량 분포는 2.0 내지 3.0일 수 있다.

[75] 여기서, 상기 분자량 분포는 앞서 언급한 바와 같이 중량평균 분자량(M_w) 대 수평균 분자량(M_n)의 비(M_w/M_n)로부터 계산될 수 있고, 이때 상기 수평균 분자량(M_n)은 n 개의 중합체 분자의 분자량을 측정하고 이들 분자량의 총합을 구하여 n 으로 나누어 계산한 개별 중합체 분자량의 공통 평균(common average)이며, 상기 중량평균 분자량(M_w)은 고분자 조성물의 분자량 분포를 나타낸다.

[76]

[77] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는, 상기한 분자량 분포 조건을 충족하는 동시에, 중량 평균 분자량(M_w)이 300,000g/mol 내지 1,200,000g/mol이고, 구체적으로는 400,000g/mol 내지 1,000,000g/mol일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는, 수 평균 분자량(M_n)이 100,000g/mol 내지 700,000g/mol이고, 구체적으로는 120,000g/mol 내지 500,000g/mol일 수 있다. 이 범위 내에서 고무 조성물에 적용 시 인장특성이 뛰어나고, 가공성이 우수하여 고무 조성물의 작업성 개선으로 인해 혼반죽이 용이해, 고무 조성물의 기계적 물성 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[78] 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 공액디엔계 중합체는, 상기한 분자량 분포와 함께 중량평균 분자량 및 수평균 분자량 조건을 동시에 충족하는 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 공액디엔계 중합체는 중량 평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)과의 비(M_w/M_n)가 3.0 이하이고, 중량 평균 분자량(M_w)이 300,000g/mol 내지 1,200,000g/mol이고, 수평균 분자량(M_n)이 100,000g/mol 내지 700,000g/mol, 보다 구체적으로는 중량 평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)과의 비(M_w/M_n)가 2.0 내지 3.0이고, 중량 평균 분자량(M_w)이 400,000g/mol 내지 1,000,000g/mol이고, 수평균 분자량(M_n)이 120,000g/mol 내지 500,000g/mol일 수 있다. 이와 같이, 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 상기한 분자량 분포와 함께 중량평균 분자량(M_w) 및 수평균 분자량(M_n) 조건을 동시에 충족하는 경우, 고무 조성물에 적용 시 고무 조성물에 대한 인장특성, 점탄성 및 가공성이 우수하고, 이들 간의 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[79]

[80] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 변성 전 중합체의 100 °C에서의

무니점도(mooney viscosity, MV)가 10 내지 90, 구체적으로는 10 내지 50, 보다 구체적으로는 10 내지 30일 수 있다. 또한, 변성 후 중합체의 100 °C에서의 무니점도(mooney viscosity, MV)가 20 내지 120, 구체적으로 30 내지 110, 보다 구체적으로 40 내지 80 일 수 있다.

[81] 본 발명에 있어서, 상기 무니점도는 무니점도계, 예를 들어, Monsanto사 MV2000E로 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02rpm, Large Rotor를 사용하여 측정할 수 있다. 이때 사용된 시료는 실온(23±5°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플레턴(Platen)을 작동시켜 측정할 수 있다.

[82] 상기와 같이 변성 공정을 거쳐 무니점도가 증가하는 것으로부터 변성 공액디엔계 중합체 내 분지 구조가 도입된 것을 확인할 수 있다. 이 때, 변성 후 중합체의 무니점도가 상기한 범위를 충족할 때 가공성이 더욱 개선되는 효과가 발현될 수 있다.

[83] 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 변성 전 중합체의 무니점도 대비 변성 후 중합체의 무니점도 증가율(%)은 50 내지 200 %, 인장특성 및 점탄성 특성의 저하를 방지하면서도 가공성을 크게 개선하는 측면에서 바람직하게는 70 내지 150%, 보다 바람직하게는 90 내지 130 %일 수 있다. 여기에서 무니점도 증가율은 하기 수학적 식 1로 산출되는 것일 수 있다.

[84] [수학적 식 1]

[85] 무니점도 증가율(%) =
$$\frac{(\text{변성 후 중합체의 } 100^{\circ}\text{C에서의 무니점도} - \text{변성 전 중합체의 } 100^{\circ}\text{C에서의 무니점도})}{(\text{변성 전 중합체의 } 100^{\circ}\text{C에서의 무니점도})} \times 100$$

[86] 상기한 범위 내의 무니점도의 증가는 가공성이 개선되는 것을 나타내는 것일 수 있으며, 상기의 범위를 만족할 때 인장특성과 같은 기계적 물성 및 점탄성 특성을 우수한 수준으로 유지함과 동시에 가공성을 개선할 수 있다. 또한, 상기한 범위 내 무니점도의 증가는, 가공성을 개선시키는 것에 더욱 도움을 줄 수 있으며, 무니점도가 너무 높아져서 가공성을 오히려 악화시키는 문제를 방지할 수 있다.

[87]

[88] 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 변성 전 중합체의 무니점도 대비 변성 후 중합체의 무니점도 증가율(%)의 표준편차가 15 % 이하, 바람직하게는 표준편차가 12 % 이하, 보다 더 바람직하게는 10 % 이하일 수 있다. 이 때, 표준편차를 산출할 때 필요한 원자료는 동일한 조건에서 수 회 반복하여 제조된 변성 공액디엔계 중합체를 대상으로 한 것이다.

[89] 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체는 무니점도 증가율의 표준편차가 전술한 범위를 나타냄으로써 변성 전, 후 무니점도 상승이 안정적인 범위 내에서 이루어질 수 있어 동일한 변성 조건에서 균일한 물성 변화를 가질 수 있다. 이와 같이 변성 재현성이 용이한 변성 공액디엔계 중합체가 형성됨에 따라 변성

공액디엔계 중합체의 물성 제어가 용이한 이점이 있다.

[90]

[91] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 -S/R(Stress/Relaxation) 값이 1.00 이하, 0.90 이하, 0.80 이하 또는 0.75 이하일 수 있으며, 하한 값은 제한 없이 적용될 수 있으나 바람직하게는 0.10 이상, 0.40 이상, 0.50 이상 또는 0.60 이상일 수 있다. 상기 -S/R 값을 통하여 중합체의 선형성을 예측할 수 있다. 예컨대, 상기 -S/R 값이 낮을수록 중합체의 선형성이 낮음을 의미하고, 반대로 값이 높을수록 중합체의 선형성이 높음을 의미하는 것으로, 선형성이 너무 낮으면 고무 조성물에 적용시 배합물성이 저하되어 인장특성 및 점탄성 특성이 감소할 수 있고, 선형성이 너무 높으면 가공성이 저하될 수 있다. 따라서, 가공성 및 배합물성이 균형있게 우수한 수준을 가지기 위해서는 중합체의 선형성이 적정 수준을 유지할 필요가 있고, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 전술한 바와 같은 -S/R 값을 가짐으로써 높은 가공성을 나타내면서 동시에 인장특성 및 점탄성 특성과 같은 배합물성이 우수할 수 있다.

[92]

[93] 또한, 본 발명에서 변성 공액디엔계 중합체는 네오디뮴 촉매화 변성 공액디엔계 중합체일 수 있으며, 상기의 네오디뮴 촉매화 변성 공액디엔계 중합체는 네오디뮴 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용하여 제조한 변성 공액디엔계 중합체를 나타내는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 1,3-부타디엔 단량체 유래 반복단위를 포함하는 네오디뮴 촉매화 변성 부타디엔계 중합체일 수 있다.

[94]

또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 폴리부타디엔과 같은 부타디엔 단독 중합체일 수 있고, 또는 부타디엔-이소프렌 공중합체와 같은 부타디엔 공중합체일 수 있다.

[95]

구체적인 예로, 상기 공액디엔계 중합체는 1,3-부타디엔 단량체 유래 반복단위 80 내지 100 중량%, 및 선택적으로 1,3-부타디엔과 공중합 가능한 그 외의 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 20 중량% 이하를 포함할 수 있고, 상기 범위 내에서 중합체 내 1,4-시스 결합 함량이 저하되지 않는 효과가 있다. 이 때, 상기 1,3-부타디엔 단량체로는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 또는 2-에틸-1,3-부타디엔 등의 1,3-부타디엔 또는 그 유도체를 들 수 있고, 상기 1,3-부타디엔과 공중합 가능한 그 외의 공액디엔계 단량체로는 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 또는 2,4-헥사디엔 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 사용될 수 있다.

[96]

[97] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기의 변성 공액디엔계 중합체는 아래의 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다.

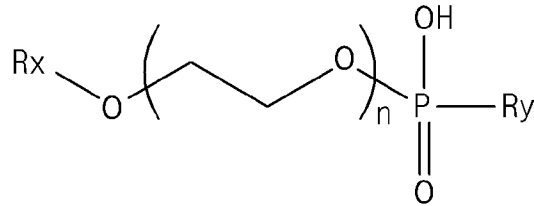
[98]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 희토류 금속 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계

단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제 및 염화황을 첨가하여 변성시키는 단계(단계 2);를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[99] [화학식 1]

[100]



[101] 상기 화학식 1에서,

[102] Rx는 탄소수 1 내지 30의 지방족 탄화수소기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기일 수 있으며,

[103] Ry는 하이드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 30의 지방족 탄화수소기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기일 수 있으며,

[104] n은 1 내지 20의 정수일 수 있다.

[105] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, Rx는 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기일 수 있고, 보다 구체적으로 탄소수 5 내지 15의 알킬기 또는 탄소수 10 내지 20의 알킬아릴기일 수 있고, 보다 더 구체적으로 탄소수 8 내지 12의 알킬기 또는 노닐페닐기일 수 있다. 또한 상기 Ry는 하이드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기일 수 있으며, 하이드록시기(-OH), 탄소수 5 내지 15의 알킬기 또는 탄소수 10 내지 20의 알킬아릴기일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 하이드록시기(-OH), 탄소수 8 내지 12의 알킬기 또는 노닐페닐기일 수 있다. 또한, 상기 n은 1 내지 10의 정수일 수 있으며, 보다 더 구체적으로 1 내지 5의 정수, 1 내지 3의 정수 또는 1 내지 2의 정수일 수 있다.

[106] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 폴리옥시에틸렌 인산에스터계 화합물일 수 있으며, 일례로 폴리옥시에틸렌 알킬(아릴) 인산에스터계 화합물일 수 있다.

[107] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제는, 상기 화학식 1을 만족하는 서로 다른 화합물이 2종 이상 포함된 혼합물일 수 있다.

[108] 일례로, 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제는, 화학식 1의 Rx가 노닐페닐기 또는 탄소수 8 내지 12의 알킬기이고, Ry가 하이드록시기, 노닐페닐기 또는 탄소수 8 내지 12의 알킬기이며, n이 1 내지 2의 정수인 서로 다른 화합물을 2종 이상 포함하는 혼합물일 수 있고, 이 때 첨가제 전체에 포함된 탄소수 8 내지 12의 알킬기 및 노닐페닐기의 몰비는 70:30 내지 90:10일 수 있다. 또한, 탄소수 8 내지 12의 알킬기는 보다 구체적으로 탄소수 12의 알킬기일 수

있다.

[109]

[110] 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체는 단계 2)에서 변성제로 염화황을 적용함으로써 전술한 범위의 염소 및 황 함량을 함유할 수 있으며, 변성제인 염화황 이외에 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제를 첨가함으로써 전술한 범위의 인 함량을 함유할 수 있다.

[111]

[112] 본 발명의 일 실시예에 따라, 변성 단계에서 변성제인 염화황 이외에 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제를 첨가함으로써 변성제의 변성 반응성을 조절할 수 있고, 이에 따라 급격한 변성으로 나타날 수 있는 겔화 현상을 방지할 수 있고, 변성 재현성을 크게 개선시킬 수 있다. 또한, 변성제 및 화학식 1의 화합물을 포함하는 첨가제의 첨가량 등의 변성 조건을 조절하여 중합체 내 분지 구조 도입 정도를 조절할 수 있으므로, 변성 공액디엔계 중합체의 물성, 특히 무니점도 상승율 및 베타 값의 하락으로 나타나는 분지도 변화율을 용이하게 제어할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 희토류 금속 촉매 시스템을 적용하면 촉매 조성물 내 알루미늄 화합물에 의해 변성제인 염화황의 반응 속도가 급격하게 증가하여 안정적인 반응성을 유지할 수 없는 문제가 있다. 안정적인 반응성을 유지하지 못하면, 반응 재현성을 확보할 수 없는 문제도 발생할 수 있지만 특히 변성제에 의한 분지 구조 도입 정도를 제어할 수 없어 중합체 내 분지도가 급격하게 높아지거나, 급격한 변성으로 인한 겔화 현상이 빈번하게 나타나는 문제가 발생할 수 있다. 이 때 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제를 변성제와 함께 첨가하면 화학식 1로 표시되는 화합물로 인해 촉매 조성물 내 알루미늄 화합물은 염을 형성하게 되고 이로써 반응 속도가 제어될 수 있으며 변성제 및 화학식 1의 화합물을 포함하는 첨가제의 첨가량 등의 조건을 조절하여 반응 속도의 제어 정도를 조절할 수 있으므로 변성 반응성을 용이하게 조절할 수 있고, 아울러 중합체 내 겔이 형성되는 것을 방지할 수 있다.

[113] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 1)은 희토류 금속 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계로, 여기에서 활성 중합체는 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 나타내는 것일 수 있다.

[114] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 중합은 라디칼 중합에 의해 실시될 수 있고, 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. 구체적인 예로, 상기 공액디엔계 중합체 제조를 위한 중합은 유기용매 중에서 상기 촉매 조성물에 대해 공액디엔계 단량체를 투입하여 반응시킴으로써 실시될 수 있다.

[115] 구체적으로, 용액 중합에 의해 제조하는 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔 중합체는 중합 용매 중에서 상기한 촉매 조성물에 대해 공액디엔계

단량체를 투입하여 반응시킴으로써 수행될 수 있다.

[116]

[117] 상기 공액디엔계 단량체로는 통상 공액디엔계 중합체의 제조에 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 상기 공액디엔계 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 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔일 수 있다.

[118] 또한, 상기 중합반응시 최종 제조되는 공액디엔계 중합체의 물성적 특성을 고려하여 상기 공액디엔계 단량체와 공중합 가능한 그 외의 단량체를 더 사용할 수도 있으며, 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.

[119] 이때 상기 공액디엔계 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.

[120] 또한, 상기 중합 시 포함될 수 있는 용매는 탄화수소계 용매일 수 있으며 상기 탄화수소계 용매는 비극성 용매일 수 있다. 구체적으로 상기 탄화수소계 용매는 펜탄, 헥산, 이소펜탄, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄 등과 같은 지방족 탄화수소계 용매; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등과 같은 시클로지방족 탄화수소계 용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 구체적인 예로 상기 탄화수소계 용매는 헥산 등과 같은 지방족 탄화수소계 용매일 수 있다. 상기 중합 용매의 사용시 단량체의 농도는 특별히 한정되지 않으나, 3중량% 내지 80중량%, 보다 구체적으로는 10중량% 내지 30중량%일 수 있다.

[121] 또, 상기 중합 시 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.

- [122] 또한, 상기 중합반응은 0 °C 내지 100 °C, 보다 구체적으로는 20 °C 내지 100 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [123] 또한, 상기 중합반응은 공액디엔계 중합체 100% 전환율에 이를 때까지 상기한 온도 범위 내에서 5분 내지 1시간 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로 15분 내지 1시간 동안 수행될 수 있다.
- [124]
- [125] 본 발명의 일 실시예에 따른 희토류 금속 촉매 조성물은 (a) 희토류 금속 화합물, (b) 제1알킬화제 (c) 제2알킬화제 및 (d) 할로젠 화합물을 포함할 수 있으며, 이에 공액디엔계 단량체를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [126] 구체적으로, 상기 희토류 금속 화합물, 제1 알킬화제, 제2 알킬화제, 할로젠 화합물 및 공액디엔계 단량체는 1:(1 내지 200):(1 내지 80):(1 내지 5):(0 내지 100)의 몰비를 갖는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 희토류 금속 화합물, 제1 알킬화제, 제2 알킬화제, 할로젠 화합물 및 공액디엔계 단량체는 1:(1 내지 150):(1 내지 50):(2 내지 4):(5 내지 30)의 몰비를 갖는 것일 수 있다.
- [127] 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 탄화수소계 용매 중에 희토류 금속 화합물, 제1 알킬화제, 제2 알킬화제, 할로젠 화합물, 그리고 선택적으로 공액디엔계 단량체를 순차로 투입하여 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [128] 이 때, 촉매활성종의 생성을 촉진시키기 위하여, 상기 혼합 공정이 -20 °C 내지 30°C, 구체적으로는 -10 °C 내지 10 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 이때 상기한 온도 조건을 충족하도록 하기 위하여 열처리가 병행될 수도 있다.
- [129] 보다 구체적으로는, 상기 촉매 조성물은 희토류 금속 화합물, 제1 및 제2 알킬화제, 용매의 혼합 후 -20 °C 내지 30 °C의 온도에서 제1 열처리하고, 결과로 수득되는 혼합물에 할로젠 화합물을 첨가하여 -20 °C 내지 30 °C의 온도 범위에서 제2 열처리하여 제조될 수 있다.
- [130] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조되는 촉매 조성물 내에는 구성성분들의 상호작용에 의해 촉매 활성종이 생성된다. 제조된 촉매 조성물은 저온 조건에서 숙성하는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [131]
- [132] 이 때, 상기 탄화수소계 용매는 상기한 촉매 조성물의 구성 성분들과 반응성이 없는 비극성 용매일 수 있다. 구체적으로 상기 탄화수소계 용매는 펜탄, 헥산, 이소펜탄, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄 등과 같은 지방족 탄화수소계 용매; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등과 같은 시클로지방족 탄화수소계 용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 구체적인 예로 상기 탄화수소계 용매는 헥산 등과 같은 지방족 탄화수소계 용매일 수 있다.
- [133] 또한, 본 중합 반응에 사용되는 공액디엔계 단량체의 일부를 상기 촉매 조성물과 예비혼합(premix)하여 예비중합(preforming) 촉매 조성물의 형태로

사용하는 함으로써 촉매 활성을 향상시키고, 나아가 제조된 공액디엔계 중합체를 안정화시키는 효과가 있다.

- [134] 구체적으로 상기 공액디엔계 단량체로는 통상 공액디엔계 중합체의 제조에 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로 상기 공액디엔계 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.

[135]

- [136] 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 조성물은 이하에서 각 성분들 별로 상세히 설명한다.

[137] (a) 희토류 금속 화합물

- [138] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 희토류 금속 화합물은 제1 및 제2 알킬화제에 의해 활성화된 후, 공액디엔의 중합을 위한 촉매활성종을 형성한다.

- [139] 이와 같은 희토류 금속 화합물로는, 통상 공액디엔계 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.

- [140] 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

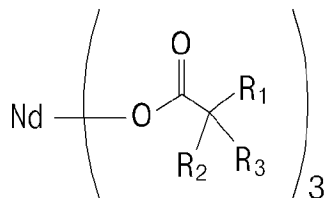
카르밤산염 등), 디티오 카르밤산염(예를 들면, 네오디뮴 디메틸디티오카르바민산염, 네오디뮴 디에틸디티오카르바민산염, 네오디뮴 디이소프로필 디티오 카르밤산염 또는 네오디뮴 디부틸디티오카르바민산염 등), 크산토젠산염(예를 들면, 네오디뮴 메틸 크산토젠산염, 네오디뮴 에틸 크산토젠산염, 네오디뮴 이소프로필 크산토젠산염, 네오디뮴 부틸 크산토젠산염, 또는 네오디뮴 벤질 크산토젠산염 등), β -디케토네이트(예를 들면, 네오디뮴 아세틸아세토네이트, 네오디뮴 트리플루오로아세틸 아세토네이트, 네오디뮴 헥사플루오로아세틸 아세토네이트 또는 네오디뮴 벤조일 아세토네이트 등), 알콕시드 또는 알릴옥시드(예를 들면, 네오디뮴 메톡사이드, 네오디뮴 에톡시드, 네오디뮴 이소프로폭사이드, 네오디뮴 페녹사이드 또는 네오디뮴 노닐 페녹사이드 등), 할로젠화물 또는 의사 할로젠화물(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), $(C_5Me_5)_2LnR'$, $Ln(R')_3$, Ln (알릴)₃, 또는 Ln (알릴)₂Cl 등, 상기 식중 Ln은 희토류 금속 원소이고, R'은 탄소원자를 통해 금속 원자에 결합하는 1가의 유기기로서, 하이드로카르빌기일 수 있다) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[141]

[142] 보다 구체적으로, 상기 희토류 금속 화합물은 하기 화학식 2의 네오디뮴 화합물일 수 있다:

[143] [화학식 2]

[144]



[145] 상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[146]

[147] 보다 구체적으로 상기 희토류 금속 화합물은 상기 화학식 2에서 R₁이 탄소수 6 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이되, 단 R₂ 및 R₃이 동시에 수소 원자가 아닌 네오디뮴 화합물일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 상기 화학식 1에서 R₁이 탄소수 6 내지 8의 선형 또는 분지형

알킬기이고, R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기인 네오디뮴 화합물일 수 있다.

[148] 이와 같이, 상기 화학식 2의 네오디뮴 화합물이 a 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 높고, 촉매 활성종으로의 전환에 어려움이 있는 중심 부분에 위치하는 네오디뮴 비율이 감소되어 촉매 활성종으로의 전환율이 높은 효과가 있다.

[149] 보다 더 구체적으로 상기 희토류 금속 화합물은 $Nd(2,2\text{-디에틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디프로필 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디부틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디헥실 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디옥틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-프로필 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-부틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-헥실 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-프로필-2-부틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-프로필-2-헥실 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-프로필-2-이소프로필 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-부틸-2-헥실 데카노에이트})_3$, $Nd(2\text{-헥실-2-옥틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디에틸 옥타노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디프로필 옥타노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디부틸 옥타노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디헥실 옥타노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-프로필 옥타노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-헥실 옥타노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디에틸 노나노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디프로필 노나노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디부틸 노나노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디헥실 노나노에이트})_3$, $Nd(2\text{-에틸-2-프로필 노나노에이트})_3$ 및 $Nd(2\text{-에틸-2-헥실 노나노에이트})_3$ 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 $Nd(2,2\text{-디에틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디프로필 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디부틸 데카노에이트})_3$, $Nd(2,2\text{-디헥실 데카노에이트})_3$, 및 $Nd(2,2\text{-디옥틸 데카노에이트})_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[150]

[151] 또, 상기 희토류 금속 화합물은 용해도가 상온($23\pm 5^\circ\text{C}$)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.

[152] 상기 희토류 금속 화합물은 일례로 중합에 사용되는 공액디엔계 단량체 100 g당 0.01 내지 0.5 mmol, 보다 구체적으로는 0.05 내지 0.2 mmol의 함량으로 사용될 수 있고, 이 범위 내에서 촉매 활성이 높고, 적정 촉매 농도를 가져, 별도의 탈회 공정을 거치지 않아도 되는 효과가 있다.

[153] 상기 희토류 금속 화합물은 일례로 루이스 염기와의 반응물의 형태로 사용될

수도 있다. 이 반응물은 루이스 염기에 의해, 희토류 금속 화합물의 용매에 대한 용해성을 향상시키고, 장기간 안정한 상태로 저장할 수 있는 효과가 있다. 상기 루이스 염기는 일례로 희토류 원소 1 몰 당 30 몰 이하, 또는 1 내지 10 몰의 비율로 사용될 수 있다. 상기 루이스 염기는 일례로 아세틸아세톤, 테트라히드로푸란, 피리딘, N,N-디메틸포름아미드, 티오펜, 디페닐에테르, 트리에틸아민, 유기인 화합물 또는 1가 또는 2가의 알코올 등일 수 있다.

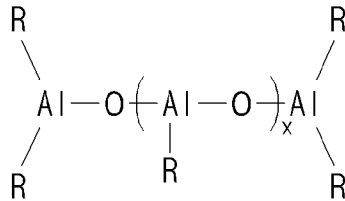
[154]

[155] (b) 제1 알킬화제

[156] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제1 알킬화제는 알루미늄옥사이드일 수 있으며, 상기 알루미늄옥사이드는 트리히드로카르빌 알루미늄계 화합물에 물을 반응시킴으로써 제조된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 알루미늄옥사이드는 하기 화학식 3a의 직쇄 알루미늄옥사이드 또는 화학식 3b의 환형 알루미늄옥사이드일 수 있다.

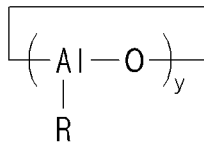
[157] [화학식 3a]

[158]



[159] [화학식 3b]

[160]



[161] 상기 화학식 3a 및 3b에서, R은 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 결합하는 1가의 유기기로서, 하이드로카르빌기일 수 일 수 있으며, x 및 y는 서로 독립적으로 1 이상의 정수, 구체적으로는 1 내지 100, 더 구체적으로는 2 내지 50의 정수일 수 있다.

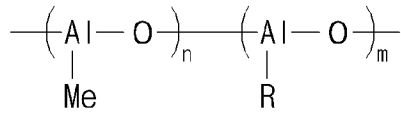
[162] 보다 더 구체적으로는, 상기 알루미늄옥사이드는 메틸알루미늄옥사이드(MAO), 변성 메틸알루미늄옥사이드(MMAO), 에틸알루미늄옥사이드, n-프로필알루미늄옥사이드, 이소프로필알루미늄옥사이드, 부틸알루미늄옥사이드, 이소부틸알루미늄옥사이드, n-펜틸알루미늄옥사이드, 네오펜틸알루미늄옥사이드, n-헥실알루미늄옥사이드, n-옥틸알루미늄옥사이드, 2-에틸헥실알루미늄옥사이드, 사이클로헥실알루미늄옥사이드, 1-메틸사이클로펜틸알루미늄옥사이드, 페닐알루미늄옥사이드 또는 2,6-디메틸페닐알루미늄옥사이드 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[163] 또한, 상기 변성 메틸알루미늄옥사이드는 메틸알루미늄옥사이드의 메틸기를 수식기(R), 구체적으로는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기로 치환한 것으로, 구체적으로는

하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[164] [화학식 4]

[165]



[166] 상기 화학식 4에서, R은 앞서 정의한 바와 같으며, m 및 n은 서로 독립적으로 2 이상의 정수일 수 있다. 또한, 상기 화학식 3에서, Me는 메틸기(methyl group)을 나타내는 것이다.

[167] 구체적으로, 상기 화학식 4에서 상기 R은 탄소수 2 내지 20의 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 아릴알킬기, 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 알킬기이고, 보다 더 구체적으로는 이소부틸기일 수 있다.

[168] 더 구체적으로, 상기 변성 메틸알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산의 메틸기의 약 50 몰% 내지 90 몰%를 상기한 탄화수소기로 치환한 것일 수 있다. 변성 메틸알루미늄옥산 내 치환된 탄화수소기의 함량이 상기 범위 내일 때, 알킬화를 촉진시켜 촉매활성을 증가시킬 수 있다.

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

[170] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조되는 변성 공액디엔계 중합체의 분자량 분포를 좁게 형성할 수 있고, 이에 따른 중합체의 물성 개선 측면에서 바람직하게, 상기 제1알킬화제는 메틸알루미늄옥산 또는 변성 메틸알루미늄옥산일 수 있다.

[171]

[172] (c) 제2 알킬화제

[173] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제2 알킬화제는 히드로카르빌알루미늄 디하이드라이드일 수 있으며, 구체적으로 상기 제2 알킬화제는 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 및 n-옥틸알루미늄 디하이드라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[174]

[175] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물에 있어서 알킬화제는 히드로카르빌기를 다른 금속으로 전달할 수 있는 유기금속 화합물로서 조촉매의 역할을 하는 것일 수 있다.

[176] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물은 필요에 따라 상기의 제1 및 제2 알킬화제 외 통상 공액디엔계 중합체의 제조시 알킬화제로서 사용되는 통상적인 알킬화제를 더 포함할 수 있으며, 이러한 알킬화제로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리아이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리시클로헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 알킬알루미늄; 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘, 또는 디벤질마그네슘과 같은 알킬마그네슘 화합물 등을 들 수 있고, 또 상기 유기 리튬 화합물로는 n-부틸리튬 등과 같은 알킬 리튬 화합물 등을 들 수 있다.

[177]

[178] (d) 할로젠 화합물

[179] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔 중합용 촉매 조성물에 있어서, 상기 할로젠 화합물은 그 종류가 특별히 한정되지 않지만, 통상 디엔계 중합체의 제조시 할로젠 화합물로서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다.

[180]

[181] 구체적으로, 상기 할로젠 화합물로는 할로젠 단체(單體, simple substance), 할로젠간 화합물(interhalogen compound), 할로젠화수소, 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 할로젠 화합물로는

유기 할라이드, 금속 할라이드 및 유기금속 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

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

[183] 또한, 상기 할로젠간 화합물로는 구체적으로 요오드 모노클로라이드, 요오드 모노브로마이드, 요오드 트리클로라이드, 요오드 펜타플루오라이드, 요오드 모노플루오라이드 또는 요오드 트리플루오라이드 등을 들 수 있다.

[184] 또한, 상기 할로젠화수소로는 구체적으로 불화수소, 염화수소, 브롬화수소 또는 요오드화수소를 들 수 있다.

[185] 또한, 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(TMSCI), 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.

[186] 또한, 상기 비금속 할라이드로는 구체적으로 삼염화인, 삼브롬화인, 오염화인, 옥시염화인, 옥시브롬화인, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소, 사불화규소, 사염화규소(SiCl₄), 사브롬화규소, 삼염화비소, 삼브롬화비소, 사염화셀레늄, 사브롬화셀레늄, 사염화텔루르, 사브롬화텔루르, 사요오드화규소, 삼요오드화비소, 사요오드화텔루르, 삼요오드화붕소, 삼요오드화인, 옥시요오드화인 또는 사요오드화셀레늄 등을 들 수 있다.

[187] 또한, 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.

- [188] 또한, 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.

[189]

- [190] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔 중합체 제조용 촉매 조성물은, 상기 할로젠 화합물 대신에 또는 상기 할로젠 화합물과 함께, 비배위성 음이온 함유 화합물 또는 비배위 음이온 전구체 화합물을 포함할 수도 있다.

[191]

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 양이온과 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 동일 수 있다.

[192] 또한, 상기 비배위성 음이온 전구체로서는, 반응 조건 하에서 비배위성 음이온이 형성 가능한 화합물로서, 트리아릴 붕소 화합물(BR₃, 이때 R는 펜타플루오로페닐기 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸) 페닐기 등과 같은 강한 전자흡인성의 아릴기임)을 들 수 있다.

[193]

[194] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합 반응 이후, 또는 중에 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 또는 산소포착제(oxygen scavenger)와 같은 첨가제가 선택적으로 더 사용될 수도 있다.

[195] 또한, 상기 중합 반응은 상기 촉매 조성물 및 중합체를 실행시키지 않기 위해, 일례로 중합 반응계 내에 산소, 물, 탄산가스 등의 실행 작용이 있는 화합물의 혼입을 방지하는 것이 바람직할 수 있다.

[196] 상기와 같은 중합 반응의 결과로서, 상기 희토류 금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물로부터 활성화된 유기 금속 부위를 포함하는 활성 중합체, 보다 구체적으로는 1,3-부타디엔 단량체 단위를 포함하는 네오디뮴 촉매화 공액디엔계 중합체가 생성되고, 상기 제조된 공액디엔계 중합체는 슈도 리빙 특성을 가질 수 있다.

[197]

[198] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 1) 이후 중합을 정지시키기 위해 중합 정지제를 첨가할 수 있으며, 중합 정지제는 공액디엔계 중합 공정에 사용되는 중합 정지제라면 제한 없이 사용 가능하며, 구체적으로 인산에스터계 중합 정지제를 사용할 수 있으며 보다 구체적으로 상기한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제와 동일한 조성물을 사용할 수 있다.

[199]

[200] 본 발명에서, 상기 단계 1) 이후 첨가하는 중합 정지제는 공액디엔계 단량체 100 중량부 기준으로 0.01 내지 0.4 중량부를 첨가하는 것일 수 있다.

[201]

[202] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 2)는 단계 1)에서 중합된 활성 중합체를 변성시키는 단계로, 상기한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제와

염화황을 첨가하여 변성시키는 단계일 수 있다.

[203] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 2)는 단계 1) 이후 중합 정지제를 첨가하여 중합을 정지시킨 다음 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 조성물 및 염화황을 첨가하여 수행되는 것일 수 있다.

[204]

[205] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제에서 어느 하나의 화학식 1로 표시되는 화합물이 치환기 R_y 가 지방족 탄화수소기, 알킬아릴기 또는 아릴알킬기인 화합물인 경우에는 R_y 가 하이드록시기인 화학식 1로 표시되는 화합물이 함께 포함되는 것일 수 있다.

[206]

[207] 여기에서, 상기 변성은 용액 반응 또는 고상 반응에 의해 수행될 수 있고, 구체적인 예로 용액 반응에 의해 수행될 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성 반응은 배치(batch)식 반응기를 이용하여 수행될 수도 있고, 다단 연속식 반응기나 인라인 믹서 등의 장치를 이용하여 연속식으로 수행될 수도 있다.

[208] 또 다른 예로, 상기 변성 반응은 통상 중합반응과 동일한 온도 및 압력 조건에서 수행될 수 있고, 구체적인 예로 20 내지 100°C의 온도에서 수행될 수 있으며, 이 범위 내에서 중합체의 점도가 상승하지 않고, 중합체의 활성화된 말단이 실활되지 않는 효과가 있다.

[209]

[210] 본 발명의 일 실시예에 따른 염화황은 활성중합체를 변성시키는 변성제로 사용한 것일 수 있으며, 일염화황(이염화이황, S_2Cl_2), 이염화황(SCl_2), 사염화황(SCl_4) 등 염화황 화합물이라면 제한 없이 사용 가능하나, 공액디엔계 중합체 내 분지 구조를 용이하게 도입하고, 단계적으로 무니점도를 증가시키는 측면에서 바람직하게는 본 발명의 염화황은 일염화황(S_2Cl_2)일 수 있다.

[211]

[212] 본 발명에서는 염화황을 변성제로 사용하여 중합체에 분지 구조를 도입함으로써 무니점도를 단계적으로 증가시킬 수 있고, 이에 가공성 등의 배합 물성을 개선시킴과 동시에 상기한 화학식 1로 표시되는 화합물을 염화황과 함께 첨가함으로써 잔류하는 촉매 조성물의 알루미늄 성분 등과 변성제 간의 반응성 제어를 통해 변성 반응성을 조절할 수 있고, 이에 따라 안정적인 변성 반응을 수행하게 되어 변성 재현성을 개선시킬 수 있다. 변성 재현성이 우수하므로 변성 조건에 따른 물성의 변화 정도, 특히 무니점도 증가율을 예측할 수 있고, 변성 조건을 조절하여 중합체의 물성 변화를 용이하게 조절할 수 있다. 또한, 분지구조를 도입함에 따라 중합체의 선형성을 조절하여 변성 공액디엔계 중합체의 가공성 및 배합 물성을 우수한 수준으로 개선시킬 수 있다.

[213]

[214] 또한, 본 발명에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 단계 2)에서 공액디엔계 단량체 100 중량부 기준으로 0.01 내지 0.35 중량부를 첨가하는 것일

수 있으며, 변성 반응성의 조절을 용이하게 하여 변성 재현성을 더욱 크게 향상시키는 측면에서 바람직하게는 0.01 내지 0.3 중량부, 보다 더 바람직하게는 0.01 내지 0.2 중량부를 첨가하는 것일 수 있다.

[215]

[216] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 단계 2)에서 상기 염화황 및 화학식 1로 표시되는 화합물은 1:0.1 내지 1:2의 중량비로 첨가하는 것일 수 있으며, 변성 반응 효율을 저하시키지 않고 변성을 통해 우수한 물성 개선 효과를 확보하면서도 변성 재현성을 크게 향상시키는 측면에서 바람직하게는 1:0.1 내지 1:1 중량비로 첨가하는 것일 수 있다.

[217] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단계 2) 이후 산화방지제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이는 최종 제조되는 변성 공액디엔계 중합체의 산화 방지를 위한 처리 공정으로써 변성 공액디엔계 중합체를 안정화시켜 회수하기 위한 후처리 단계에 해당하는 것일 수 있다.

[218] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 산화방지제는 변성 공액디엔계 중합체의 중합 공정에서 사용 가능한 산화방지제라면 제한 없이 사용 가능하며, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제 및 유허계 산화 방지제 등을 이용할 수 있다. 상기 페놀계 산화 방지제로서는, 이르가녹스 1010(Irganox 1010: 펜타에리스리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], BASF(주) 제조), 이르가녹스 1076(Irganox 1076: 옥타데실-3-(3,5-디tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, BASF(주) 제조), 이르가녹스 1330(Irganox 1330: 3,3',3",5,5'-5"-헥사-tert-부틸-a,a',a"--(메시틸렌-2,4,6-트리일)트리-p-크레졸, BASF(주) 제조), 이르가녹스 3114(Irganox 3114: 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, BASF(주) 제조), 이르가녹스 3790(Irganox 3790: 1,3,5-트리스((4-tert-부틸-3-히드록시-2,6-크실릴)메틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온, BASF(주) 제조), 이르가녹스 1035(Irganox 1035: 티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], BASF(주) 제조), 이르가녹스 1135(Irganox 1135: 벤젠 프로판산, 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-히드록시, C7-C9 측쇄 알킬에스테르, BASF(주) 제조), 이르가녹스 1520 (Irganox 1520: 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸, BASF(주) 제조), 이르가녹스 3125(Irganox 3125, BASF(주) 제조), 이르가녹스 565(Irganox 565: 2,4-비스(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시 3',5'-디-tert-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, BASF(주) 제조), 아데카스타브 AO-80(아데카스타브 AO-80: 3,9-비스(2-(3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시)-1,1-디메틸에틸)-2,4,8,10-테트라옥사스피로(5,5)운데칸, (주)ADEKA 제조), 스미라이저 BHT(Sumilizer BHT, 스미토모

화학(주) 제조), 스미라이저 GA-80(Sumilizer GA-80, 스미토모 화학(주) 제조), 스미라이저 GS(Sumilizer GS, 스미토모 화학(주) 제조), 시아녹스 1790(Cyanox 1790, (주)사이테크 제조) 및 비타민 E(에이사이(주) 제조) 등을 들 수 있다. 상기 인계 산화 방지제로서는, 이르가포스 168(Irgafos 168): 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, BASF(주) 제조), 이르가포스 12(Irgafos 12: 트리스[2-[[2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스핀-6-일]옥시]에틸]아민, BASF(주) 제조), 이르가포스 38(Irgafos 38: 비스(2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐)에틸에스테르아인산, BASF(주) 제조), 아데카스타브 329K((주)ADEKA 제조), 아데카스타브 PEP36((주)ADEKA 제조), 아데카스타브 PEP-8((주)ADEKA 제조), Sandstab P-EPQ(클라리안튼사 제조), 웨스톤 618(Weston 618, GE사 제조), 웨스톤 619G(Weston 619G, GE사 제조), 울트라녹스 626(Ultrinox 626, GE사 제조) 및 스미라이저 GP(Sumilizer GP: 6-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라tert-부틸디벤조[d,f][1.3.2]디옥사포스페핀)(스미토모 화학(주) 제조) 등을 들 수 있다. 상기 유허계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 티오디프로피온산 디라우릴, 디미리스틸 또는 디스테아릴 등의 디 알킬티오디프로피오네이트 화합물 및 테트라키스[메틸렌(3-도데실티오)프로피오네이트]메탄 등의 폴리올의 β알킬메르캅토프로피온산 에스테르 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 변성 공액디엔계 중합체의 산화방지 효과를 개선하여 중합체 안정성을 향상시키는 측면에서 바람직하게는 이르가녹스 1520(Irganox 1520: 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸)을 사용할 수 있다.

[219]

[220] 더 나아가, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 상기 고무 조성물로부터 제조된 성형품을 제공한다.

[221] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체를 0.1 중량% 이상 100 중량% 이하, 구체적으로는 10 중량% 내지 100 중량%, 더욱 구체적으로는 20 중량% 내지 90 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 만약, 상기 공액디엔계 중합체의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품, 예컨대 타이어의 내마모성 및 내균열성 등의 개선효과가 미미할 수 있다.

[222] 또한, 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 외에 필요에 따라 다른 고무 성분을 더 포함할 수 있으며, 이때 상기 고무 성분은 고무 조성물 총 중량에 대하여 90 중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 구체적으로는 상기 변성 공액디엔계 공중합체 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 900 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[223] 상기 고무 성분은 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 예컨대 상기 고무 성분은 시스-1,4-폴리이소프렌을 포함하는 천연고무(NR); 상기 일반적인 천연고무를 변성 또는 정제한, 에폭시화 천연고무(ENR), 탈단백

천연고무(DPNR), 수소화 천연고무 등의 변성 천연고무; 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 부틸고무(IIR), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 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, 에피클로로하이드린 고무, 부틸 고무, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[224] 또한, 상기 고무 조성물은 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 150 중량부의 충전제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 충전제는 실리카계, 카본블랙 또는 이들 조합인 것일 수 있다. 구체적으로는, 상기 충전제는 카본블랙인 것일 수 있다.

[225] 상기 카본블랙계 충전제는 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 질소 흡착 비표면적(N₂SA, JIS K 6217-2:2001에 준거해서 측정함)이 20 m²/g 내지 250 m²/g인 것일 수 있다. 또, 상기 카본블랙은 디부틸프탈레이트 흡유량(DBP)이 80 cc/100g 내지 200 cc/100g인 것일 수 있다. 상기 카본블랙의 질소흡착 비표면적이 250 m²/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있고, 20 m²/g 미만이면 카본블랙에 의한 보강 성능이 미미할 수 있다. 또한, 상기 카본블랙의 DBP 흡유량이 200 cc/100g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있고, 80 cc/100g 미만이면 카본블랙에 의한 보강 성능이 미미할 수 있다.

[226] 또한, 상기 실리카는 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 습식 실리카(함수규산), 건식 실리카(무수규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 또는 콜로이드 실리카 등일 수 있다. 구체적으로는, 상기 실리카는 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 그립성(wet grip)의 양립 효과가 가장 현저한 습식 실리카일 수 있다. 또한, 상기 실리카는 질소흡착 비표면적(nitrogen surface area per gram, N₂SA)이 120 m²/g 내지 180 m²/g이고, CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide) 흡착 비표면적이 100 m²/g 내지 200 m²/g일 수 있다. 상기 실리카의 질소흡착 비표면적이 120 m²/g 미만이면 실리카에 의한 보강 성능이 저하될 우려가 있고, 180 m²/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 실리카의 CTAB 흡착 비표면적이 100 m²/g 미만이면 충전제인 실리카에 의한 보강 성능이 저하될 우려가 있고, 200 m²/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있다.

[227] 한편, 상기 충전제로서 실리카가 사용될 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위해 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있다.

[228] 상기 실란 커플링제로는 구체적으로 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술퍼드,

비스(3-트리에톡시실릴프로필)디설피드,
 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라설피드,
 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라설피드,
 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라설피드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란,
 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토폰에틸트리메톡시실란,
 2-머캅토폰에틸트리에톡시실란,
 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설피드,
 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설피드,
 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설피드,
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라설피드,
 3-트리에톡시실릴프로필벤졸릴테트라설피드,
 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설피드,
 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설피드,
 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라설피드,
 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설피드 또는
 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라설피드 등을 들 수 있으며, 이들 중
 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 보강성
 개선 효과를 고려할 때 상기 실란커플링제는
 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리설피드 또는
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라설피드일 수 있다.

[229]

[230] 또한, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 고무 조성물은 황 가교성일 수 있으며,
 이에 따라 가황제를 더 포함할 수 있다.

[231] 상기 가황제는 구체적으로 황분말일 수 있으며, 고무 성분 100 중량부에 대하여
 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량범위로 포함될 때, 가황
 고무 조성물의 필요한 탄성률 및 강도를 확보할 수 있으며, 동시에 저연비성을
 얻을 수 있다.

[232] 또한, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기한 성분들 외에,
 통상 고무 공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제,
 공정유, 가소제, 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white), 스테아르산,
 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.

[233] 상기 가황 촉진제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는
 M(2-머캅토폰벤조티아졸), DM(디벤조티아질디설피드),
 CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질설피펜아미드) 등의 티아졸계 화합물, 혹은
 DPG(디페닐구아니딘) 등의 구아니딘계 화합물이 사용될 수 있다. 상기
 가황촉진제는 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로
 포함될 수 있다.

- [234] 또한, 상기 공정유는 고무 조성물내 연화제로서 작용하는 것으로, 구체적으로는 파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 인장 강도 및 내마모성을 고려할 때 방향족계 공정유가, 히스테리시스 손실 및 저온 특성을 고려할 때 나프텐계 또는 파라핀계 공정유가 사용될 수 있다. 상기 공정유는 고무 성분 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 함량으로 포함될 때, 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지할 수 있다.
- [235] 또한, 상기 노화방지제는 구체적으로 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, 또는 디페닐아민과 아세톤의 고온 축합물 등을 들 수 있다. 상기 노화방지제는 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.
- [236]
- [237] 본 발명의 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 벤버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있으며, 또 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.
- [238] 이에 따라 상기 고무 조성물은 타이어 트레드, 언더 트레드, 사이드 월, 카카스 코팅 고무, 벨트 코팅 고무, 비드 필러, 철퍼, 또는 비드 코팅 고무 등의 타이어의 각 부재나, 방진고무, 벨트 컨베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품의 제조에 유용할 수 있다.
- [239] 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품은 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.
- [240]
- [241] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [242]
- [243] **실시예 1**
- [244] 질소 조건 하에서, 10 L 반응기에 4.173 kg 헥산과 500 g의 1,3-부타디엔을 투입하고, 70°C로 승온하였다. 여기에 네오디뮴 베르사테이트(neodymium versatate, NdV) 0.40 mmol, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(diisobutylaluminum hydride, DIBAH) 16.5 mmol, 디에틸알루미늄 클로라이드(diethylaluminum chloride) 0.96 mmol, 1,3-부타디엔 8.0 mmol 헥산 용액, 메틸알루미늄옥산(methylaluminumoxane, MAO) 40.0 mmol 톨루엔 용액의 반응을 통해 제조한 촉매 조성물을 0.35±0.15 mmol NdV/100g BD의 양으로 첨가한 후, 1,3-부타디엔의 폴리부타디엔으로의 전환율은 약 100% 이 될 때까지

중합 시킨 후 중합 정지제로 화학식 1에 해당하는 화합물을 포함하는 폴리옥시에틸렌 인산에스터계 첨가제(일칠화학社 제조, 상품명 HPSS-81) 1.0 g이 포함된 헥산 용액을 투입하여 중합을 정지시켰다. 1,3-부타디엔의 중합 반응이 완료된 후 염화황 1.0 g 및 화학식 1에 해당하는 화합물을 포함하는 폴리옥시에틸렌 인산에스터계 첨가제(일칠화학社 제조, 상품명 HPSS-81) 0.5 g이 포함된 헥산 용액을 상기 중합 용액에 첨가한 후 70°C에서 30분 동안 변성 반응을 진행하였다. 이후 Irganox 1520(BASF社 제조)을 1.0 g이 포함된 헥산 용액을 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 핫 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여 변성 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[245]

[246] **실시예 2 내지 4**

[247] 상기 실시예 1에서, 변성 반응 진행 단계에서 염화황 및 폴리옥시에틸렌 인산에스터계 첨가제(일칠화학社 제조, 상품명 HPSS-81)의 첨가량을 하기 표 1에 기재된 조건으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[248]

[249] **비교예 1**

[250] 상기 실시예 1에서 변성제인 염화황 및 폴리옥시에틸렌 인산에스터계 첨가제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 실시하여 미변성 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[251]

[252] **비교예 2 내지 6**

[253] 상기 실시예 1에서 변성 반응 진행 단계에서 염화황 및 폴리옥시에틸렌 인산에스터계 첨가제(일칠화학社 제조, 상품명 HPSS-81)의 첨가량을 하기 표 1에 기재된 조건으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[254]

[255] **실험예 1**

[256] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 중합체에 대해 하기와 같은 방법으로 무니 점도(MV), -S/R 값 및 변성 공액디엔계 중합체 내 인, 황, 염소 함량을 각각 측정하였다.

[257]

[258] 1) 무니점도 (MV, ML1+4, @100°C) (MU) 및 -S/R(stress/relaxation) 값

[259] 각 중합체에 대해 Monsanto사 MV2000E로 Large Rotor를 사용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm의 조건에서 무니점도(ML1+4, @100°C)(MU)를 측정하였다. 이때 사용된 시료는 실온(23±5°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래턴(Platen)을 작동시켜 토크를

인가하면서 무니점도를 측정하였다. 또한, 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정함으로써 -S/R 값(절댓값)을 얻었다.

[260]

[261] 한편, 변성 전 중합체의 무니점도, -S/R 및 t80 값 측정을 위한 시료는, 중합 전환율이 100 %에 도달하면 중합 정지제 1g을 투입하고 10분 교반시킨다. 이후 50g 정도의 중합체가 용해되어 있는 500g의 중합 혼합물을 반응기 외부로 빼내어, 200ml의 증류수와 0.1g의 IR1520가 혼합된 용액에 충분히 섞어준 후에 roll-mill 처리하여 얻었다.

[262]

[263] 2) 인, 염소 및 황 함량 측정

[264] Perkinelmer 사 ICP-OES(Optima7300DV)로 인 함량을 측정하였다. 이때 사용된 중합체 시료는 다음과 같이 전처리 한다. 시료 0.1 g을 바이알에 정확히 측정한다. 시료가 담긴 바이알을 농도 96%의 진한 황산 수용액 2 ml을 넣어 준다. 이후 시료를 가열하여 탄화시켰다. 이후 뜨거운 상태에서 농도 70 %의 진한 질산 수용액 0.02 g을 넣어 주었다. 이 과정을 반복하여 용액 색깔이 연한 노란색이 되도록 한다. 시료를 가열하여 바이알에 높이 2 mm 정도 남으면 가열을 중지하고 상온으로 냉각 시킨다. 이후 다시 진한 질산 1 ml 를 가하고 과산화수소(농도 31%) 0.02 g을 가하여 분해시켰다. 1000 mg/kg 내부표준물질 Sc(스칸듐) 200 μ L 를 넣고, 초순수 20 ml로 희석 하였다.

[265] 또한, Mitsubishi 사 연소 IC(AQF-2100H)를 이용하여, 아래의 조건으로 염소 및 황 함량을 측정하였다.

[266] a) 연소 온도: Inlet temperature 900 °C, Outlet temperature 1000 °C

[267] b) Gas 유량: Ar gas 200 mL/min, O₂ gas 400 mL/min

[268] c) 가습량: 0.23 mL/min, 내부표준물질 (PO₄³⁻): 20 mg/kg

[269] d) 흡수액 (H₂O₂): 900 mg/kg, 흡수액 부피: 5 mL, 최종 흡수액 희석 부피: 10 mL

[270] e) Column: IonPac AS18 (4 x 250 mm)

[271] f) Eluent 종류: KOH (30.5 mM), Eluent 유량: 1 mL/min

[272] g) 검출기: Suppressed Conductivity Detector, SRS Current: 76 mA

[273] h) Injection volume: 100 μ L, Isocratic/Gradient 조건: Isocratic

[274] i) 중합체 시료 약 0.03 g을 시료 boat 에 정확히 측정하고, 조연제 (WO₃)를 넣어주었다.

[275] j) 연소 IC로 시료를 측정하였다.

[276]

[277] 3) 중량평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량 분포(PDI; MWD)

[278] 각 중합체를 40°C 조건 하에서 테트라히드로퓨란(THF)에 30분간 녹인 후 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 중량평균 분자량 및 수평균 분자량을 측정하였고, 측정된 중량평균 분자량 및 수평균 분자량의 비로부터 분자량 분포를 산출하였다. 이때, 칼럼은 폴리머

라보레토리즈사(Polymer Laboratories)의 상품명 PLgel Olexis 칼럼 두 자루와 PLgel mixed-C 칼럼 한 자루를 조합 사용하였다. 또 새로 교체한 칼럼은 모두 혼합상(mixed bed) 타입의 칼럼을 사용하였으며, 겔 투과 크로마토그래피 표준 물질(GPC Standard material)로서 폴리스티렌(Polystyrene)을 사용하였다.

[279]

[280] [표1]

구분		실시에				비교예					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
염화황 투입량(phm)		0.2	0.1	0.15	0.2	-	0.01	0.2	0.2	0.2	0.4
폴리옥시에틸렌 인산에스터계 첨가제 투입량*(phm)		0.1	0.1	0.1	0.15	-	0.1	0.4	0.05	-	0.1
성분 측정	인 함량(ppm)	260	255	281	298	155	275	660	210	220	280
	황 함량(ppm)	800	650	720	821	340	351	735	750	730	965
	염소 함량(ppm)	925	726	862	892	175	298	991	957	1025	1253
점도 특성	변성 전 무니점도(MV)	22	24	22	26	30	29	28	23	22	25
	변성 후 무니점도(MV)	47	49	48	52	-	47	50	75	72	82
	MV 증가율(%)	114	104	118	100	-	62	79	226	227	228
분자 량	Mn(X10 ⁵)	2.11	2.15	2.20	2.21	1.97	2.01	2.05	2.34	2.40	2.32
	Mw(X10 ⁵)	6.29	6.13	6.31	6.41	5.01	5.50	5.54	7.30	7.39	7.31
	MWD	2.98	2.85	2.87	2.90	2.54	2.74	2.70	3.12	3.08	3.15
변성 후 -S/R 값		0.662	0.703	0.687	0.625	0.956	0.856	0.835	0.442	0.458	0.426

[281]

* 폴리옥시에틸렌 인산에스터계 첨가제 투입량은 변성 단계에서 염화황과

함께 투입할 때의 투입량을 나타낸 것이다.

[282]

[283] 상기 표 1에서와 같이 인, 황 및 염소 함량이 본 발명의 범위에 포함되는 실시예 1 내지 4는 이를 벗어나는 비교예 1 내지 6과는 달리 무니점도 증가율이 50 내지 200 %를 충족하는 것을 확인할 수 있다.

[284]

[285] **실험예 2**

[286] 상기 실시예에서 제조한 변성 공액디엔 중합체와 비교예에서 제조한 변성 공액디엔 중합체 및 미변성 공액디엔 중합체를 이용하여 고무 조성물 및 고무 시편을 제조한 후, 하기와 같은 방법으로 가공성 특성을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[287] 구체적으로, 상기 고무 조성물은 상기 각 중합체 100 중량부에 카본블랙 70 중량부, 공정오일(process oil) 22.5 중량부, 노화방지제(TMDQ) 2 중량부, 산화아연(ZnO) 3 중량부 및 스테아린산(stearic acid) 2 중량부를 배합하여 각각의 고무 조성물을 제조하였다. 이후, 상기 각 고무 조성물에 황 2 중량부, 가류 촉진제(CZ) 2 중량부 및 가류 촉진제(DPG) 0.5 중량부를 첨가하고 50°C에서 1.5분 동안 50 rpm으로 약하게 혼합한 후 50°C의 물을 이용하여 시트 형태의 가황 배합물을 얻었다. 얻은 가황 배합물을 160°C에서 25분 동안 가류하여 고무시편을 제조하였다.

[288]

[289] 1) 가공성

[290] 가공성은 상기 가황배합물을 이용하여 무니점도(FMB, Final Master Batch)를 측정하고, 무니점도 차(ΔMV)를 통해 확인하였으며, 여기에서 무니점도 차는 상기 표 1에 나타낸 각 중합체의 변성 후 무니점도와 배합물의 무니점도 차(ΔMV , FMB-RP)를 나타내는 것이며, 무니점도 차가 작을수록 가공성이 우수함을 나타낸다.

[291] 구체적으로, 무니점도(ML1+4, @100°C)(MU)는 상기 제조된 각 가황 배합물을 이용하여 측정하였다. Monsanto사 MV2000E로 Large Rotor를 사용하여 100°C에서 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm의 조건에서 무니점도(MV)를 측정하였다. 이때 사용된 시료는 실온($23 \pm 5^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 $27 \pm 3\text{g}$ 을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래턴(Platen)을 작동시켜 토크를 인가하면서 무니점도(FMB)를 측정하였다.

[292]

[293] 2) 인장강도(tensile strength), 300% 모듈러스(300% modulus) 및 신율

[294] 상기 각 고무 조성물을 150 °C에서 t90분 가류 후 ASTM D412에 준하여 가류물의 인장강도, 300% 신장시의 모듈러스(M-300%) 및 파단시 가류물의 신율을 측정하였다.

[295] 본 발명에서는 각 측정값에 대해 비교예 1의 측정값을 100으로 두고 개선된

정도를 지수화(Index 값)하였다. 이 때, 인장강도, 300% 모듈러스 및 신율은 모두 인덱스 값이 높을수록 우수한 것을 의미한다.

[296]

[297] 3) 점탄성 특성(Tan δ @0 °C 및 Tan δ @60 °C)

[298] Tan δ 물성은 독일 Gabo사 DMTS 500N을 사용하여 주파수 10Hz, Prestrain 3%, Dynamic Strain 3%에서 0 °C 및 60 °C에서의 점탄성 계수(tan δ)를 측정하였다.

[299] 본 발명에서는 각 측정값에 대해 비교예 1의 측정값을 100으로 두고 개선된 정도를 지수화(Index 값)하였다. 이 때, 저온인 0 °C에서의 점탄성 계수 인덱스 값이 클수록 젖은 노면 저항성이 우수한 것을 의미하고, 고온인 60 °C에서의 점탄성 계수 인덱스 값이 클수록 히스테리시스 손실이 적으며, 우수한 저구름저항성, 즉 저연비성을 나타냄을 의미한다.

[300]

[301] [표2]

구분		실시에				비교예					
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
가공성	무니점도(FMB)	61	65	65	67	53	70	73	98	96	105
	무니점도차	14	16	14	15	23	23	23	23	24	23
인장특성(Index)	M-300%	106	107	104	105	100	100	99	93	95	94
	인장강도	101	102	104	106	100	100	98	102	101	103
	신율	102	103	101	104	100	102	97	105	100	103
점탄성특성(Index)	Tan δ at 0 °C	101	100	102	101	100	95	94	95	90	91
	Tan δ at 60 °C	106	105	104	105	100	99	96	94	93	92

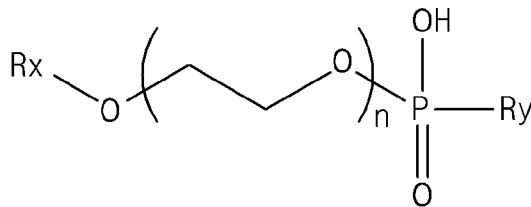
[302]

[303] 상기 표 2에서와 같이, 중합체 내 인, 황 및 염소 함량이 본 발명의 범위에 포함되는 실시예 1 내지 4는 이를 벗어나는 비교예 1 내지 6에 비해 우수한 인장 특성 및 점탄성 특성을 나타내면서도, 고무조성물의 무니점도와 변성 중합체의 무니점도 차이가 작은 것을 확인할 수 있으며, 이로부터 실시예가 비교예에 비해 가공성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[304]

청구범위

- [청구항 1] 변성 공액디엔계 중합체 중량 기준으로,
240 내지 470 ppm의 인(P);
490 내지 900 ppm의 황(S); 및
450 내지 1100 ppm의 염소(Cl)를 함유하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
변성 공액디엔계 중합체 중량 기준으로,
250 내지 400 ppm의 인(P);
550 내지 850 ppm의 황(S); 및
650 내지 1000 ppm의 염소(Cl)를 함유하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 인은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 유래되는 것인 변성 공액디엔계 중합체:
[화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
Rx는 탄소수 1 내지 30의 지방족 탄화수소기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기이며,
Ry는 하이드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 30의 지방족 탄화수소기, 탄소수 7 내지 30의 알킬아릴기 또는 탄소수 7 내지 30의 아릴알킬기이며,
n은 1 내지 20의 정수이다.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 인은 상기 화학식 1로 표시되는 2종 이상의 화합물로부터 유래된 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 변성 공액디엔계 중합체는 네오디움 촉매화 변성 공액디엔계 중합체인 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 염소 및 황은 염화황으로부터 유래되는 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 변성 공액디엔계 중합체는, 변성 후 중합체의 100 °C에서의

- [청구항 8] 무니점도가 20 내지 120인 것인 변성 공액디엔계 중합체.
제1항에 있어서,
상기 변성 공액디엔계 중합체는 변성 전 중합체의 무니점도 대비 변성 후 중합체의 무니점도 증가율(%)이 50 내지 200 %이며, 무니점도 증가율은 하기 수학적 식 1로 산출되는 것인 변성 공액디엔계 중합체.
[수학적 식 1]

$$\text{무니점도 증가율(\%)} = \frac{(\text{변성 후 중합체의 } 100^{\circ}\text{에서의 무니점도} - \text{변성 전 중합체의 } 100^{\circ}\text{에서의 무니점도})}{(\text{변성 전 중합체의 } 100^{\circ}\text{에서의 무니점도})} \times 100$$

- [청구항 9] 청구항 1 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 기재된 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/018258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 36/04(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08K 5/5333(2006.01)i, C08K 3/32(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08L 47/00(2006.01)i, C08L 21/00(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 36/04; B60C 1/00; C08C 19/00; C08C 19/08; C08C 19/12; C08C 19/20; C08F 2/60; C08F 236/10; C08F 8/38; C08F 8/42; C08F 2/38; C08F 2/44; C08F 4/52; C08K 5/5333; C08K 3/32; C08L 9/00; C08L 47/00; C08L 21/00

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: modified, reforming, conjugated diene, rare earth metals, phosphorus, sulfur, chlorine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0022836 A (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH.) 04 March 2015 See claims 1-22.	1-9
A	JP 2009-132907 A (JSR CORP.) 18 June 2009 See claims 1-4.	1-9
A	KR 10-2012-0078625 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 10 July 2012 See paragraphs [0058]-[0060].	1-9
A	KR 10-2001-0078117 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 20 August 2001 See claims 1-5.	1-9
A	KR 10-2016-0079811 A (ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH.) 06 July 2016 See claims 1-15.	1-9
A	KR 10-2016-0079810 A (ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH.) 06 July 2016 See claims 1-15.	1-9
A	KR 10-1830492 B1 (HANWHA TOTAL PETROCHEMICAL CO., LTD.) 20 February 2018 See claims 1-5.	1-9



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

02 APRIL 2020 (02.04.2020)

Date of mailing of the international search report

02 APRIL 2020 (02.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/018258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2015-0022836 A	04/03/2015	BR 112014031695 A2	27/06/2017		
		BR 112014031695 A8	21/11/2018		
		CN 104395351 A	04/03/2015		
		CN 104395351 B	25/05/2016		
		EP 2676968 A1	25/12/2013		
		EP 2861629 A1	22/04/2015		
		EP 2861629 B1	13/04/2016		
		ES 2581545 T3	06/09/2016		
		HK 1208480 A1	04/03/2016		
		HU E027784 T2	28/11/2016		
		IN 10479DEN2014 A	21/08/2015		
		JP 2015-524018 A	20/08/2015		
		JP 6333812 B2	30/05/2018		
		KR 10-2009776 B1	21/10/2019		
		MX 2014015760 A	10/04/2015		
		MX 363333 B	20/03/2019		
		MY 167860 A	26/09/2018		
		PL 2861629 T3	30/12/2016		
		RU 2015101154 A	10/08/2016		
		RU 2638960 G2	19/12/2017		
		SG 11201408255 A	27/02/2015		
		TW 201418298 A	16/05/2014		
		TW 1589608 B	01/07/2017		
		US 2015-0252126 A1	10/09/2015		
		US 9845366 B2	19/12/2017		
		WO 2013-189947 A1	27/12/2013		
		ZA 201409048 B	23/12/2015		
		JP 2009-132907 A	18/06/2009	JP 5282531 B2	04/09/2013
		KR 10-2012-0078625 A	10/07/2012	KR 10-1469269 B1	09/12/2014
		KR 10-2001-0078117 A	20/08/2001	CA 2332171 A1	28/07/2001
				CN 1138798 C	18/02/2004
				CN 1309140 A	22/08/2001
DE 10003743 A1	16/08/2001				
EP 1123940 A1	16/08/2001				
JP 2001-206907 A	31/07/2001				
MX PA01000978 A	04/06/2002				
US 2001-0014720 A1	16/08/2001				
US 6417285 B2	09/07/2002				
KR 10-2016-0079811 A	06/07/2016			BR 112016008352 A2	12/09/2017
		CN 105764928 A	13/07/2016		
		CN 107254008 A	17/10/2017		
		CN 107254008 B	07/02/2020		
		EP 3057998 A1	24/08/2016		
		JP 2016-535130 A	10/11/2016		
		JP 6363705 B2	25/07/2018		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/018258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		MX 2016004886 A	12/10/2016
		RU 2016118594 A	21/11/2017
		RU 2016118594 A3	15/05/2018
		RU 2660853 C2	10/07/2018
		SG 11201602765 A	30/05/2016
		TW 201522398 A	16/06/2015
		TW 1649344 B	01/02/2019
		US 2016-0257770 A1	08/09/2016
		US 2017-0183424 A1	29/06/2017
		US 9963519 B2	08/05/2018
		WO 2015-055510 A1	23/04/2015
		ZA 201603258 B	30/08/2017
KR 10-2016-0079810 A	06/07/2016	CN 105764975 A	13/07/2016
		CN 105764975 B	25/05/2018
		EP 3058024 A1	24/08/2016
		JP 2016-534170 A	04/11/2016
		JP 6178508 B2	09/08/2017
		MX 2016004885 A	12/10/2016
		RU 2016118592 A	21/11/2017
		RU 2016118592 A3	16/05/2018
		RU 2662541 C2	26/07/2018
		SG 11201602766 A	30/05/2016
		US 10005857 B2	26/06/2018
		US 2016-0280815 A1	29/09/2016
		WO 2015-055508 A1	23/04/2015
		ZA 201603260 B	30/08/2017
KR 10-1830492 B1	20/02/2018	CN 106995541 A	01/08/2017
		CN 106995541 B	01/10/2019
		JP 2017-132986 A	03/08/2017
		JP 6615739 B2	04/12/2019
		KR 10-2017-0089112 A	03/08/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 36/04(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08K 5/5333(2006.01)i, C08K 3/32(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08L 47/00(2006.01)i, C08L 21/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 36/04; B60C 1/00; C08C 19/00; C08C 19/08; C08C 19/12; C08C 19/20; C08F 2/60; C08F 236/10; C08F 8/38; C08F 8/42; C08F 2/38; C08F 2/44; C08F 4/52; C08K 5/5333; C08K 3/32; C08L 9/00; C08L 47/00; C08L 21/00

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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 변성(modified), 개질, 공액디엔(conjugate d diene), 희토류 금속(rare earth metals), 인(phosphorus), 황(sulfur), 염소(chlorine)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0022836 A (란세스 도이치란트 게엠베하) 2015.03.04 청구항 1-22	1-9
A	JP 2009-132907 A (JSR CORP.) 2009.06.18 청구항 1-4	1-9
A	KR 10-2012-0078625 A (제일모직주식회사) 2012.07.10 단락 [0058]-[0060]	1-9
A	KR 10-2001-0078117 A (바이엘 약티엔게젤샤프트) 2001.08.20 청구항 1-5	1-9
A	KR 10-2016-0079811 A (아란세오 도이치란트 게엠베하) 2016.07.06 청구항 1-15	1-9
A	KR 10-2016-0079810 A (아란세오 도이치란트 게엠베하) 2016.07.06 청구항 1-15	1-9
A	KR 10-1830492 B1 (한화토탈 주식회사) 2018.02.20 청구항 1-5	1-9

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 이후 “X”에 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
2020년 04월 02일 (02.04.2020)

국제조사보고서 발송일
2020년 04월 02일 (02.04.2020)

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

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0022836 A	2015/03/04	BR 112014031695 A2	2017/06/27
		BR 112014031695 A8	2018/11/21
		CN 104395351 A	2015/03/04
		CN 104395351 B	2016/05/25
		EP 2676968 A1	2013/12/25
		EP 2861629 A1	2015/04/22
		EP 2861629 B1	2016/04/13
		ES 2581545 T3	2016/09/06
		HK 1208480 A1	2016/03/04
		HU E027784 T2	2016/11/28
		IN 10479DEN2014 A	2015/08/21
		JP 2015-524018 A	2015/08/20
		JP 6333812 B2	2018/05/30
		KR 10-2009776 B1	2019/10/21
		MX 2014015760 A	2015/04/10
		MX 363333 B	2019/03/20
		MY 167860 A	2018/09/26
		PL 2861629 T3	2016/12/30
		RU 2015101154 A	2016/08/10
		RU 2638960 C2	2017/12/19
		SG 11201408255 A	2015/02/27
		TW 201418298 A	2014/05/16
		TW I589608 B	2017/07/01
		US 2015-0252126 A1	2015/09/10
		US 9845366 B2	2017/12/19
WO 2013-189947 A1	2013/12/27		
ZA 201409048 B	2015/12/23		
JP 2009-132907 A	2009/06/18	JP 5282531 B2	2013/09/04
KR 10-2012-0078625 A	2012/07/10	KR 10-1469269 B1	2014/12/09
KR 10-2001-0078117 A	2001/08/20	CA 2332171 A1	2001/07/28
		CN 1138798 C	2004/02/18
		CN 1309140 A	2001/08/22
		DE 10003743 A1	2001/08/16
		EP 1123940 A1	2001/08/16
		JP 2001-206907 A	2001/07/31
		MX PA01000978 A	2002/06/04
		US 2001-0014720 A1	2001/08/16
		US 6417285 B2	2002/07/09
KR 10-2016-0079811 A	2016/07/06	BR 112016008352 A2	2017/09/12
		CN 105764928 A	2016/07/13
		CN 107254008 A	2017/10/17
		CN 107254008 B	2020/02/07
		EP 3057998 A1	2016/08/24
		JP 2016-535130 A	2016/11/10
		JP 6363705 B2	2018/07/25

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		MX 2016004886 A	2016/10/12
		RU 2016118594 A	2017/11/21
		RU 2016118594 A3	2018/05/15
		RU 2660853 C2	2018/07/10
		SG 11201602765 A	2016/05/30
		TW 201522398 A	2015/06/16
		TW I649344 B	2019/02/01
		US 2016-0257770 A1	2016/09/08
		US 2017-0183424 A1	2017/06/29
		US 9963519 B2	2018/05/08
		WO 2015-055510 A1	2015/04/23
		ZA 201603258 B	2017/08/30
KR 10-2016-0079810 A	2016/07/06	CN 105764975 A	2016/07/13
		CN 105764975 B	2018/05/25
		EP 3058024 A1	2016/08/24
		JP 2016-534170 A	2016/11/04
		JP 6178508 B2	2017/08/09
		MX 2016004885 A	2016/10/12
		RU 2016118592 A	2017/11/21
		RU 2016118592 A3	2018/05/16
		RU 2662541 C2	2018/07/26
		SG 11201602766 A	2016/05/30
		US 10005857 B2	2018/06/26
		US 2016-0280815 A1	2016/09/29
		WO 2015-055508 A1	2015/04/23
		ZA 201603260 B	2017/08/30
KR 10-1830492 B1	2018/02/20	CN 106995541 A	2017/08/01
		CN 106995541 B	2019/10/01
		JP 2017-132986 A	2017/08/03
		JP 6615739 B2	2019/12/04
		KR 10-2017-0089112 A	2017/08/03