

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/111557 A1

- (51) 국제특허분류:

<i>C08C 19/25</i> (2006.01)	<i>C08L 25/10</i> (2006.01)
<i>C08C 19/22</i> (2006.01)	<i>C08L 9/00</i> (2006.01)
<i>C08F 8/30</i> (2006.01)	<i>C08K 3/36</i> (2006.01)
<i>C08F 8/42</i> (2006.01)	<i>C08K 3/04</i> (2006.01)
<i>C08F 36/06</i> (2006.01)	<i>B60C 1/00</i> (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015237
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 23일 (23.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0186332 2015년 12월 24일 (24.12.2015) KR
10-2016-0177039 2016년 12월 22일 (22.12.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이희승 (LEE, He Seung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김노마 (KIM, No Ma); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 손해성 (SOHN, Hae Sung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 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, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: NOVEL COMPOUND CONTAINING SILYL GROUP, MODIFIED CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER, AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭 : 실릴기 함유 신규 화합물, 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a modifying agent useful for polymer modification, a method for preparing a modified conjugated diene-based polymer by using the same, and a modified conjugated diene-based polymer prepared by the method. In a modified conjugated diene-based polymer according to the present invention, a hydroxyl group is bonded with a silyl group, and thus the affinity of the modified conjugated diene-based polymer with a silica-based filler may be excellent. Therefore, the processability of a rubber composition including the modified conjugated diene-based polymer may be excellent, and consequently, products (for example, tires) manufactured using the rubber composition may have excellent tensile strength, wear resistance, and viscoelastic properties.

(57) 요약서: 본 발명은 중합체 변성에 유용한 변성제, 이를 이용한 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법 및 이를 통하여 제조된 변성 공액디엔계 중합체에 관한 것이다. 이에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 수산기 및 실릴기가 결합되어 있어 실리카계 충전제와의 친화성이 우수할 수 있다. 따라서, 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 가공성이 우수할 수 있으며, 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 가공품(예컨대, 타이어)은 인장강도, 내마모성 및 점탄성 특성이 우수할 수 있다.



WO 2017/111557 A1

명세서

발명의 명칭: 실릴기 함유 신규 화합물, 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
 [2] 본 출원은 2015.12.24자 한국 특허 출원 제10-2015-0186332호 및 2016.12.22자 한국 특허 출원 제10-2016-0177039호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
 [3] [기술분야]
 [4] 본 발명은 중합체 변성에 유용한 실릴기 함유 화합물, 상기 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
 [5]

배경기술

- [6] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 주행 저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 웨트 스키드 저항으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.
 [7] 타이어의 주행 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50°C 내지 80°C의 반발탄성, $\tan \delta$, 굽리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 $\tan \delta$ 또는 굽리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.
 [8] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 웨트 스키드 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 (공)중합체가 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 BR 고무의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액 중합 의한 SBR 고무가 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.
 [9] 이러한 용액중합 SBR이 타이어용 고무 재료로 사용되는 경우 상기 SBR 내의 비닐 함량을 증가시킴으로써 고무의 유리전이온도를 상승시켜 주행저항 및 제동력과 같은 타이어 요구 물성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도를 적절히 조절함으로써 연료소모를 줄일 수 있다.

[10] 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 사용되고 있다.

[11] 예를 들어, 미국특허 제4,397,994호에는 일관능성 개시제인 알킬리튬을 이용하여 비극성 용매하에서 스티렌-부타디엔을 중합하여 얻어진 중합체의 사슬 말단의 활성 음이온을 주석화합물과 같은 결합제를 사용하여 결합시킨 기술을 제시하였다.

[12]

[13] 한편, 타이어 트레드의 보강성 충전제로서 카본블랙 및 실리카 등이 사용되고 있는데, 보강성 충전제로서 실리카를 이용하는 경우 저히스테리시스 손실성 및 웨트 스키드 저항성이 향상된다는 장점이 있다. 그러나, 소수성 표면의 카본블랙 대비 친수성 표면의 실리카는 고무와의 친화성이 낮아 분산성이 나쁘다는 결점을 가지고 있어, 분산성을 개선시키거나 실리카-고무 간의 결합 부여를 행하기 위해 별도의 실란 커플링제를 사용할 필요가 있다.

[14] 이에, 고무 분자 말단부에 실리카와의 친화성이나 반응성을 갖는 관능기를 도입하는 방안이 이루어지고 있으나, 그 효과가 충분하지 않은 실정이다.

[15] 따라서, 실리카를 비롯한 충전제와의 친화성이 높은 고무의 개발이 필요한 실정이다.

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 중합체 변성에 유용한 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[18] 본 발명의 다른 목적은 상기 화합물을 유래의 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것이다.

[19] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 화합물을 이용한 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

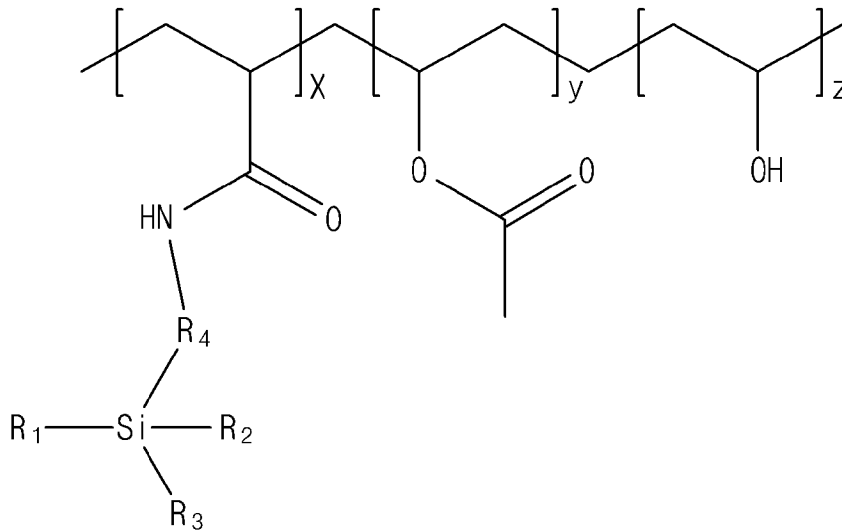
[20]

과제 해결 수단

[21] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물을 제공한다:

[22] [화학식 1]

[23]



[24] 상기 화학식 1에서,

[25] R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,[26] R₄는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[27] x, y 및 z는 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 x+y+z는 1이고,

[28] x는 0.1 내지 0.8이고,

[29] y는 0.1 내지 0.8이며,

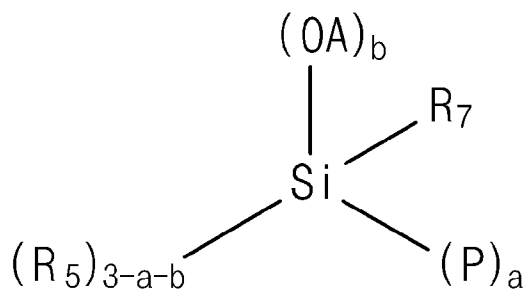
[30] z는 0.1 내지 0.8이다.

[31]

[32] 또한, 본 발명은 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 상기의 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다:

[33] [화학식 4]

[34]



[35] 상기 화학식 4에서,

[36] R₅는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3

내지 20의 알릴기이고,

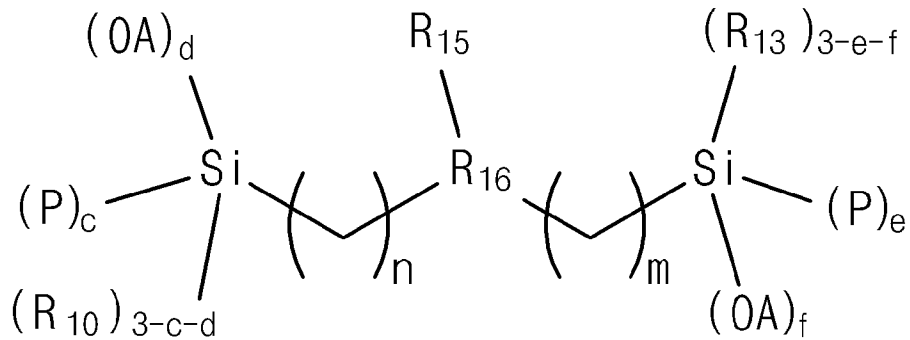
[37] R_7 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N, O 및 S 중에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬 실릴기이고,

[38] P는 공액디엔계 중합체 사슬이고,

[39] a 및 b는 서로 독립적으로 1 또는 2의 정수이되, a+b는 2 또는 3이고,

[40] [화학식 5]

[41]



[42] 상기 화학식 5에서,

[43] R_{10} 및 R_{13} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이고,

[44] R_{15} 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N, O 및 S 중에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬 실릴기이고,

[45] R_{16} 은 N, O 또는 S의 헤테로 원자이되, R_{16} 이 O 또는 S인 경우 R_{15} 는 존재하지 않고,

[46] P는 공액디엔계 중합체 사슬이고,

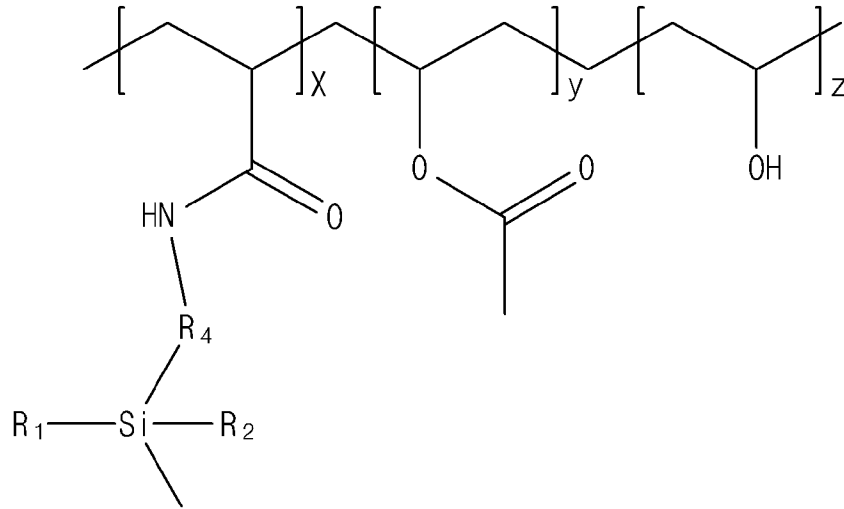
[47] c 내지 f는 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이되, c+e는 1 내지 5이고, d+f는 1 내지 3이고,

[48] n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 1000의 정수이며,

[49] 상기 화학식 4 및 화학식 5에서, A는 하기 화학식 6으로 표시되는 치환기이며,

[50] [화학식 6]

[51]



[52] 상기 화학식 6에서,

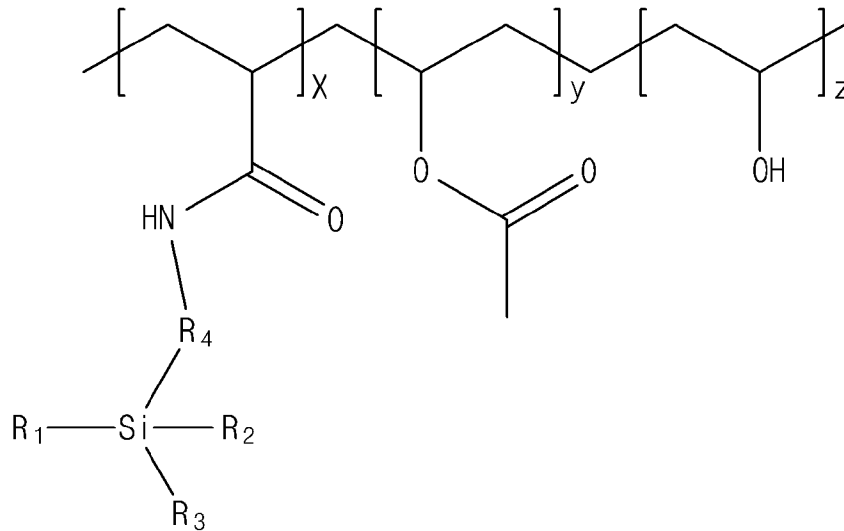
[53] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이고,[54] R_4 는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,[55] x, y 및 z 는 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 $x+y+z$ 는 1이고,[56] x 는 0.1 내지 0.8이고,[57] y 는 0.1 내지 0.8이며,[58] z 는 0.1 내지 0.8이다.

[59]

[60] 아울러, 본 발명은 탄화수소 용매 중에서, 유기금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 적어도 일 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 상기 활성 중합체를 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물과 1차 반응시키는 단계(단계 2); 및 상기 1차 반응 후 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물과 2차 반응시키는 단계(단계 3)를 포함하는 상기의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[61] [화학식 2]

[73]



[74] 상기 화학식 1에서,

[75] R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,[76] R_4 는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,[77] x , y 및 z 는 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 $x+y+z$ 는 1이고,[78] x 는 0.1 내지 0.8이고,[79] y 는 0.1 내지 0.8이며,[80] z 는 0.1 내지 0.8이다.

[81]

발명의 효과

[82] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 수산기 및 실릴기가 결합되어 있어 실리카계 충전제와의 친화성이 우수할 수 있다. 이에, 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 가공성이 우수할 수 있으며, 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 가공품(예컨대, 타이어)은 인장강도, 점탄성 특성이 우수할 수 있다.

[83]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[84] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[85] 본 명세서 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.

[86]

[87] 본 발명은 중합체, 예컨대 공액디엔계 중합체의 변성제로 유용하게 사용할 수 있는 실릴기 함유 화합물을 제공한다.

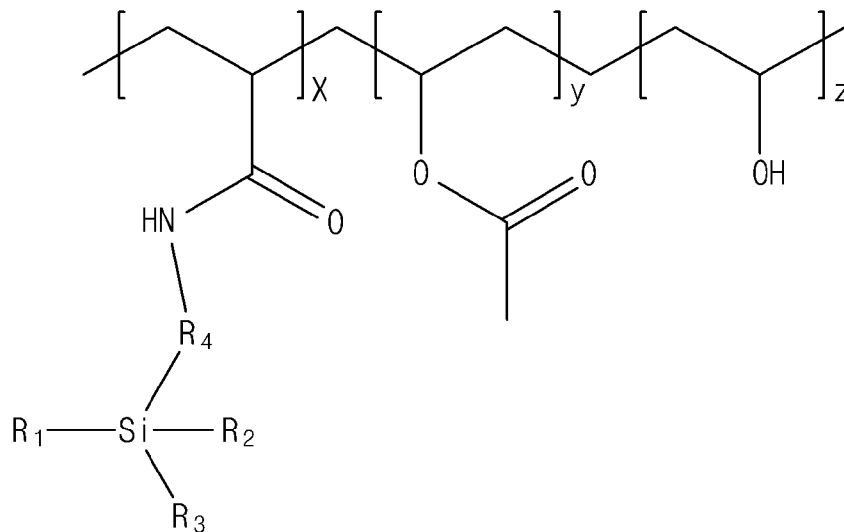
[88]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[89]

[화학식 1]

[90]



[91]

상기 화학식 1에서,

[92]

R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

[93]

R_4 는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[94]

x , y 및 z 는 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 $x+y+z$ 는 1이고,

[95]

x 는 0.1 내지 0.8이고,

[96]

y 는 0.1 내지 0.8이며,

[97]

z 는 0.1 내지 0.8이다.

[98]

[99]

구체적으로, 상기 화학식 1에 있어서, R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, R_4 는 실란기와 이소시아네이트기를 연결하는 연결기로서 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기인 것일 수 있다.

[100]

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화합물은 중합체용 변성제일 수 있고, 구체적으로는 공액디엔계 중합체용 변성제인 것일 수 있다.

[101] 또한, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물은 수산기 및 알콕시실란기를 포함함으로써 공액디엔계 중합체를 고변성율로 용이하게 변성시킬 수 있으며, 이를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 타이어 등의 성형품의 내마모성, 점탄성 특성 등이 개선될 수 있다. 구체적으로, 상기 화합물은 분자 내에 수산기 및 알콕시실란기를 가지고 있어 공액디엔계 중합체의 활성 부위에 대해 높은 반응성을 나타냄으로써 공액디엔계 중합체를 높은 변성율로 변성시킬 수 있다. 또한, 변성제에 의하여 치환된 관능성 작용기를 갖는 변성 공액디엔계 중합체는 충전제와의 친화도가 개선될 수 있으며, 이에 가공성이 개선될 수 있다.

[102]

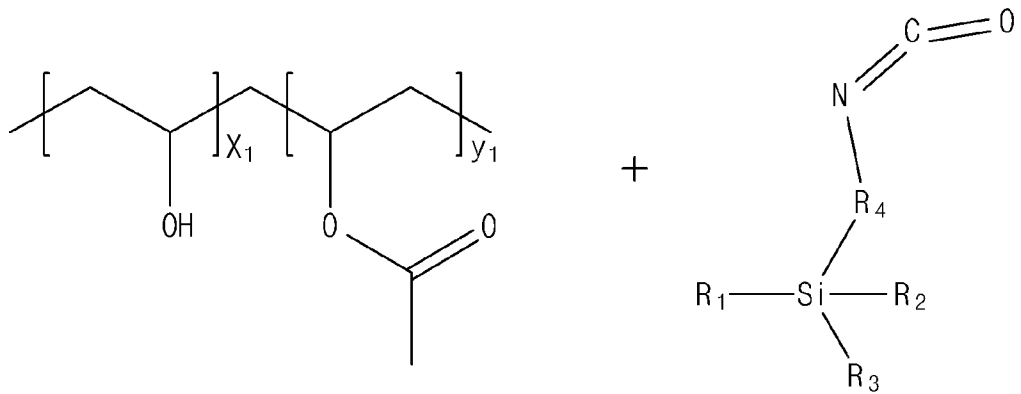
[103] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물은 검화시킨 폴리비닐아세테이트(PVA)와 실릴기를 함유하는 단량체를 중합반응시켜 제조된 것일 수 있으며, 예컨대 검화시킨 폴리비닐아세테이트에 실릴기를 함유하는 단량체를 상기 검화시킨 폴리비닐아세테이트 대비 0.1 mol 내지 10 mol 당량, 더욱 구체적으로는 1 mol 내지 2 mol 당량으로 반응시켜 제조된 것일 수 있다. 이때, 상기 검화시킨 폴리비닐아세테이트(PVA)는 폴리비닐아세테이트를 검화반응시켜 제조된 것으로, 전체몰수 대비 1 mol% 내지 99 mol%의 수산기를 포함하고, 100 g/mol 내지 50,000 g/mol의 중량평균분자량을 나타내는 것일 수 있다. 구체적으로는, 상기 검화시킨 폴리비닐아세테이트는 전체몰수 대비 1 mol% 내지 80 mol%의 수산기를 포함하고, 1000 g/mol 내지 30,000 g/mol의 중량평균분자량을 나타내는 것일 수 있다.

[104]

[105] 일 구체적인 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물은 하기 반응식 1을 통하여 제조된 것일 수 있다.

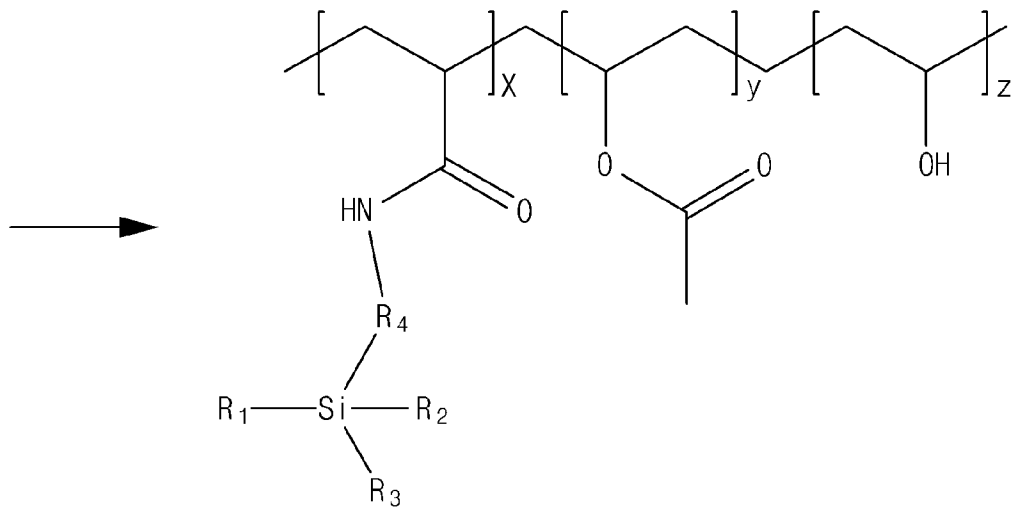
[106] [반응식 1]

[107]



[화학식 7]

[화학식 8]



[화학식 1]

[108] 상기 반응식 1에서, 화학식 1, 화학식 7 및 화학식 8의 R_1 내지 R_4 및 x , y 및 z 는 전술한 화학식 1에서 정의한 바와 같고, 화학식 7에서 x_1 및 y_1 은 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 $x_1 + y_1 = 1$ 이고, x_1 은 0.1 내지 0.9이며, y_1 은 0.1 내지 0.9이다.

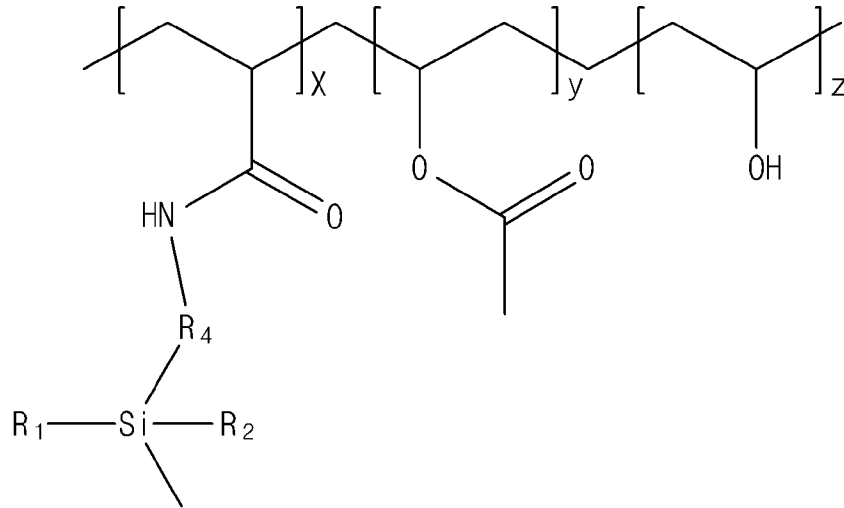
[109]

[110] 또한, 본 발명은 보강성 충전제, 특히 실리카계 충전제와의 친화성이 우수하여 가공성이 개선된 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[111] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되고, 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물 유래 작용기를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[112] [화학식 4]

- [125] P는 공액디엔계 중합체 사슬이고,
 [126] c 내지 f는 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이되, c+e는 1 내지 5이고, d+f는 1 내지 3이고,
 [127] n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 1000의 정수이며,
 [128] 상기 화학식 4 및 화학식 5에서, A는 하기 화학식 6으로 표시되는 치환기이며,
 [129] [화학식 6]
 [130]

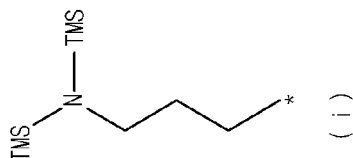
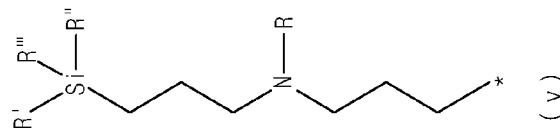
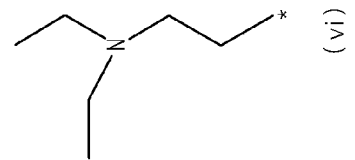
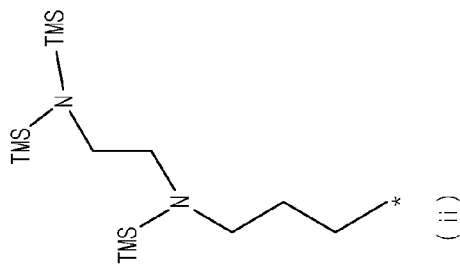
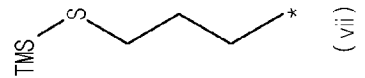
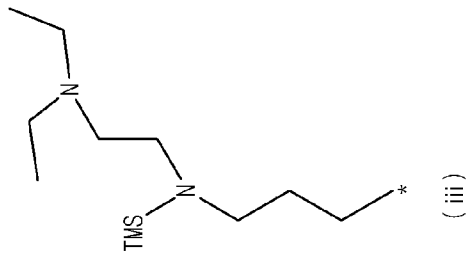
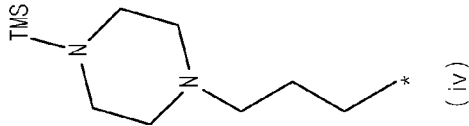


- [131] 상기 화학식 6에서,
 [132] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이고,
 [133] R_4 는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
 [134] x, y 및 z는 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 $x+y+z$ 는 1이고,
 [135] x는 0.1 내지 0.8이고,
 [136] y는 0.1 내지 0.8이며,
 [137] z는 0.1 내지 0.8이다.
 [138] 구체적으로, 상기 화학식 4 내지 화학식 6에서, R_1 , R_2 , R_5 , R_{10} 및 R_{13} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, R_4 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_7 및 R_{15} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N 또는 S를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_{16} 은 N인 것일 수 있다.
 [139] 더욱 구체적으로, 상기 R_7 및 R_{15} 는 서로 독립적으로 화학식 $(X_1)_j-H_1-(X_2)_{h_j}$ 로 표시되는 치환기일 수 있으며, 여기에서 X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 알킬기, $-NR'R''$, $-SiR'R''R'''$, $[-Y-SiR'R''R''']$ 또는 $[-Y-H_2-(Z)_{k-1}]$ 이고, 상기 X_1 및 X_2 는 서로 결합하여 하나의 고리를 형성할 수 있으며, 상기 Y는 2가의 연결기로

알킬렌기일 수 있고, 상기 Z는 서로 독립적으로 수소원자, 알킬기, $-NR'R''$ 또는 $-SiR'R''R'''$ 일 수 있다. 이때, 상기 H_1 및 H_2 는 서로 독립적으로 N 또는 S일 수 있고, R' , R'' 및 R''' 는 서로 독립적으로 수소원자 또는 알킬기일 수 있고, h는 H_1 의 원자가 수이고, k은 H_2 의 원자가 수이며, j는 0 내지 2의 정수일 수 있다.

[140] 상기 R_7 및 R_{15} 의 더욱 구체적인 예로는 하기 화학식 (i) 내지 (vii)로 표시되는 치환기일 수 있으며, 하기 화학식에서 TMS는 트리메틸실란, R은 알킬기를 나타내는 것일 수 있다.

[141]



[142] 상기 화학식 (i) 내지 (vii)에서 *는 치환기의 결합위치를 나타내는 것이다.

[143] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법에 의하여 제조된 것일 수 있으며, 이에 후술하는 화학식 2 또는 화학식 3 유래 작용기 및 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물 유래

작용기를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로 수산기 및 실릴기를 포함하고 있는 것일 수 있다. 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체 내 수산기 및 실릴기의 결합비율은 2차 반응시 사용되는 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물에 따라 상이할 수 있다.

- [144] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 중합체 사슬에 수산기와 실릴기가 결합되어 있어 충전제, 특히 실리카계 충전제와의 친화성이 우수할 수 있다. 이에, 상기 충전제와의 배합 물성이 우수할 수 있어 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 가공성이 우수할 수 있으며, 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품, 예컨대 타이어의 인장강도, 내마모성 및 젖은 노면 저항성이 개선될 수 있다.
- [145]
- [146] 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 단독 중합체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 것일 수 있다.
- [147] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 공중합체일 경우에는 상기 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있다.
- [148] 여기에서, 상기 "랜덤 공중합체(random copolymer)"는 공중합체를 이루는 구성 단위가 무질서하게 배열된 것을 나타내는 것일 수 있다.
- [149] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 단위를 40 중량% 이하, 구체적으로는 10 중량% 내지 40 중량%, 더욱 구체적으로는 15 중량% 내지 40 중량%로 포함하는 것일 수 있다.
- [150] 여기에서, 상기 "유래 단위"는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있다.
- [151]
- [152] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균분자량이 1,000 g/mol 내지 5,000,000 g/mol인 것일 수 있으며, 구체적으로는 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol인 것일 수 있다.
- [153] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 중량평균분자량이 2,000 g/mol 내지 10,000,000 g/mol인 것일 수 있으며, 구체적으로는 20,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol인 것일 수 있다.
- [154] 여기에서, 상기 중량평균분자량 및 수평균분자량은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이다.
- [155]
- [156] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 구체적으로는 10 중량% 이상, 보다 구체적으로는 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있고, 비닐 함량이 상기 범위일 경우 유리전이온도가 적절한 범위로 조절될 수 있어 타이어에 적용 시 주행저항 및 제동력과 같은 타이어에 요구되는 물성이 우수할 뿐 아니라 연료소모를 줄이는 효과가 있다.

[157] 이때, 상기 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체 또는 공액디엔계 단량체로 이루어진 공액디엔계 중합체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 나타내는 것이다.

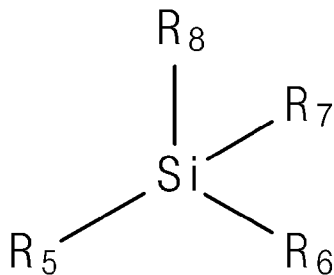
[158]

[159] 또한, 본 발명은 상기의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[160] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 유기금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 적어도 일 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 상기 활성 중합체를 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물과 1차 반응시키는 단계(단계 2); 및 상기 1차 반응 후 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 상기의 화합물과 2차 반응시키는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[161] [화학식 2]

[162]



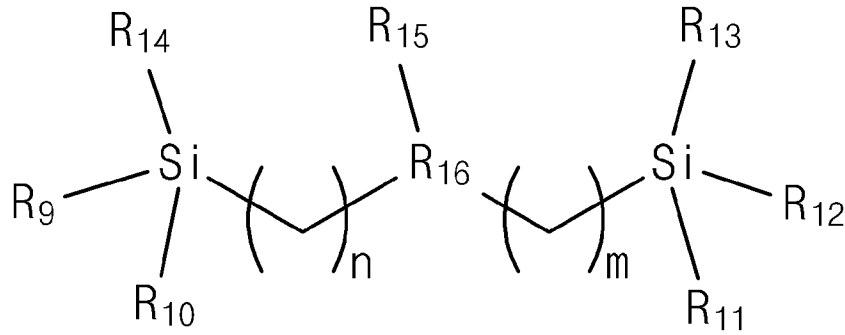
[163] 상기 화학식 2에서,

[164] R_5 , R_6 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_5 , R_6 및 R_8 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

[165] R_7 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N, O 및 S 중에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬 실릴기이고,

[166] [화학식 3]

[167]



[168] 상기 화학식 3에서, R_9 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_9 내지 R_{14} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

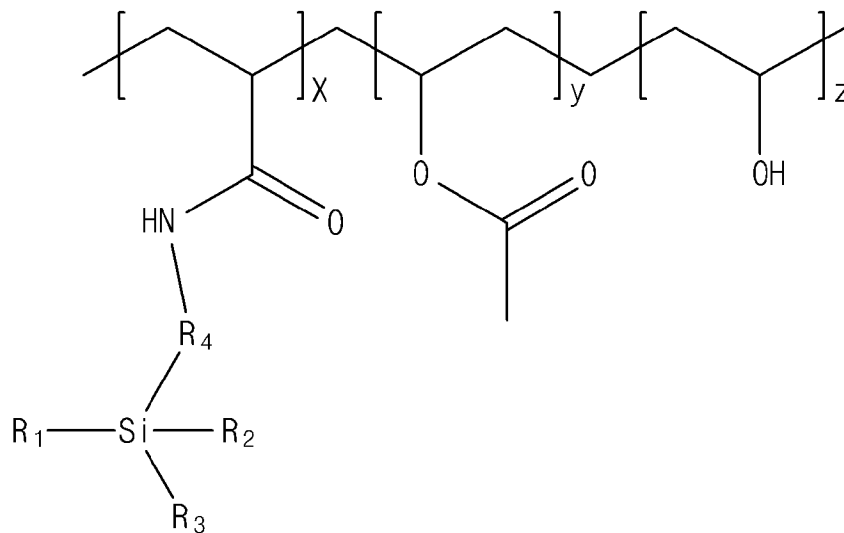
[169] R_{15} 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N, O 및 S 중에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬 실릴기이고,

[170] R_{16} 은 N, O 또는 S의 헤테로 원자이되, R_{16} 이 O 또는 S인 경우 R_{15} 는 존재하지 않고,

[171] n 및 m 은 서로 독립적으로 1 내지 1000의 정수이고,

[172] [화학식 1]

[173]



[174] 상기 화학식 1에서,

[175] R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

- [176] R_4 는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
 [177] x, y 및 z 는 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 $x+y+z$ 는 1이고,
 [178] x 는 0.1 내지 0.8이고,
 [179] y 는 0.1 내지 0.8이며,
 [180] z 는 0.1 내지 0.8이다.
 [181]
 [182] 구체적으로는, 상기 화학식 1에서 R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, R_4 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기인 것일 수 있다.
 [183] 또한, 상기 화학식 2에서, R_5, R_6 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이되, R_5, R_6 및 R_8 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, R_7 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N 또는 S 를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 것일 수 있다.
 [184] 또한, 상기 화학식 3에서, R_9 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이되, R_9 내지 R_{14} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, R_{15} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N 또는 S 를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_{16} 은 N 이고, n 및 m 은 서로 독립적으로 1 내지 50의 정수인 것일 수 있다.
 [185]
 [186] 상기 단계 1은 적어도 일 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하기 위한 단계로, 탄화수소 용매 중에서 유기금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합함으로써 수행할 수 있다.
 [187] 상기 단계 1의 중합은 단량체로서 전술한 바와 같이 공액디엔계 단량체 단독 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 함께 사용하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법을 통해 제조된 중합체는 공액디엔계 단량체 유래의 단독 중합체이거나, 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 유래의 공중합체일 수 있다.
 [188] 상기 공액디엔계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
 [189] 상기 방향족 비닐계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 스티렌,

α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[190] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체유래의 공중합체인 경우, 상기 공액디엔계 단량체는 제조된 변성 공액디엔계 중합체 내 공액디엔계 단량체 유래 단위가 60 중량% 이상, 구체적으로는 60 중량% 내지 90 중량%, 더 구체적으로는 60 중량% 내지 85 중량%로 포함되도록 하는 양으로 사용하는 것일 수 있다.

[191]

[192] 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.

[193]

[194] 상기 유기금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol로 사용하는 것일 수 있다.

[195]

상기 유기금속 화합물은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 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 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드, 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[196]

[197] 상기 단계 1의 중합은 필요에 따라 극성 첨가제를 더 첨가하여 수행하는 것일 수 있으며, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 10 중량부로 첨가하는 것일 수 있다. 구체적으로는, 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 1 중량부, 더욱 구체적으로는 0.005 중량부 내지 0.1 중량부로 첨가하는 것일 수 있다.

[198]

상기 극성 첨가제는 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[199]

본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기의 극성 첨가제를 사용함으로써 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의

반응속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도할 수 있다.

- [200] 상기 단계 1의 중합은 단열중합을 통해 수행하거나, 등온중합을 통해 수행하는 것일 수 있다.
- [201] 여기에서, 단열중합은 다관능성 음이온 중합 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 나타내는 것이고, 상기 등온중합은 상기 다관능성 음이온 중합 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하거나 열을 뺀 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 나타내는 것이다.
- [202] 상기 중합은 -20°C 내지 200°C 의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 0°C 내지 150°C , 더욱 구체적으로는 10°C 내지 120°C 의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있다.
- [203]
- [204] 상기 단계 2는 상기 활성 중합체와 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물과 1차 반응시켜 중합체 사슬에 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물 유래 작용기를 결합시키기 위한 단계이다.
- [205] 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물은 유기금속 화합물 1 mol 대비 0.01 mol 내지 5 mol이 되는 비율로 사용하는 것일 수 있다.
- [206]
- [207] 상기 단계 3은 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물 유래 작용기 및 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물 유래 작용기가 결합된 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위한 단계로, 상기 1차 반응 후 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물과 2차 반응시키는 단계이다.
- [208] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 변성제는 상기 1차 반응 후 중합체 사슬 내 미반응 알콕시기와 결합되는 것일 수 있으며, 유기금속 화합물 1 mol 대비 0.01 mol 내지 5 mol이 되는 비율로 사용하는 것일 수 있다.
- [209]
- [210] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 2 및 단계 3의 1차 반응 및 2차 반응은 중합체에 관능기를 도입시키기 위한 변성반응으로, 구체적으로는 1차 반응은 커플링 반응 또는 변성반응인 것일 수 있고, 2차 반응은 변성반응일 수 있다. 상기 각 반응은 10°C 내지 120°C 의 온도범위에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [211] 한편, 상기 2차 반응은 1차 반응 후 제조된 중합물을 회수하는 단계에서 상기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 변성제를 투입함으로써 수행하는 것일 수도 있다.
- [212]
- [213] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 단계 3 이후 필요에 따라 용매 및

미반응 단량체 회수 및 건조 중 1 이상의 단계를 더 포함할 수 있다.

[214]

[215] 아울러, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

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

[217] 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.

[218] 구체적으로, 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), 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체(SSBR), 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), 폴리실리콘 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, 부틸 고무, 할로젠화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[219] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 200 중량부의 충전제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 충전제는 실리카계 충전제, 카본블랙계 충전제 또는 이들 조합인 것일 수 있다.

[220] 한편, 상기 충전제로서 실리카계 충전제가 사용될 경우 분산성이 크게 개선되고, 상기 충전제의 실리카 입자가 변성 공액디엔계 중합체 말단과 결합함으로써 히스테리시스 손실이 크게 감소되는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 충전제로서 실리카계 충전제를 사용할 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위해 실란 커플링제가 함께 사용하는 것일 수 있다.

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

비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술퍼드,
 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술퍼드,
 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술퍼드,
 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술퍼드,
 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란,
 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란,
 2-머캅토프로필트리에톡시실란,
 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드,
 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드,
 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드,
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드,
 3-트리에톡시실릴프로필벤조릴테트라술퍼드,
 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드,
 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드,
 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술퍼드,
 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드 또는
 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드 등을 들 수 있으며, 이들 중
 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 보장성
 개선 효과를 고려할 때 상기 실란 커플링제는
 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드 또는
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술퍼드일 수 있다.

[222]

[223] 또한, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물에 있어서는, 고무
 성분으로서 활성 부위에 실리카계 충전제와의 친화성이 높은 관능기가 도입된
 변성 공액디엔계 중합체가 사용되고 있기 때문에, 실란 커플링제의 배합량은
 통상의 경우보다 저감될 수 있다. 구체적으로, 상기 실란 커플링제는 실리카계
 충전제 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 20 중량부로 사용될 수 있다. 상기한
 범위로 사용될 때, 커플링제로서의 효과가 충분히 발휘되면서도 고무 성분의
 젤화를 방지할 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 실란 커플링제는 실리카 100
 중량부에 대하여 5 중량부 내지 15 중량부로 사용될 수 있다.

[224]

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

[226] 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.

[227]

[228] 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.

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

[230] 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, 예컨대 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 100 중량부, 구체적으로는 20 중량부 내지 80 중량부로 포함될 수 있다. 만약, 공정유가 상기 함량으로 포함될 때, 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지할 수 있다.

[231] 또한, 상기 노화방지제로는 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.

[232]

[233] 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.

[234] 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.

[235]

[236] 더 나아가, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.

[237] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를

포함하는 것일 수 있다.

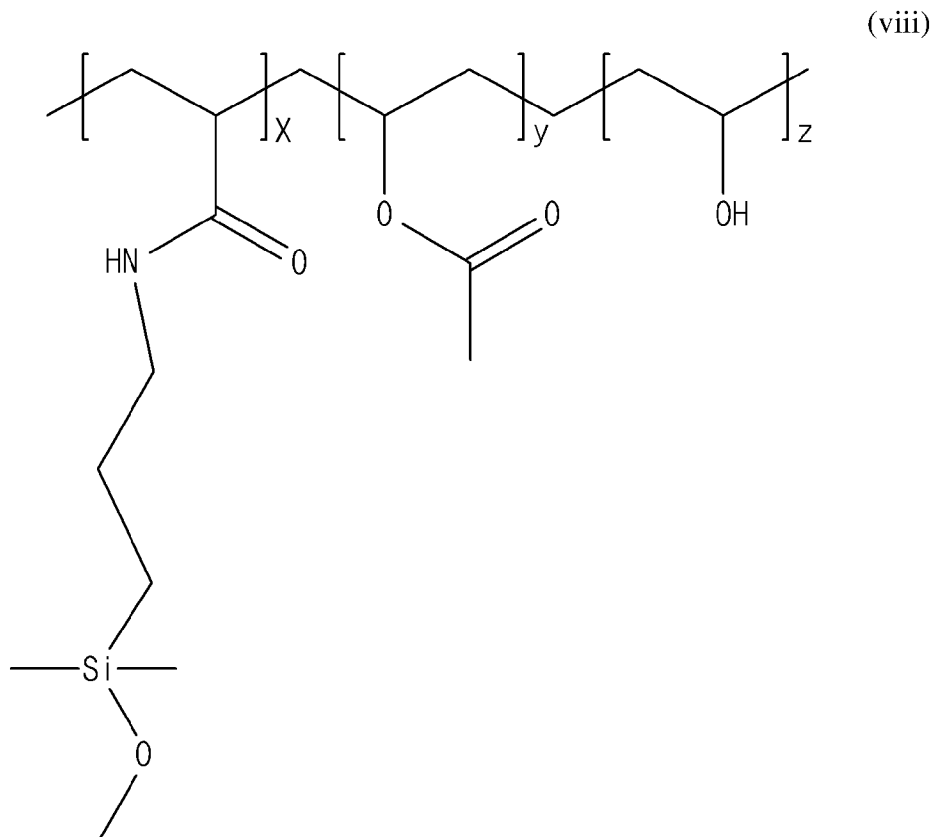
[238]

[239] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[240] **제조예 1**

[241] 에탄올 중에서 검화된 폴리비닐아세테이트(검화도 85 mol%, 중량평균분자량 4,000 g/mol) 1 mmol에 (디메틸메톡시실릴)프로필이소시아네이트((dimethylmethoxysilyl)propylisocyanate) 10 mmol을 교반하여 혼합하고 80°C에서 24시간 동안 반응시켜 하기 화학식 (viii)로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물을 제조하였다. 제조된 하기 화학식 (viii)로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물은 핵자기공명 분광학적 분석(HNMR)을 통하여 확인하였다.

[242]



[243] 상기 화학식 (viii)에서, x 는 0.2, y 는 0.1이고, z 는 0.7이다.

[244] $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-d}_6$) δ 0.1(broad, Si-CH₃), 0.7(broad, CH₂-CH₂), 0.9(broad, CH₂-CH₂), 1.5(broad, CH₂-CH₂), 2.0(broad, OCO-CH₃), 3.5(broad, Si-OCH₃), 4.0(broad, CH₂-CH), 4.5(broad, CH-OH), 6.7(broad, 1H).

[245] 분석 결과 δ 6.7(broad, 1H)가 발생하였고, 이를 통하여 검화된 폴리비닐아세테이트의 -OH에 (디메틸메톡시실릴)프로필이소시아네이트의

-NCO가 결합되었음을 확인하였다.

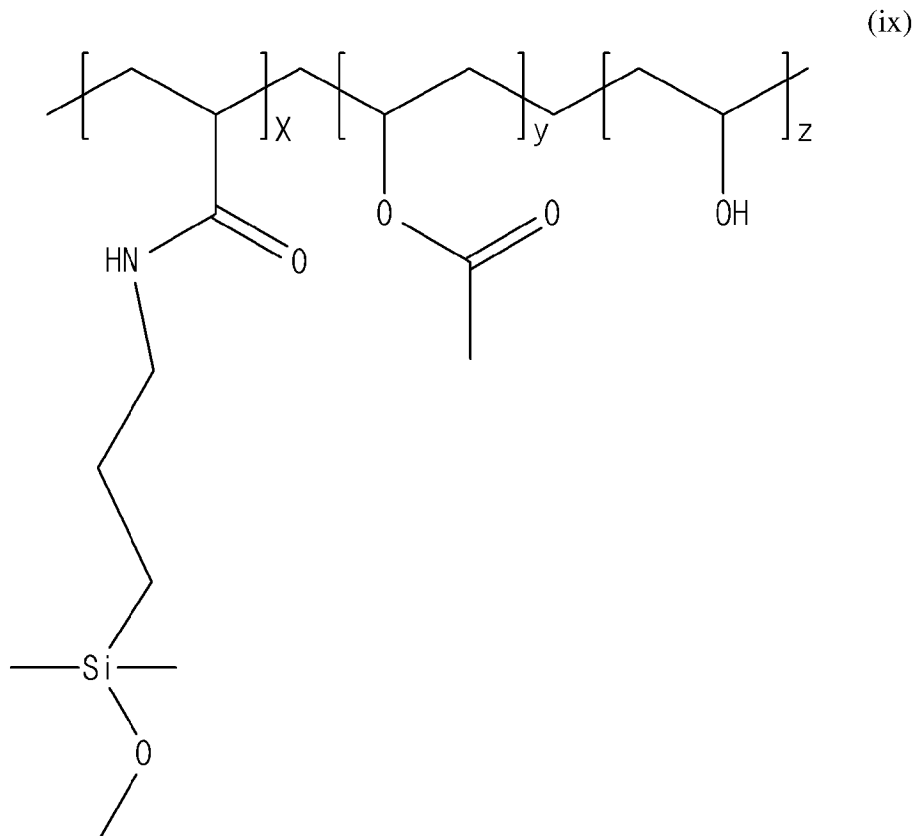
[246]

[247] 제조예 2

[248] 에탄올 중에서 검화된 폴리비닐아세테이트(검화도 40 mol%, 중량평균분자량 4,000 g/mol) 1 mmol에

(디메틸메톡시실릴)프로필이소시아네이트((dimethylmethoxysilyl)propylisocyanate) 10 mmol을 교반하여 혼합하고 80°C에서 24시간 동안 반응시켜 하기 화학식 (ix)로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물을 제조하였다. 제조된 하기 화학식 (ix)로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물은 핵자기공명 분광학적 분석(HNMR)을 통하여 확인하였다.

[249]



[250] 상기 화학식 (ix)에서, x는 0.24, y는 0.49이고, z는 0.27이다.

[251] ^1H NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_d_6$) δ 0.1(broad, Si-CH₃), 0.7(broad, CH₂-CH₂), 0.9(broad, CH₂-CH₂), 1.5(broad, CH₂-CH₂), 2.0(broad, OCO-CH₃), 3.5(broad, Si-OCH₃), 4.0(broad, CH₂-CH), 4.5(broad, CH-OH), 6.7(broad, 1H).

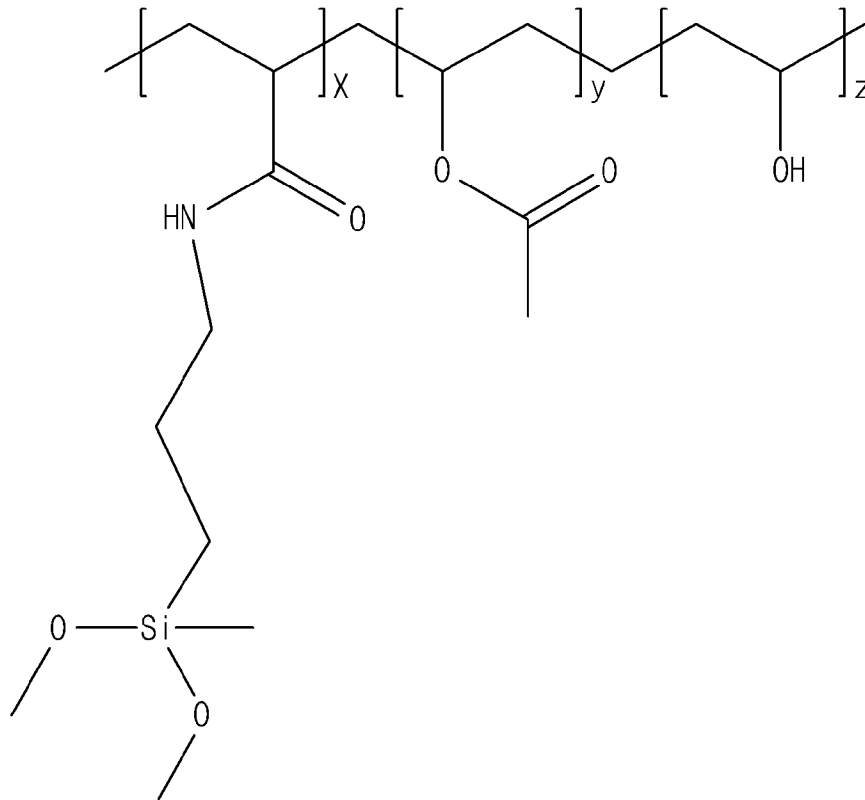
[252] 분석 결과 δ 6.7(broad, 1H)가 발생하였고, 이를 통하여 검화된 폴리비닐아세테이트의 -OH에 (디메틸메톡시실릴)프로필이소시아네이트의 -NCO가 결합되었음을 확인하였다.

[253]

[254] 제조예 3

[255] 에탄올 중에서 검화된 폴리비닐아세테이트(검화도 85 mol%, 중량평균분자량 4,000 g/mol) 1 mmol에 (디메톡시메틸실릴)프로필이소시아네이트((dimethoxymethylsilyl)propylisocyanate) 10 mmol을 교반하여 혼합하고 80°C에서 24시간 동안 반응시켜 하기 화학식 (x)로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물을 제조하였다. 제조된 하기 화학식 (x)로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물은 핵자기공명 분광학적 분석(HNMR)을 통하여 확인하였다.

[256] (x)



[257] 상기 화학식 (ix)에서, x는 0.2, y는 0.1이고, z는 0.7이다.

[258] ^1H NMR (500 MHz, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_d_6$) δ 0.1(broad, Si-CH₃), 0.7(broad, CH₂-CH₂), 0.9(broad, CH₂-CH₂), 1.5(broad, CH₂-CH₂), 2.0(broad, OCO-CH₃), 3.5(broad, Si-OCH₃), 4.0(broad, CH₂-CH), 4.5(broad, CH-OH), 6.7(broad, 1H).

[259] 분석 결과 δ 6.7(broad, 1H)가 발생하였고, 이를 통하여 검화된 폴리비닐아세테이트의 -OH에 (디메톡시메틸실릴)프로필이소시아네이트의 -NCO가 결합되었음을 확인하였다.

[260]

[261] 실시예 1

[262] 20 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3 부타디엔 710 g 및 노말헥산 5000 g, 극성첨가제로 DTP(2,2-디(2-테트라히드로푸릴)프로판) 0.86 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40에 도달했을 때,

n-부틸리튬 4 mmol을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 20여분 경과 후 1,3-부타디엔 20 g을 투입하여 중합체 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후

(N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란((N,N-dimethylaminopropyl)trimethoxy silane) 4 mmol을 투입 후 30분간 반응을 진행시키고, 이후 상기 제조예 1에서 제조한 화합물 4 mmol을 투입 후 15분간 변성 반응을 진행하였다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 BHT(부틸레이티드하이드록시톨루엔)가 헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45 ml를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[263]

[264] **실시예 2**

[265] 제조예 1에서 제조한 화합물 대신에 제조예 2에서 제조된 화합물을 사용하여 변성 반응을 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[266]

[267] **실시예 3**

[268] 제조예 1에서 제조한 화합물 대신에 제조예 3에서 제조된 화합물을 사용하여 변성 반응을 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[269]

[270] **실시예 4**

[271] (N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란 대신에 비스(3-디메톡시메틸실릴프로필)-N-메틸아민(bis(3-dimethoxymethylsilylpropyl)-N-methylamine)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[272]

[273] **비교예 1**

[274] 20 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3 부타디엔 710 g 및 노말헥산 5000 g, 극성첨가제로 DTP(2,2-디(2-테트라히드로퓨릴)프로판) 0.86 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40에 도달했을 때, n-부틸리튬 4 mmol을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 20여분 경과 후 1,3-부타디엔 20 g을 투입하여 중합체 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후 클로로디메틸실란(chlorodimethylsilane) 4 mmol을 투입 후 15분간 반응을 더 진행하였다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 BHT(부틸레이티드하이드록시톨루엔)가 헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45 ml를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로

가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다. 여기에서, 상기 디클로로디메틸실란은 상기 실시예 1과 유사 수준의 분자량을 갖는 스티렌-부타디엔 공중합체를 얻기 위하여 사용된 것이다.

[275]

[276] **비교예 2**

[277] 20 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3 부타디엔 710 g 및 노말헥산 5000 g, 극성첨가제로 DTP(2,2-디(2-테트라히드로퓨릴)프로판) 0.86 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40에 도달했을 때, n-부틸리튬 4 mmol을 반응기에 투입하여 단일 승온 반응을 진행시켰다. 20여분 경과 후 1,3-부타디엔 20 g을 투입하여 중합체 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후 (N,N-디메틸아미노프로필)트리메톡시실란 4 mmol을 투입한 후 30분간 반응을 진행시켰다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 BHT(부틸레이티드하이드록시톨루엔)가 헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45 ml를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[278]

[279] **실험예 1**

[280] 상기 실시예 1 내지 실시예 3과 비교예 2의 각 변성 스티렌-부타디엔 공중합체 및 비교예 1의 스티렌-부타디엔 공중합체에 대하여 각각 공중합체 내 스티렌 유래단위 및 비닐 함량, 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn), 다분산지수(PDI), 및 무니점도(MV)를 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[281] 1) 스티렌 유래단위(SM) 비닐 함량 분석

[282] 각 공중합체 내 스티렌 유래단위(SM) 및 비닐 함량은 NMR을 이용하여 측정하였다.

[283]

[284] 2) 분자량 분석

[285] 각 공중합체의 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)은 40의 조건 하에서 GPC(gel permeation chromatograph) 분석으로 측정하였다. 이때, 컬럼(column)은 Polymer Laboratories 社의 PLgel Olexis 두 자루와 PLgel mixed-C 컬럼 한자루를 조합하여 사용하였고, 새로 교체한 컬럼은 모두 mixed bed 타입의 컬럼을 사용하였다. 또한, 분자량 계산시 GPC 기준물질(standard material)로서 PS(polystyrene)을 사용하였다. 다분산지수(PDI)는 상기 방법으로 측정된 중량평균분자량과 수평균분자량의 비(Mw/Mn)으로 계산하였다.

[286]

[287] 3) 무니점도 분석

[288] 각 공중합체의 무니점도는 MV-2000(Alpha Technologies 社)를 이용하여 각 시료 무게 15 g 이상 2개를 1분동안 예열한 후 100°C에서 4분 동안 측정하였다.

[289] [표1]

구분	스티렌(wt%)	비닐(wt%)	GPC			무니점도(MV)
			Mw(g/mol, X10 ⁴)	Mn(g/mol, X10 ⁴)	PDI	
실시예 1	27.1	43.1	30	20	1.5	50
실시예 2	26.5	42.5	34	22	1.6	55
실시예 3	27.3	44.1	31	21	1.5	53
실시예 4	27.3	44.1	31	21	1.5	53
비교예 1	26.2	43.1	28	20	1.4	47
비교예 2	27.1	43.0	29	18	1.6	45

[290]

[291] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 실시예 4의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 무니점도가 비교예 1 및 비교예 2의 공중합체 대비 무니점도가 상승하는 것을 확인하였다.

[292] 특히, 비교예 1의 스티렌-부타디엔 공중합체는 변성반응을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1 내지 실시예 4의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체와 동일한 조건을 통해 제조된 것으로, 상기 실시예 1 내지 실시예 4의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체가 비교예 1의 스티렌-부타디엔 공중합체 대비 무니점도가 상승함을 나타내는 상기 표 1의 결과는 상기 실시예 1 내지 실시예 4의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체가 변성이 이루어 졌음을 나타내는 것이다.

[293]

[294] **실험예 2**

[295] 상기 실시예 1 내지 실시예 4와 비교예 2의 각 변성 스티렌-부타디엔 공중합체 및 비교예 1의 스티렌-부타디엔 공중합체 각각을 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장특성 및 점탄성 특성을 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[296] 1) 고무 조성물의 제조

[297] 각 고무 조성물은 제1단 혼련과 제2단 혼련과정을 거쳐 제조하였다. 이때, 변성 공액디엔계 공중합체를 제외한 물질의 사용량은 변성 공액디엔계 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 나타낸 것이다. 제1단 혼련에서는 온도제어장치를 부착한 반바리믹서를 사용하여 상기 각 변성 공액디엔계 공중합체 137.5 중량부, 실리카 70 중량부, 실란 커플링제로서 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드 11.2 중량부, 공정오일(process oil, TDAE) 25 중량부, 노화방지제(TMDQ) 2 중량부, 산화아연(ZnO) 3 중량부 및 스테아린산(stearic acid) 2 중량부, 왁스 1 중량부를 배합하여 혼련하였다. 이때, 혼련기의 온도를 제어하고 145~155°C의 배출온도에서 1차 배합물을 얻었다. 제2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉각한 후 혼련기에 고무 촉진제(CZ) 1.75 중량부, 황분말 1.5 중량부, 및 가황 촉진제 2 중량부를 첨가하고 100°C 이하의 온도에서 믹싱하여 2차 배합물을 얻었다. 이후 100°C에서 20분 동안 큐어링 공정을 거쳐 각 고무 조성물을 제조하였다.

[298]

[299] 2) 인장특성

[300] 인장특성은 ASTM 412의 인장시험법에 준하여 각 시험편을 제조하고 상기 시험편의 절단시의 인장강도 및 300% 신장시의 인장응력(300% 모듈러스)를 측정하였다. 구체적으로, 인장특성은 Universal Test Machin 4204(Instron 社) 인장 시험기를 이용하여 실온에서 50 cm/min의 속도로 측정하여 인장강도 및 300% 신장시의 인장응력 값을 얻었다.

[301]

[302] 3) 점탄성 특성

[303] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(TA 社)를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 각 측정온도(-60~60°C)에서 변형을 변화시켜 Tan δ 를 측정하였다. 저온 0°C Tan δ 가 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C Tan δ 가 낮을수록 히스테리시스 손실이 적고, 저구름 저항성(연비성)이 우수함을 나타낸다.

[304] [표2]

구분		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
인장 특성	인장강도(kgf/cm ²)	135	130	135	140	120	128
	300% 인장응력(kgf/cm ²)	125	122	127	130	100	110
점탄 성	Tan δ at 0°C(Index)	1.39	1.32	1.35	1.42	1.29	1.31
	Tan δ at 60°C(Index)	0.055	0.060	0.055	0.051	0.080	0.068

[305]

[306] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 1 또는 제조예 2에서 제조된 화합물을 변성제로 사용하여 제조된 실시예 1 내지 실시예 4의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장특성 및 점탄성이 비교예 1 및 비교예 2의 공중합체를 포함하는 고무 조성물 대비 우수한 것을 확인하였다.

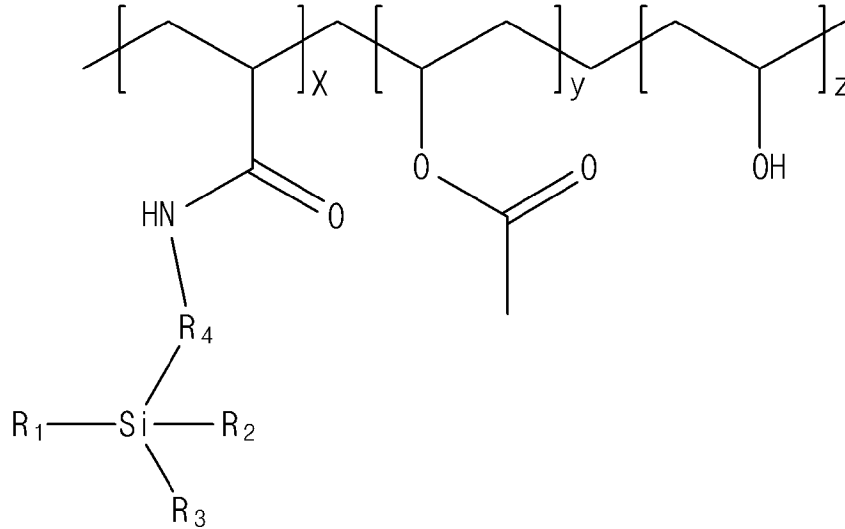
[307] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조예 1 또는 제조예 2에서 제조된 화합물을 변성제로 사용하여 제조된 실시예 1 내지 실시예 4의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 고무 조성물이 변성되지 않은 비교예 1의 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 고무 조성물 대비 인장강도 및 300% 인장응력이 크게 증가하면서, 0°C에서의 Tan δ 값이 최대 116% 수준까지 증가하고, 60°C에서의 Tan δ 값이 최저 64% 수준까지 감소하는 것을 확인하였다.

[308] 또한, 변성반응을 진행하되 본원발명 화학식 2에 해당되는 화합물을 이용하여 한번의 변성반응만을 진행하여 제조된 비교예 2의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체와 상기 실시예 1 내지 실시예 4의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 비교한 결과, 실시예 1 내지 실시예 4의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체가 비교예 2의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체 대비 크게 증가된 인장강도 및 300% 인장응력을 나타내면서, 0°C에서의 Tan δ 값이 최대 108% 수준까지 증가하고, 60°C에서의 Tan δ 값이 최저 75% 수준까지 감소하는 것을 확인하였다.

[309] 상기의 결과는 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물을 변성제로 사용하여 제조된 변성 스티렌-부타디엔 공중합체가 미변성 스티렌-부타디엔 공중합체 및 다른 변성 스티렌-부타디엔 공중합체 대비 젖은 노면에서의 저항성 및 구름저항 특성이 우수하고, 연비 효율이 높을 수 있음을 나타내는 결과이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

R_4 는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

x , y 및 z 는 서로 독립적으로 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 $x+y+z$ 는 1이고,

x 는 0.1 내지 0.8이고,

y 는 0.1 내지 0.8이며,

z 는 0.1 내지 0.8이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_3 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기고,

R_4 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기인 것인 화합물.

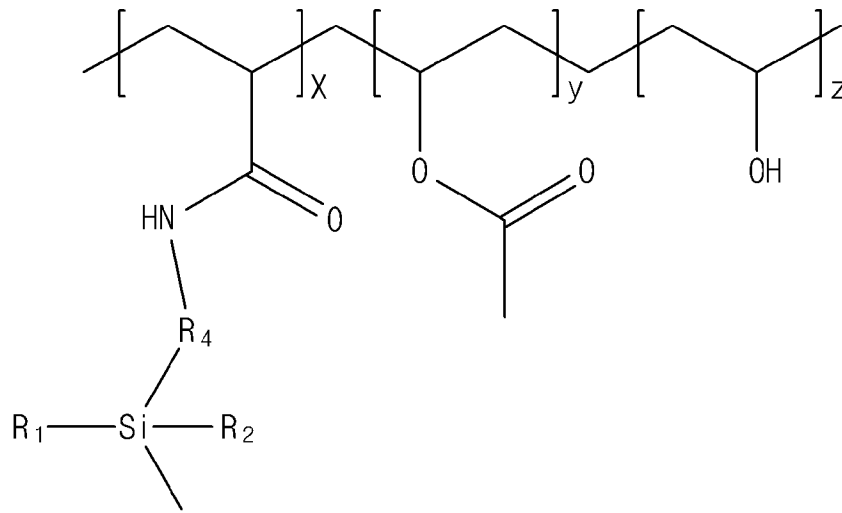
[청구항 3] 청구항 1에 있어서,

상기 화합물은 공액디엔계 중합체용 변성제인 것인 화합물.

[청구항 4] 청구항 1에 기재된 화합물 유래 작용기를 포함하는 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 변성 공액디엔계 중합체:

[화학식 4]

P는 공액디엔계 중합체 사슬이고,
 c 내지 f는 서로 독립적으로 0 내지 3의 정수이되, c+e는 1 내지 5이고,
 d+f는 1 내지 3이고,
 n 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 1000의 정수이며,
 상기 화학식 4 및 화학식 5에서, A는 하기 화학식 6으로 표시되는
 치환기이며,
 [화학식 6]



상기 화학식 6에서,
 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이고,
 R₄는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
 x, y 및 z는 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는 것으로 x+y+z는 1이고,
 x는 0.1 내지 0.8이고,
 y는 0.1 내지 0.8이며,
 z는 0.1 내지 0.8이다.

[청구항 5]

청구항 4에 있어서,
 상기 화학식 4 내지 화학식 6에서,
 R₁, R₂, R₅, R₁₀ 및 R₁₃은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고,
 R₄는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
 R₇ 및 R₁₅는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N 또는 S를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

R_{16} 은 N이며,

n 및 m 은 서로 독립적으로 1 내지 50의 정수인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

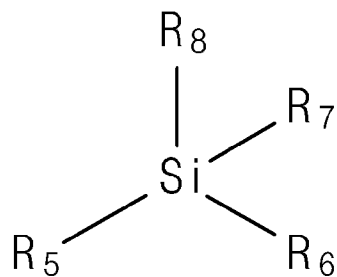
[청구항 6] 청구항 4에 있어서,
상기 중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 단위를 40 중량% 이하로 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 7] 청구항 4에 있어서,
상기 중합체는 수평균분자량이 1,000 g/mol 내지 5,000,000 g/mol인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 8] 청구항 4에 있어서,
상기 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 9] 1) 탄화수소 용매 중에서, 유기금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 적어도 일 말단에 유기금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계;
2) 상기 활성 중합체를 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물과 1차 반응시키는 단계; 및
3) 상기 1차 반응 후, 하기 화학식 1로 표시되는 구성단위를 포함하는 화합물과 2차 반응시키는 단계를 포함하는 청구항 4에 기재된 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 2]

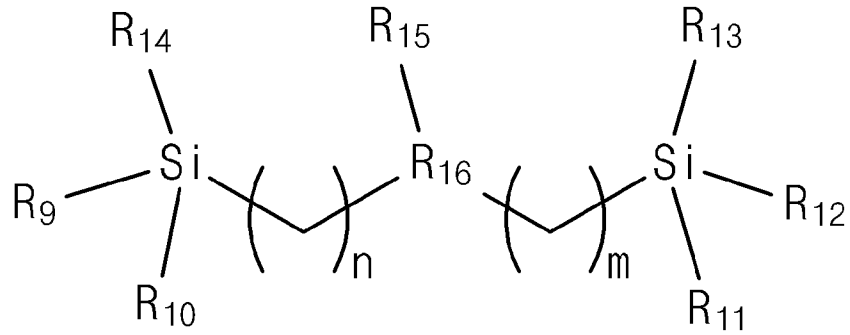


상기 화학식 2에서,

R_5 , R_6 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_5 , R_6 및 R_8 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

R_7 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N, O 및 S 중에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬 실릴기이고,

[화학식 3]



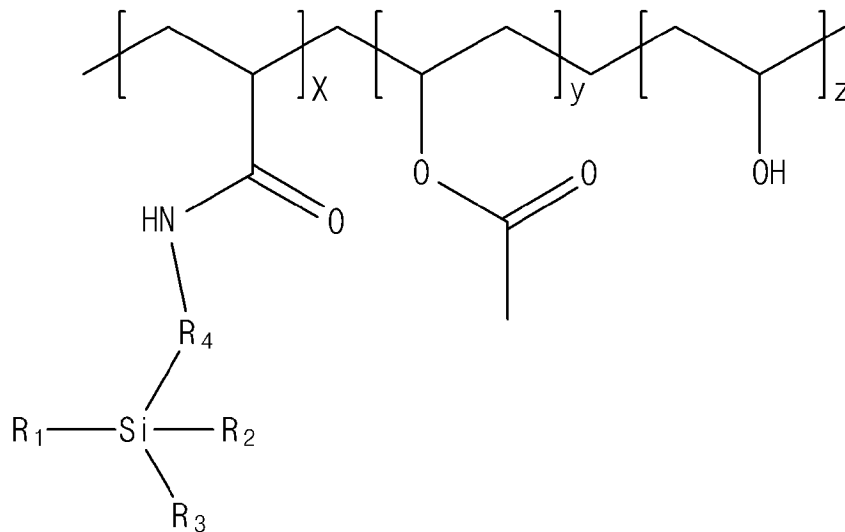
상기 화학식 3에서, R_9 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_9 내지 R_{14} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,

R_{15} 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로 치환 또는 비치환되고, N, O 및 S 중에서 선택되는 적어도 하나의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알킬실릴기이고,

R_{16} 은 N, O 또는 S의 헤테로 원자이되, R_{16} 이 O 또는 S인 경우 R_{15} 는 존재하지 않고,

n 및 m 은 서로 독립적으로 1 내지 1000의 정수이고,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기 또는 탄소수 3 내지 20의 알릴기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도

하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고,
 R_4 는 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
 x, y 및 z 는 구성단위를 구성하는 반복 단위체의 몰비율을 나타내는
 것으로 $x+y+z$ 는 1이고,
 x 는 0.1 내지 0.8이고,
 y 는 0.1 내지 0.8이며,
 z 는 0.1 내지 0.8이다.

[청구항 10] 청구항 9에 있어서,
 상기 화학식 1에서,
 R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1
 내지 10의 알콕시기이되, R_1 내지 R_3 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의
 알콕시기이고,
 R_4 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기인 것인 변성 공액디엔계 중합체의
 제조방법.

[청구항 11] 청구항 9에 있어서,
 상기 화학식 2에서,
 R_5, R_6 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1
 내지 10의 알콕시기이되, R_5, R_6 및 R_8 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지
 10의 알콕시기이고,
 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는
 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로
 치환 또는 비치환되고, N 또는 S 를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 알킬기인
 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 12] 청구항 9에 있어서,
 상기 화학식 3에서,
 R_9 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1
 내지 10의 알콕시기이되, R_9 내지 R_{14} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지
 10의 알콕시기이고,
 R_{15} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나; 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는
 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 1치환, 2치환 또는 3치환된 알킬 실릴기로
 치환 또는 비치환되고, N 또는 S 를 포함하는 탄소수 1 내지 10의
 알킬기이고,
 R_{16} 은 N 이고,
 n 및 m 은 서로 독립적으로 1 내지 50의 정수인 것인 변성 공액디엔계
 중합체의 제조방법.

[청구항 13] 청구항 9에 있어서,
 상기 유기금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10
 mmol로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

- [청구항 14] 청구항 9에 있어서,
 상기 유기금속 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 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드, 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 9에 있어서,
 상기 단계 1)의 중합은 극성 첨가제를 더 첨가하여 수행하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 15에 있어서,
 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100 중량부 대비 0.001 중량부 내지 10 중량부로 첨가하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 17] 청구항 9에 있어서,
 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물은 유기금속 화합물 1 mol 대비 0.01 mol 내지 5 mol이 되는 비율로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 18] 청구항 9에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기금속 화합물 1 mol 대비 0.01 mol 내지 5 mol이 되는 비율로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08C 19/25(2006.01)i, C08C 19/22(2006.01)i, C08F 8/30(2006.01)i, C08F 8/42(2006.01)i, C08F 36/06(2006.01)i, C08L 25/10(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08C 19/25; D04H 1/42; C08C 19/30; C09J 129/14; C08F 4/54; C08C 19/40; B60C 1/00; C08C 19/22; C08F 8/30; C08F 8/42; C08F 36/06; C08L 25/10; C08L 9/00; C08K 3/36; C08K 3/04

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(Regsitry, CAplus), Google & Keywords: polyvinyl acetate, polyvinyl alcohol, isocyanate, silane, denaturation, conjugated diene, polar additive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	NADEEM, U. et al., "Co-poly (Vinyl Chloride-vinyl Acetate-vinyl Alcohol)-silica Nanocomposites from Sol-gel Process: Morphological, Mechanical, and Thermal Investigations", Journal of Applied Polymer Science, 2012, [E-pub. 14 May 2012], vol. 126, no. 6, pages 1814-1821 See abstract; and diagram 1.	1-18
A	JP 2013-127064 A (CHI MEI CORP.) 27 June 2013 See claim 1.	1-18
A	KR 10-2015-0037671 A (LG CHEM. LTD.) 08 April 2015 See claim 1.	1-18
A	KR 10-2014-0127716 A (LG CHEM. LTD.) 04 November 2014 See claims 1, 7.	1-18
A	JP 06-248247 A (KURARAY CO., LTD.) 06 September 1994 See claim 1; and paragraph [0023], example 1.	1-18

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

31 MARCH 2017 (31.03.2017)

Date of mailing of the international search report

31 MARCH 2017 (31.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/015237

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-127064 A	27/06/2013	CN 103159877 A	19/06/2013
		CN 103159877 B	13/04/2016
		EP 2604632 A1	19/06/2013
		EP 2604632 B1	10/09/2014
		JP 5552525 B2	16/07/2014
		TW 201326226 A	01/07/2013
		TW 1432465 B	01/04/2014
		US 2013-0158205 A1	20/06/2013
		US 8674030 B2	18/03/2014
		KR 10-2015-0037671 A	08/04/2015
KR 10-2014-0127716 A	04/11/2014	CN 104271609 A	07/01/2015
		CN 104271609 B	09/11/2016
		JP 2015-520789 A	23/07/2015
		KR 10-1594217 B1	16/02/2016
		US 2016-0053059 A1	25/02/2016
		WO 2014-175562 A1	30/10/2014
JP 06-248247 A	06/09/1994	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08C 19/25(2006.01)i, C08C 19/22(2006.01)i, C08F 8/30(2006.01)i, C08F 8/42(2006.01)i, C08F 36/06(2006.01)i, C08L 25/10(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08C 19/25; D04H 1/42; C08C 19/30; C09J 129/14; C08F 4/54; C08C 19/40; B60C 1/00; C08C 19/22; C08F 8/30; C08F 8/42; C08F 36/06; C08L 25/10; C08L 9/00; C08K 3/36; C08K 3/04

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(Regsitry, CAplus), 구글 & 키워드: 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 이소시아네이트, 실란, 변성, 공액디엔, 극성첨가제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	NADEEM, U. 등, "Co-poly (vinyl chloride-vinyl acetate-vinyl alcohol)-silica nanocomposites from sol-gel process: Morphological, mechanical, and thermal investigations", Journal of Applied Polymer Science, 2012 [전자공개 2012.05.14], 제126권, 제6호, 페이지 1814-1821 초록; 및 도식 1 참조.	1-18
A	JP 2013-127064 A (CHI MEI CORP.) 2013.06.27 청구항 1 참조.	1-18
A	KR 10-2015-0037671 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.08 청구항 1 참조.	1-18
A	KR 10-2014-0127716 A (주식회사 엘지화학) 2014.11.04 청구항 1, 7 참조.	1-18
A	JP 06-248247 A (KURARAY CO., LTD.) 1994.09.06 청구항 1; 및 단락 [0023], 실시예 1 참조.	1-18

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

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

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

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

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 03월 31일 (31.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 31일 (31.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-127064 A	2013/06/27	CN 103159877 A CN 103159877 B EP 2604632 A1 EP 2604632 B1 JP 5552525 B2 TW 201326226 A TW I432465 B US 2013-0158205 A1 US 8674030 B2	2013/06/19 2016/04/13 2013/06/19 2014/09/10 2014/07/16 2013/07/01 2014/04/01 2013/06/20 2014/03/18
KR 10-2015-0037671 A	2015/04/08	KR 10-1656144 B1	2016/09/08
KR 10-2014-0127716 A	2014/11/04	CN 104271609 A CN 104271609 B JP 2015-520789 A KR 10-1594217 B1 US 2016-0053059 A1 WO 2014-175562 A1	2015/01/07 2016/11/09 2015/07/23 2016/02/16 2016/02/25 2014/10/30
JP 06-248247 A	1994/09/06	없음	