

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 9일 (09.05.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/088634 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 4/54 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/012960

(22) 국제출원일:

2018년 10월 30일 (30.10.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0142547 2017년 10월 30일 (30.10.2017) 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 내, Daejeon (KR).
전희정 (**JEON, Hee Jung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
김수화 (**KIM, Su Hwa**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
안정현 (**AHN, Jeong Heon**);

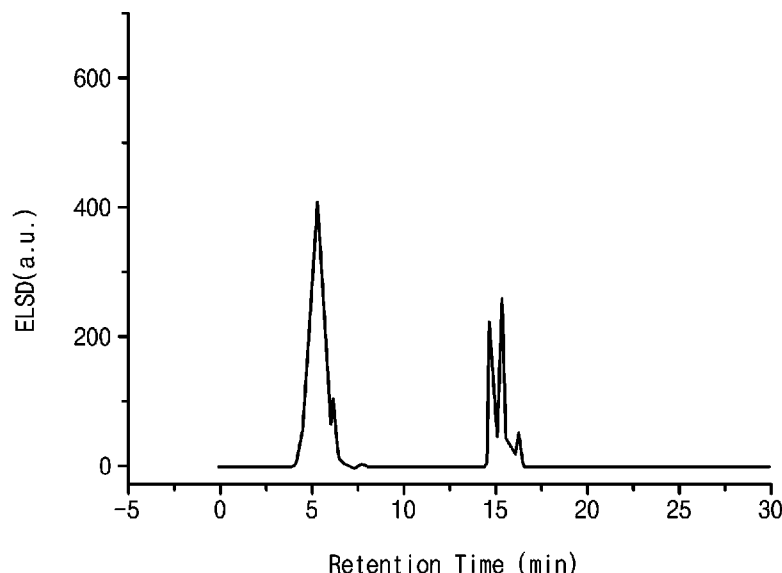
34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 유진숙 (**RYU, Jin Sook**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 강석연 (**KANG, Suk Youn**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(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, 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.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CATALYST FOR POLYMERIZING CONJUGATED DIENES, CATALYST, AND METHOD FOR PREPARING CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER BY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법, 촉매 및 이를 이용한 공액디엔계 중합체의 제조방법



(57) Abstract: The present invention provides: a method for preparing a catalyst useful in the preparation of a conjugated diene-based polymer, the method preparing a catalyst by prepolymerizing a lanthanide rare-earth element-containing compound, an alkylating agent, a halogen compound and a conjugated diene-based monomer, and then aging the same at a specific temperature for a specific time, such that the catalyst exhibits excellent catalytic activity and polymerization reactivity, has an excellent modification rate and has improved mixing properties; a catalyst; and a method for preparing a conjugated diene-based polymer by using the same.



WO 2019/088634 A1

(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 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명에서는 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 및 할로겐 화합물과 공엔디엔계 단량체를 예비중합하여 촉매를 제조한 후 특정 온도 및 시간에서 숙성시킴으로써, 우수한 촉매 활성 및 중합반응성을 나타내며, 변성률이 뛰어나고, 배합 물성이 개선된 공액디엔계 중합체의 제조에 유용한 촉매의 제조방법, 촉매 및 이를 이용한 공액디엔계 중합체의 제조방법이 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법, 촉매 및 이를 이용한 공액디엔계 중합체의 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2017년 10월 30일자 한국 특허 출원 10-2017-0142547호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 발명은 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법, 촉매 및 이를 이용한 공액디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 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.
- [6] 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 주식계 화합물로 변성하거나, 아미노기를 도입하는 방법 또는 알콕시실란 유도체로 변성하는 방법 등이 제안되었다.
- [7] 그러나, 전술한 방법으로 변성된 변성 공액디엔계 중합체를 이용하여 고무 조성물의 제조 시, 저발열성은 확보할 수 있지만 내마모성, 가공성 등의 고무 조성물에 대한 물성 개선 효과는 충분하지 않았다.
- [8] 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 변성하는 방법이 개발되었다. 그러나, 종래 알려진 란탄 계열 희토류 원소 화합물을 포함하는 촉매에서는, 촉매의 활성이 낮아 효율이 떨어지고, 생성되는 중합체의 리빙 말단의 활성이 약하며, 말단 변성률이 낮아 고무 조성물의 물성 개선 효과가 미미하다.
- [9] (특허문헌 1) JP5340556 B2 (2013.08.16)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 촉매의 활성이 높고, 제조된 촉매를 이용한 공액디엔계 중합체의 배합 물성이 개선되며, 고변성률을 갖도록 하는 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 또한, 본 발명은 상기 촉매의 제조방법으로 제조된 촉매 및 이를 이용한 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [12] 또한, 본 발명은 상기 공액디엔계 중합체의 제조방법으로 제조된 배합 물성이 개선된 고변성률의 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은 용매의 존재 하에 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 화합물, 할로젠 화합물 및 공액디엔계 단량체를 혼합하여 촉매 조성물을 제조하는 단계(S1); 상기 촉매 조성물을 예비중합(preforming)하는 단계(S2); 및 상기 예비중합된 촉매를 -1°C 내지 -15°C 의 온도에서 3 시간 내지 98 시간 동안 숙성하는 단계(S3)를 포함하는 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [14] 아울러, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 촉매의 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하는 단계를 포함하며, 상기 촉매는 용매의 존재 하에 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 화합물, 할로젠 화합물 및 공액디엔계 단량체를 포함하는 촉매 조성물을 예비중합하여 제조되며, -1°C 내지 -15°C 의 온도에서 3 시간 내지 98 시간동안 숙성된 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따른 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법은 -1°C 내지 -15°C 의 온도에서 3 시간 내지 98 시간동안의 숙성공정을 거침으로써, 고활성의 촉매를 제조할 수 있고, 상기 촉매를 이용하여 제조된 중합체의 300 % 모듈러스, Tan δ 로 나타내는 점탄성 특성 등 고무 조성물에 적용될 때의 배합물성이 우수하며, 상기 중합체의 변성률이 개선되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [16] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 크로마토그램을 도시한 그래프이다.
- [17] 도 2는 본 발명의 실시예 2의 크로마토그램을 도시한 그래프이다.
- [18] 도 3은 본 발명의 실시예 3의 크로마토그램을 도시한 그래프이다.
- [19] 도 4는 본 발명의 비교예 1의 크로마토그램을 도시한 그래프이다.
- [20] 도 5는 본 발명의 참고예 1의 크로마토그램을 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [21] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [22] 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.

[23]

[24] 본 명세서에서 사용되는 용어 "예비중합(preforming)"이란, 공액디엔 중합용 촉매 조성물 내에서의 전(pre) 중합을 의미한다. 구체적으로는 란탄 계열 희토류 원소 함유 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)를 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.

[25] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어 "공액디엔 중합용 촉매"는 공액디엔계 중합체를 제조하는데 사용되는 촉매로, 공액디엔계 중합체 제조용 촉매를 의미한다.

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

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

[28]

[29] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법은 용매의 존재 하에 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 화합물, 할로젠 화합물을 혼합하여 촉매 조성물을 제조하는 단계(S1); 상기 촉매 조성물에 공액디엔계 단량체를 첨가하여 예비중합(preforming)하는 단계(S2); 및 상기 예비중합된 촉매를 -1 °C 내지 -15 °C의 온도에서 3 시간 내지 98 시간 동안 숙성하는 단계(S3)를 포함한다.

[30] 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법에서 상기 S1 단계에서의 촉매 조성물은, 용매의 존재 하에 (a) 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, (b) 알킬화제 및 (c) 할로젠 화합물을 포함한다.

[31]

[32] 이하 각 성분들 별로 상세히 설명한다.

[33] (a) 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물

[34] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔 중합용 촉매 조성물에 있어서, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 알킬화제에 의해 활성화된 후, 공액디엔의 중합을 위한 촉매활성종을 형성한다.

- [35] 이와 같은 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물로는, 통상 공액디엔계 중합체의 제조시 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은, 란탄, 네오디뮴, 세륨, 가돌리늄 또는 프라세오디뮴 등과 같은 원자번호 57 내지 71의 희토류 금속 중 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 네오디뮴, 란탄 및 가돌리늄을 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 화합물일 수 있다. 또, 본 명세서에서 '란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물'은 '희토류 금속 화합물'과 동일한 화합물을 의미하는 것일 수 있다.
- [36] 또, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 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

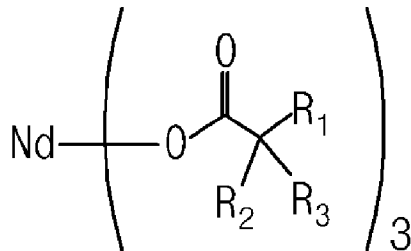
브롬화물, 네오디뮴 요오드화물, 네오디뮴 시안화물, 네오디뮴 시안산염, 네오디뮴 티오시안산염, 또는 네오디뮴 아지드 등), 옥시할라이드(예를 들면, 네오디뮴 옥시플루오라이드, 네오디뮴 옥시 클로라이드, 또는 네오디뮴 옥시 브로마이드 등), 또는 1 이상의 희토류 금속-탄소 결합을 포함하는 유기 희토류 금속 화합물(예를 들면, Cp_3Ln , Cp_2LnR , Cp_2LnCl , CpLnCl_2 , CpLn (사이클로옥타테트라엔), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnR}$, LnR_3 , $\text{Ln}(\text{알릴})_3$, 또는 $\text{Ln}(\text{알릴})_2\text{Cl}$ 등, 상기 식중 Ln은 희토류 금속 원소이고, R은 앞서 정의한 바와 같은 하이드로카르빌기이다) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[37]

[38] 보다 구체적으로, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 네오디뮴 화합물일 수 있다:

[39] [화학식 1]

[40]



[41] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[42] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 상기 R_1 내지 R_3 가 동시에 수소는 아닐 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 상기 화학식 1에서 R_1 이 탄소수 6 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 2 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기이되, 단 R_2 및 R_3 이 동시에 수소 원자가 아닌 네오디뮴 화합물일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 상기 화학식 1에서 R_1 이 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.

[43] 이와 같이, 상기 화학식 1의 네오디뮴 화합물이 α (알파) 위치에 탄소수 2 이상의 다양한 길이의 알킬기를 치환기로 포함하는 카르복실레이트 리간드를 포함할 경우, 네오디뮴 중심 금속 주위에 입체적인 변화를 유도하여 화합물 간의 엉킴 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.

[44] 보다 더 구체적으로 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 Nd(2,2-디에틸

데카노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디옥틸 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-부틸 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-프로필-2-이소프로필 데카노에이트)₃, Nd(2-부틸-2-헥실 데카노에이트)₃, Nd(2-헥실-2-옥틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 옥타노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 옥타노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-헥실 옥타노에이트)₃, Nd(2,2-디에틸 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 노나노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 노나노에이트)₃, Nd(2-에틸-2-프로필 노나노에이트)₃ 및 Nd(2-에틸-2-헥실 노나노에이트)₃로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 또, 올리고머화에 대한 우려 없이 중합용매에 대한 우수한 용해도, 촉매 활성중으로의 전환율 및 이에 따른 촉매 활성 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 네오디뮴 화합물은 Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디프로필 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디부틸 데카노에이트)₃, Nd(2,2-디헥실 데카노에이트)₃, 및 Nd(2,2-디옥틸 데카노에이트)₃로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[45]

[46] 또, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 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.

[47] 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 일례로 중합에 사용되는 공액디엔계 단량체 100 g당 0.1 내지 0.5 mmol, 보다 구체적으로는 0.1 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.

[48] 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 일례로 루이스 염기와 반응물의 형태로 사용될 수도 있다. 이 반응물은 루이스 염기에 의해, 란탄 계열 희토류 원소 함유 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.

[49]

[50] (b) 알킬화제

[51] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔 중합용 촉매 조성물에 있어서, 상기

알킬화제는 히드로카르빌기를 다른 금속으로 전달할 수 있는 유기금속 화합물로서 조촉매의 역할을 한다. 상기 알킬화제는 통상 디엔계 중합체의 제조시 알킬화제로서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다.

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

[53] 상기 알킬화제에 있어서, 유기 알루미늄 화합물은 구체적으로, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[54] [화학식 2]

[55] $\text{Al(R)}_z(\text{X})_{3-z}$

[56] 상기 화학식 2에서,

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

[58] X는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠기, 카르복실기, 알콕시기, 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되고, 그리고

[59] z는 1 내지 3의 정수이다.

[60]

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

하이드라이드, 벤질에틸알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질이소프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 벤질이소부틸알루미늄 하이드라이드 또는 벤질-n-옥틸알루미늄 하이드라이드 등의 디히드로카르빌알루미늄 하이드라이드; 에틸알루미늄 디하이드라이드, n-프로필알루미늄 디하이드라이드, 이소프로필알루미늄 디하이드라이드, n-부틸알루미늄 디하이드라이드, 이소부틸알루미늄 디하이드라이드, 또는 n-옥틸알루미늄 디하이드라이드 등과 같은 히드로카르빌알루미늄 디하이드라이드 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드를 포함할 수 있다.

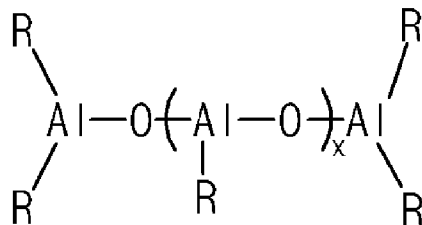
[62]

[63] 또, 상기 유기 알루미늄 화합물은 알루미늄옥산일 수 있다.

[64] 상기 알루미늄옥산은 트리히드로카르빌 알루미늄계 화합물에 물을 반응시킴으로써 제조될 수 있으며, 구체적으로는 하기 화학식 3a로 표시되는 직쇄 알루미늄옥산 또는 하기 화학식 3b로 표시되는 환형 알루미늄옥산일 수 있다:

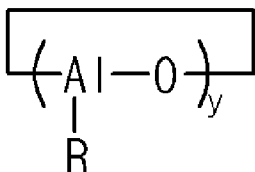
[65] [화학식 3a]

[66]



[67] [화학식 3b]

[68]



[69] 상기 화학식 3a 및 3b에서, R은 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 결합하는 1가의 유기기로서, 앞서 정의한 R과 동일하며, x 및 y는 각각 독립적으로 1 이상의 정수, 구체적으로는 1 내지 100, 보다 구체적으로는 2 내지 50의 정수일 수 있다.

[70]

[71] 보다 구체적으로, 상기 알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산(MAO), 변성 메틸알루미늄옥산(MMAO), 에틸알루미늄옥산, n-프로필알루미늄옥산, 이소프로필알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, n-펜틸알루미늄옥산, 네오펜틸알루미늄옥산, n-헥실알루미늄옥산, n-옥틸알루미늄옥산, 2-에틸헥실알루미늄옥산, 사이클로헥실알루미늄옥산, 1-메틸사이클로펜틸알루미늄옥산, 페닐알루미늄옥산 또는 2,6-디메틸페닐

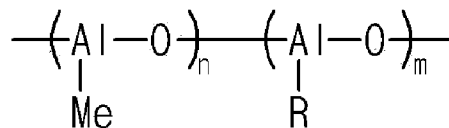
알루미늄옥산 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[72]

[73] 또, 상기 알루미늄옥산 화합물에 있어서, 변성 메틸알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산의 메틸기를 수식기(R), 구체적으로는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기로 치환한 것으로, 구체적으로는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다:

[74] [화학식 4]

[75]



[76] 상기 화학식 4에서, R은 앞서 정의한 바와 같으며, m 및 n은 각각 2 이상의 정수일 수 있다. 또, 상기 화학식 4에서 Me는 메틸기(methyl group)를 의미한다.

[77]

[78] 보다 구체적으로, 상기 화학식 4에서 R은 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 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 선형 또는 분지형의 알킬기이고, 보다 더 구체적으로는 이소부틸기일 수 있다.

[79]

[80] 보다 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.

[81]

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

[83]

[84] 한편, 상기 알킬화제로서 유기 마그네슘 화합물은 적어도 하나의 마그네슘-탄소 결합을 포함하며, 비극성 용매, 구체적으로 비극성 탄화수소계 용매에 용해가능한 마그네슘 화합물이다. 구체적으로, 상기 유기 마그네슘 화합물은 하기 화학식 5a로 표시되는 화합물일 수 있다:

[85] [화학식 5a]

[86] Mg(R)_2

[87] 상기 화학식 5a에서, R은 각각 독립적으로 1가의 유기기로서 앞서 정의한 R과 동일하다.

[88] 보다 구체적으로 상기 화학식 5a의 유기 마그네슘 화합물은 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘, 또는 디벤질마그네슘과 같은 알킬마그네슘 화합물 등을 들 수 있다.

[89]

[90] 또, 상기 유기 마그네슘 화합물은 하기 화학식 5b로 표시되는 화합물일 수 있다:

[91] [화학식 5b]

[92] RMgX

[93] 상기 화학식 5b에 있어서, R는 1가의 유기기로서 앞서 정의한 R과 동일하고, X는 수소원자, 할로젠기, 카르복실기, 알콕시기 및 아릴옥시기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[94]

[95] 보다 구체적으로 상기 화학식 5b의 유기 마그네슘 화합물은 메틸 마그네슘 수소화물, 에틸 마그네슘 수소화물, 부틸 마그네슘 수소화물, 헥실 마그네슘 수소화물, 페닐 마그네슘 수소화물, 벤질 마그네슘 수소화물 등의 하이드로카르빌 마그네슘 수소화물; 메틸 마그네슘염화물, 에틸 마그네슘염화물, 부틸 마그네슘염화물, 헥실 마그네슘염화물, 페닐 마그네슘염화물, 벤질 마그네슘염화물, 메틸 마그네슘 브롬화물, 에틸 마그네슘 브롬화물, 부틸 마그네슘 브롬화물, 헥실 마그네슘 브롬화물, 페닐 마그네슘 브롬화물, 벤질 마그네슘 브롬화물 등의 하이드로카르빌 마그네슘 할로겐화물; 메틸 마그네슘 헥사노에이트, 에틸 마그네슘 헥사노에이트, 부틸 마그네슘 헥사노에이트, 헥실 마그네슘 헥사노에이트, 페닐 마그네슘 헥사노에이트, 벤질 마그네슘 헥사노에이트 등의 하이드로카르빌 마그네슘 카르복실산염; 메틸 마그네슘 에톡시드, 에틸 마그네슘 에톡시드, 부틸 마그네슘 에톡시드, 헥실 마그네슘 에톡시드, 페닐 마그네슘 에톡시드, 벤질 마그네슘 에톡시드 등의 하이드로카르빌 마그네슘 알콕시드; 또는 메틸 마그네슘 페녹사이드, 에틸 마그네슘 페녹사이드, 부틸 마그네슘 페녹사이드, 헥실 마그네슘 페녹사이드, 페닐 마그네슘 페녹사이드, 벤질 마그네슘 페녹사이드 등의 하이드로카르빌 마그네슘 아릴옥시드 동일 수 있다.

[96]

[97] 또 상기 알킬화제로서 유기 리튬 화합물로는 R'-Li의 알킬리튬(이때, R'은 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지형 알킬기이며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 8의 선형 알킬기이다)이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 메틸리튬,

에틸리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, 이소부틸리튬, 펜틸리튬, 이소펜틸리튬 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[98]

[99] 상기한 화합물들 중에서도, 본 발명에서 사용가능한 알킬화제는 구체적으로 중합시 분자량 조절제로서의 역할을 할 수 있는 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH)일 수 있다.

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

[101]

[102] (c) 할로젠 화합물

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

[104]

[105] 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. 이 중에서도 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.

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

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

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

[109] 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(TMSCl), 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 메틸 브로모포르메이트, 요오도메탄, 디요오도메탄,

트리오오도메탄 (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, 벤질리텐 요오다이드 ('벤잘 요오다이드'로도 불리움), 트리메틸실릴 요오다이드, 트리에틸실릴 요오다이드, 트리페닐실릴 요오다이드, 디메틸디요오도실란, 디에틸디요오도실란, 디페닐디요오도실란, 메틸트리오오도실란, 에틸트리오오도실란, 페닐트리오오도실란, 벤조일 요오다이드, 프로피오닐 요오다이드 또는 메틸 요오도포르메이트 등을 들 수 있다.

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

[111] 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.

[112] 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.

[113]

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

[115] 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 등일 수 있다.

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

[117]

[118] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기의 용매는 구체적으로, 상기한 촉매 구성 성분들과 반응성이 없는 비극성 용매일 수 있다. 구체적으로는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 이소펜탄, 이소헥산, 이소헵탄, 이소옥탄, 2,2-디메틸부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 또는 메틸시클로헥산 등과 같은 선형, 분지형 또는 환형의 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소; 석유

에테르(petroleum ether) 또는 석유 주정제(petroleum spirits), 또는 케로센(kerosene) 등과 같은 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소의 혼합용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 비극성 용매는 상기한 선형, 분지형 또는 환형의 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소 또는 지방족 탄화수소의 혼합용매일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 n-헥산, 시클로헥산, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[119]

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

[121] 구체적으로, 알킬화제로서 메틸알루미늄옥산(MAO) 또는 에틸알루미늄옥산 등의 알킬알루미늄옥산의 경우 지방족 탄화수소계 용매에 쉽게 용해되지 않기 때문에 방향족 탄화수소계 용매가 적절히 사용될 수 있다.

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

[123]

[124] 상기한 바와 같은 촉매 조성물 내 구성성분들은 서로 간 상호작용을 통해 촉매 활성종을 형성한다. 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물은 공액디엔계 중합체 형성을 위한 중합 반응시 보다 높은 촉매활성 및 우수한 중합 반응성을 나타낼 수 있도록 상기한 구성 성분들의 함량을 최적 조합하여 포함할 수 있다.

[125] 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1 몰에 대하여 상기한 알킬화제를 5몰 내지 200몰을 포함할 수 있으며, 알킬화제의 함량이 5몰비 미만이면 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물에 대한 활성화 효과가 미미하고, 200몰비를 초과하면 중합체 제조시 촉매 반응 제어가 용이하지 않고, 또 과량의 알킬화제가 부반응을 일으킬 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 촉매 조성물은 가공성 개선 효과의 현저함을 고려할 때 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1몰에 대하여 상기한 알킬화제를 5몰 내지 20몰로 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 5몰 내지 15몰로 포함할 수 있다.

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

- [127] 또한, 상기 촉매 조성물은 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1몰에 대하여 용매를 20몰 내지 20,000몰로 더 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 100몰 내지 1,000몰로 포함할 수 있다.
- [128]
- [129] 상기한 바와 같은 구성을 갖는 촉매 조성물은, 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 화합물, 할로젠 화합물을 용매의 존재 하에 통상의 방법에 따라 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [130] 이 때, 촉매활성종의 생성을 촉진시키기 위하여, 상기 혼합 공정이 0 °C 내지 40 °C, 구체적으로는 10 °C 내지 30 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있으며, 이때 상기한 온도 조건을 충족하도록 하기 위하여 열처리가 병행될 수도 있다.
- [131] 보다 구체적으로는, 상기 촉매 조성물은 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 화합물, 용매의 혼합 후 10 °C 내지 30 °C의 온도에서 제1 열처리하고, 결과로 수득되는 혼합물에 할로젠 화합물을 첨가하여 10 °C 내지 30 °C의 온도 범위에서 제2 열처리하여 제조될 수 있다.
- [132] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조되는 촉매 조성물 내에는 구성성분들의 상호작용에 의해 촉매 활성종이 생성된다.
- [133]
- [134] 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법에서 상기 S2 단계는 상기의 촉매 조성물에 공액디엔계 단량체를 첨가하여 예비 중합(preforming)하는 단계이다. 이와 같이 예비 중합을 할 경우 촉매 활성을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 제조되는 공액디엔계 중합체를 보다 안정화시킬 수 있다.
- [135] 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.
- [136] 또한, 상기 공액디엔계 단량체는 구체적으로는 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1당량에 대하여 공액디엔계 단량체를 1당량 내지 100당량, 보다 구체적으로는 10당량 내지 30당량으로 더 포함할 수 있다.
- [137]
- [138] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기의 S3단계는 상기 예비중합된 촉매를 -1 °C 내지 -15 °C의 온도에서 3 시간 내지 98 시간 동안 숙성하는 단계이다.
- [139] 구체적로는 상기 S3 단계는 -5 °C 내지 -15 °C의 온도, 보다 더 바람직하게는 -8 °C 내지 -12 °C의 온도에서 실시하는 것일 수 있다.
- [140] 본 발명에서 상기 S3 단계의 숙성온도가 -1 °C를 초과하면, 숙성온도가 너무 높아 촉매 활성종의 비 가역적 분해 현상으로 인하여 제조된 촉매의 촉매활성 및

제조된 촉매를 이용하여 제조한 중합체의 변성률 등이 떨어지는 문제가 있을 수 있고, -15°C 보다 낮으면 숙성온도가 너무 낮아 촉매 활성종의 숙성 현상이 지연되어 효율이 떨어지고, 이로 인해 장기간의 숙성공정이 요구되므로 제조비용 측면에서 비경제적인 문제가 있고, 나아가 제조된 촉매를 이용하여 제조한 중합체의 변성률이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[141] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 S3 단계는 바람직하게는 4 시간 내지 96 시간, 보다 바람직하게는 10 시간 내지 40 시간, 보다 더 바람직하게는 17 시간 내지 20시간동안 실시하는 것이 일 수 있다.

[142] 본 발명에서 상기 S3 단계의 숙성시간이 98 시간을 초과하면, 숙성시간이 너무 길어 촉매활성종이 비가역적으로 분해 되는 현상이 발생하는 문제가 있을 수 있으며, 숙성시간이 길어지더라도 제조되는 중합체에서 더 이상의 변성률의 증가가 보이지 않고, M-300% 모듈러스값, $\text{Tan } \delta$ 로 표현되는 점탄성 특성과 같은, 고무조성물에 적용하였을 때의 기계적 특성 측면에서도 더 이상의 개선효과가 나타나지 않으므로, 불필요한 숙성시간이 길어져 촉매의 제조공정에 있어 공정 효율이 떨어지는 문제가 발생할 수 있으며, 3 시간보다 짧으면 숙성시간이 너무 짧아 촉매활성종이 충분히 숙성 되지 않음으로 인하여 촉매의 활성이 떨어지고, 제조된 촉매를 이용하여 제조한 중합체의 변성률이 떨어지는 문제가 있을 수 있다.

[143]

[144] 상기와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성공액 중합용 촉매의 제조방법은 본 발명에서는 공액디엔 중합용 촉매를 제조할 때 예비중합된 촉매를 -1°C 내지 -15°C 의 온도에서 3 시간 내지 98 시간의 조건에서 숙성함으로써, 고활성 및 우수한 중합반응성을 가지는 촉매를 제조할 수 있으며, 그 결과로 보다 높은 선형성 및 가공성을 가지며, 촉매활성종이 많이 생성되고, 제조되는 중합체 내 변성제와 반응할 수 있는 활성부위가 늘어남으로 인해 고변성률을 갖는 공액디엔계 중합체의 제조가 가능하다.

[145] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매의 숙성은 질소(N_2) 조건 하에서 이루어질 수 있으며, 안정한 기체인 질소를 적용함으로써 숙성 공정 중 발생할 수 있는 촉매의 변질 현상을 예방할 수 있고, 인체에 무해할 뿐 아니라 환경적인 측면에서도 유해한 물질의 발생을 억제할 수 있는 이점이 있다.

[146] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상기의 제조방법으로 제조된 촉매를 이용하여 공액디엔계 중합체를 제조함에 따라 중합체 내 변성제와 반응할 수 있는 활성부위가 많아지며, 이에 따라 변성제의 작용기가 중합체 사슬의 적어도 일 말단에 용이하게 도입될 수 있고, 이에 상기 중합체는 고변성률을 가질 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상대적으로 낮은 변성률을 갖는 중합체 대비 충전제와의 친화성이 크게 증가할 수 있고, 결과적으로 이를 사용하여 제조된 성형품, 예컨대 타이어의 인장강도, 내마모성 및 점탄성 특성이 개선될 수 있다.

[147]

[148] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기의 촉매의 제조방법에 따라 제조되고, 공액디엔계 중합체를 제조하는 경우에 있어서, 20 °C 내지 90 °C의 온도 범위 내에서 5분 내지 60분간의 중합 동안에 800 kg[중합체]/mol[Nd]·h 이상의 촉매활성도, 바람직하게는 1000 kg[중합체]/mol[Nd]·h 이상, 보다 더 바람직하게는 2000 kg[중합체]/mol[Nd]·h 이상의 촉매활성도를 가지는 공액디엔 중합용 촉매가 제공된다. 본 발명에 있어서 촉매 활성도는 제조한 공액디엔계 중합체 총 수득량에 대한 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물의 투입 몰 비로부터 구한 값이다.

[149]

[150] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기의 촉매를 이용하여 제조한 공액디엔계 중합체 및 그 제조방법 제공된다.

[151] 다시 말해, 용매의 존재 하에 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 화합물, 할로젠 화합물을 혼합하여 촉매 조성물을 제조하는 단계(S1); 상기 촉매 조성물에 공액디엔계 단량체를 첨가하여 예비중합(preforming)하는 단계(S2); 및 -1 °C 내지 -15 °C의 온도에서 3 시간 내지 98 시간 동안 숙성하는 단계(S3)를 포함하는 공액디엔 중합용 촉매를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 촉매의 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하는 단계(단계 2);를 포함하는 공액디엔계 중합체의 제조방법 및 공액디엔계 중합체가 제공된다.

[152] 여기에서, 상기 공액디엔계 중합체의 제조방법은 상기 단계 2 이후 변성제를 첨가하여 변성 반응 시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[153]

[154] 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔계 중합체는 상기한 공액디엔 중합용 촉매를 이용하는 것, 즉 -1 °C 내지 -15 °C의 온도에서 3 시간 내지 98 시간동안 숙성된 촉매를 이용하는 것을 제외하고는 통상의 공액디엔 중합체 제조방법에 따라 공액디엔계 단량체를 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다.

[155] 이때, 상기 중합반응은 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 중합 반응은 유기용매 중에서 상기 촉매 조성물에 대해 공액디엔계 단량체를 투입하여 반응시킴으로써 실시될 수 있다.

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

[157]

[158] 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.

[159] 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.

[160] 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.

[161] 또한, 상기 중합 용매는 비극성 용매일 수 있으며, 상기 중합 용매로 사용되는 비극성 용매의 구체적인 예시는 앞서 중합용 촉매의 제조시 사용가능한 용매의 예시와 동일할 수 있으며, 중합 용매와 전술한 중합용 촉매의 제조시 사용가능한 용매는 서로 동일한 것을 사용하거나, 서로 상이한 것을 사용할 수 있다. 상기 중합 용매의 사용시 단량체의 농도는 특별히 한정되지 않으나, 3중량% 내지 80중량%, 보다 구체적으로는 10중량% 내지 30중량%일 수 있다.

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

[163] 또한, 상기 중합반응은 0 °C 내지 200 °C, 보다 구체적으로는 20 °C 내지 100 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

[164] 또한, 상기 중합반응은 공액디엔계 중합체 100% 전환율에 이를 때까지 상기한 온도 범위 내에서 5분 내지 3시간 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로 10분 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.

[165]

[166] 상기와 같은 중합 반응의 결과로, 공액디엔계 중합체가 생성된다.

[167] 상기 공액디엔계 중합체는 구체적으로 상기한 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물(희토류 금속 화합물)을 포함하는 촉매로부터 유래된 활성 유기 금속

부위를 포함하는 란탄 계열 희토류 원소 촉매화 공액디엔계 중합체, 보다 구체적으로는 1,3-부타디엔 단량체 단위를 포함하는 란탄 계열 희토류 원소 촉매화 부타디엔계 중합체, 보다 구체적으로는 1,3-부타디엔 단량체 단위를 포함하는 네오디뮴 촉매화 부타디엔계 중합체일 수 있다. 또, 상기 공액디엔계 중합체는 1,3-부타디엔 단량체만으로 이루어진 폴리부타디엔일 수 있다.

[168] 상기 중합 반응에 의해 생성되는 상기 공액디엔계 중합체는 중합 용매 중에 용해되거나, 또는 침전된 형태로 수득될 수 있다. 만약 중합 용매 중에 용해된 경우, 메틸알코올이나 에틸알코올 등의 저급 알코올, 혹은 스팀을 부가하여 침전시킬 수 있다. 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔계 중합체의 제조방법은 중합반응 후 제조되는 공액디엔계 중합체에 대한 침전 및 분리 공정을 더 포함할 수 있으며, 이때, 침전된 공액디엔계 중합체에 대한 여과, 분리 및 건조 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[169] 상기한 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔계 중합체의 제조방법은, 촉매의 제조 시 -1°C 내지 -15°C 의 온도에서 3 시간 내지 98 시간동안 숙성공정을 거침으로써, 높은 선형성과 함께 가공성을 갖는 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있다.

[170]

[171] 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 다분산도(PDI; Polydispersity)가 3.4 이하의 좁은 분자량 분포를 갖는 것일 수 있다. 공액디엔계 중합체의 PDI가 3.4를 초과할 경우 고무 조성물에 적용시 내마모성 및 내충격성 등의 기계적 물성이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로 다분산도 제어에 따른 중합체의 기계적 물성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 공액디엔계 중합체의 다분산도는 2.0 내지 3.5, 보다 구체적으로는 2.0 내지 2.5일 수 있다.

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

- [173] 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 다분산도와 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 3.4 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 2.5이고, 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.
- [174] 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 제조공정에서 사용되는 촉매가 숙성공정을 거침으로 인해 높은 선형도를 나타낼 수 있다. 통상 선형도가 높을수록 분지화도는 낮아지고, 용액점도는 높아진다. 구체적으로 용액점도(SV)를 무니점도(MV)로 나누어 그 값을 보정한 값을 선형도(SV/MV)라고 할 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체의 선형도(SV/MV)는 1 내지 15, 보다 구체적으로는 3 내지 13일 수 있다.
- [175] 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 100 °C에서의 무니점도(mooney viscosity, MV)가 10 내지 90, 구체적으로는 40 내지 80, 보다 구체적으로는 40 내지 70일 수 있다. 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 용액 점도(solution viscosity)가 100 mPa·s 내지 600 mPa·s, 구체적으로는 120 mPa·s 내지 500 mPa·s 일 수 있다.
- [176] 본 발명에 있어서, 상기 무니점도는 무니점도계, 예를 들어, Monsanto사 MV2000E로 100°C에서 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여 측정할 수 있다. 이때 사용된 시료는 실온($23 \pm 3^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래튼(Platen)을 작동시켜 측정할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 용액점도(SV)는 무니점도 측정시와 동일한 방법으로 실시하되, 20 °C에서 5% 톨루엔 중의 중합체의 점도를 측정하였다.
- [177] 보다 구체적으로는, 무니점도 및 용액점도 제어에 따른 개선효과의 현저함을 고려할 때, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 100 °C에서의 무니점도(MV)가 40 내지 70이고, 용액 점도(SV)가 10 mPa·s 내지 600 mPa·s 이고, 선형도(SV/MV)가 3 내지 13인 것일 수 있다.
- [178] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 푸리에 변환 적외 분광법으로 측정한 상기 공액디엔계 중합체 내 시스(cis) 함량, 구체적으로 시스-1,4 결합의 함량이 95% 이상, 보다 구체적으로는 96% 이상일 수 있다. 또, 상기 공액디엔계 중합체내 비닐 결합의 함량이 1% 이하일 수 있다. 이와 같이 중합체 내 시스-1,4 결합 함량이 높을 경우 선형성이 증가되어 고무 조성물에 배합시 고무 조성물의 내마모성 및 내균열성을 향상시킬 수 있다.

[179]

- [180] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 슈도리빙(pseudo-living) 특성을 갖는다. 이에 따라 중합체의 말단을 카본블랙이나 실리카와 같은 무기충전제와의 상호작용을 갖는 작용기 등의 기능성 작용기로 작용기화하는 변성 공정을 통해 변성될 수 있다. 이 경우, 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔계 중합체의 제조방법은 중합반응의 결과로 제조된 공액디엔계 중합체에 대해 변성제를 사용하여 변성시키는 공정을 더 포함할 수 있다.
- [181] 상기 변성 공정은 본 발명에 따른 공액디엔계 중합체를 사용하는 것 외에는 통상의 변성 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [182] 또, 상기 변성제로는 공액디엔계 중합체와의 반응시 중합체에 상기 관능기를 부여하거나 또는 커플링에 의해 분자량을 상승시킬 수 있는 화합물이 사용될 수 있으며, 구체적으로는, 아자시클로프로판기, 케톤기, 카르복실기, 티오키타르복실기, 탄산염, 카르복시산무수물, 카르복시산 금속염, 산할로젠화물, 우레아기, 티오우레아기, 아미드기, 티오아미드기, 이소시아네이트기, 티오이소시아네이트기, 할로젠화 이소시아노기, 에폭시기, 티오에폭시기, 이민기 및 M-Z 결합(단, 상기 M은 Sn, Si, Ge 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, Z는 할로젠 원자임) 중에서 선택되는 1종 이상의 관능기를 포함하고, 또한 상기 활성화된 유기 금속 부위를 실활시키는 활성 프로톤 및 오늄염을 포함하지 않는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 말단변성제는 알콕시실란, 이민-함유 화합물, 에스테르, 카르복실레이트, 에스테르-카르복실레이트 금속 착물, 알킬 에스테르 카르복실레이트 금속 착물, 알데히드 또는 케톤, 아미드, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 이민 및 에폭시드로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 일례로서, 상기 변성제는 에틸 1-(트리메틸실릴)페페리딘-4-카르복실레이트 또는 (E)-N,N-디메틸-4-((운데실이미노)메틸)벤젠아민((E)-N,N-dimethyl-4-((undecylimino)methyl)benzenamine)를 포함할 수 있다. 상기 변성제는 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1당량에 대하여 0.01당량 내지 200당량, 보다 구체적으로는 0.1당량 내지 150당량으로 사용될 수 있다.
- [183] 상기와 같은 변성 공정을 통해 제조되는 공액디엔계 중합체는 중합체 내, 구체적으로는 말단에 변성제 유래 작용기를 포함한다. 구체적으로 상기 변성제 유래 작용기는 아자시클로프로판기, 케톤기, 카르복실기, 시아노기, 티오키타르복실기, 탄산염, 카르복시산무수물, 카르복시산 금속염, 산할로젠화물, 우레아기, 티오우레아기, 아미드기, 티오아미드기, 이소시아네이트기, 티오이소시아네이트기, 할로젠화 이소시아노기, 에폭시기, 티오에폭시기, 이민기 및 M-Z 결합(단, 상기 M은 Sn, Si, Ge 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, Z는 할로젠 원자임) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다. 이와 같은 변성제 유래 작용기를 포함함으로써 고무 조성물의 제조시 사용되는 카본블랙 또는 실리카와 같은 무기충전제에 대해 우수한 친화성을 나타내어 이들의 분산성을 높일 수 있으며, 결과 고무 조성물의 물성을 더욱 향상시킬 수

있다.

[184]

[185] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기의 제조방법에 따라 제조되고, 변성률이 10 % 내지 50 %, 보다 구체적으로는 25 % 내지 35 %인 변성된 공액디엔계 중합체를 제공한다. 여기에서, 상기 '변성률(modification rate)'은 상기 변성 공액디엔계 중합체 중에 통상적으로 변성제로 적용되는 상기의 화합물 유래 작용기의 비율을 나타내는 것으로, 상기 변성률은 미변성 중합체 및 변성 중합체의 크로마토그래피 측정으로부터 얻어진 크로마토그램을 이용하여 하기 수학적 식 1에 따라 계산한 것일 수 있다.

[186] [수학적 식 1]

[187]
$$\text{변성률}(\%) = \frac{\text{변성 중합체의 피크 면적}}{\text{미변성 중합체의 피크 면적} + \text{변성 중합체의 피크 면적}} \times 100$$

[188] 또한, 상기과 같이 변성률에 적용되는 %는 피크 면적에 대한 백분율을 의미할 수 있다.

[189]

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

[191] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 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.

[192] 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.

[193] 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, 에피클로로히드린 고무, 부틸 고무, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[194] 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.

[195] 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.

[196] 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.

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

[198] 상기 실란 커플링제로는 구체적으로
비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술피드,
비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술피드,
비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술피드,
비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술피드,
비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술피드,
비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술피드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란,
3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란,
2-머캅토에틸트리에톡시실란,

3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드,
 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드,
 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드,
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드,
 3-트리에톡시실릴프로필벤조릴테트라설파이드,
 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설파이드,
 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설파이드,
 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라설파이드,
 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드 또는
 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드 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)폴리설파이드 또는
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라설파이드일 수 있다.

[199]

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

[201] 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.

[202] 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.

[203] 상기 가황 촉진제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는
 M(2-머캅토펜조티아졸), DM(디벤조티아질디설파이드),
 CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드) 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.

[204] 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.

[205] 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.

[206]

[207] 본 발명의 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 밴버리 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.

[208] 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.

[209] 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품은 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.

[210]

[211] 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.

[212]

[213] **실시예 1**

[214] hexan 용매 중에, 네오디뮴 카르복실산 화합물을 첨가하고, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH) 및 디에틸알루미늄클로라이드(DEAC)을 네오디뮴 카르복실산 화합물:DIBAH:DEAC=1.0:12.0:2.4의 몰비가 되도록 순차 투입한 후 20 °C에서 10 분간 혼합하여 촉매 조성물을 제조하였다. 상기 제조된 촉매 조성물에 1,3-부타디엔을 네오디뮴 촉매 대비 10 mol 첨가하여 예비중합을 진행하였다. 상기 예비중합된 촉매를 -10 °C에서, 4 시간 동안 숙성하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[215]

[216] **실시예 2**

[217] 상기 실시예 1에서 숙성시간을 18 시간으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[218]

[219] **실시예 3**

[220] 상기 실시예 1에서 숙성시간을 96 시간으로 변경한 것을 제외하고는 상기

실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[221]

[222] **실시예 4**

[223] 상기 실시예 1에서 숙성온도를 -5 °C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[224]

[225] **실시예 5**

[226] 상기 실시예 1에서 숙성온도를 -15 °C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[227]

[228] **비교예 1**

[229] 헥산 용매 중에, 네오디뮴 카르복실산 화합물을 첨가하고, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH) 및 디에틸알루미늄클로라이드(DEAC)을 네오디뮴 카르복실산 화합물:DIBAH:DEAC=1.0:12.0:2.4의 몰비가 되도록 순차 투입한 후 20 °C에서 10분 간 혼합하여 촉매 조성물을 제조하였고 이를 공액디엔 중합용 촉매로 하였다. 상기 제조된 촉매 조성물에 1,3-부타디엔을 네오디뮴 촉매 대비 10 mol 첨가하여 예비중합을 진행하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[230]

[231] **비교예 2**

[232] 상기 비교예 1에서 예비중합된 촉매를 -20 °C에서, 4 시간 동안 숙성하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[233]

[234] **비교예 3**

[235] 상기 비교예 2에서 숙성온도를 20 °C 로 변경한 것을 제외하고는 상기 비교예 2에서와 동일한 방법으로 수행하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[236]

[237] **비교예 4**

[238] 상기 실시예 1에서 숙성시간을 1시간으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[239]

[240] **비교예 5**

[241] 상기 실시예 1에서 숙성시간을 168시간으로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 공액디엔 중합용 촉매를 제조하였다.

[242]

[243] **실험예 1**

[244] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 공액디엔 중합용 촉매를 이용하여 아래와 같이 변성 부타디엔 중합체를 제조하였다.

[245] 완전히 건조시킨 반응기에 제조된 공액디엔 중합용 촉매를 유기 반응기에

진공과 질소를 교대로 가한 뒤, 진공 상태의 반응기에 1,3-부탄디엔/헥산 혼합 용액을 4.7 kg(1,3-부탄디엔 함량= 500g) 넣고, 상기에서 제조한 촉매 조성물을 첨가한 후, 70 에서 아래 표 1에 기재된 각 중합 시간만큼 중합반응을 실시하여 활성 부타디엔 중합체를 제조하였다.

[246] 활성 중합체에 변성제로서 에틸

1-(트리메틸실릴)페페리딘-4-카르복실레이트가 포함된 헥산 용액을 첨가한 후, 중합 조건과 같은 온도 조건에서 30분 내지 60분 동안

반응시켰다([변성제]:[Nd]=1~10:1 당량). 이후, 중합 정지제가 포함된 헥산 용액을 투입하여 반응을 종결시키고, 산화 방지제가 포함된 헥산 용액을 투입하여 반응을 종료하였다.

[247] 수득한 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 말단이 변성된 부타디엔 중합체를 제조하였다.

[248]

[249] 부타디엔계 중합체의 사용시 본 발명의 촉매의 숙성조건에 따른 촉매활성 향상 및 전환율 개선 효과를 평가하였다.

[250] 실시예 1 내지 5 및 참고예 1과 비교예 1 내지 5의 촉매숙성조건, 중합시간 및 이에 따른 전환율과 촉매활성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[251] 여기에서 전환율(%)은 중합반응 전 투입한 공액디엔계 단량체의 중량 및 반응 후 미반응된 단량체 즉, 회수된 단량체 중량을 측정하여 아래의 수학적 2로 전환율을 산출하였다.

[252] [수학적 2]

[253]
$$(\text{전환율}) = \frac{(\text{초기 단량체량}) - (\text{미반응 단량체량})}{(\text{초기 단량체량})} \times 100$$

[254] 또한, 촉매활성은 촉매에 포함된 희토류 원소 화합물 예컨대, 네오디뮴 화합물의 몰수와 중합시간 및 제조된 공액디엔계 중합체의 중량을 측정하여 아래의 수학적 3으로 촉매활성을 산출하였으며, 그 단위는 희토류 원소 함유 화합물로서 네오디뮴 원소를 사용한 경우, kg[polymer]/mol[Nd]·h로 나올 수 있다.

[255] [수학적 3]

[256]
$$(\text{촉매 활성}) = \frac{(\text{중합체 중량})}{(\text{촉매 내 희토류 원소 화합물의 mol 수}) \times (\text{중합시간})}$$

[257]

[258] [표1]

구분	숙성 조건		중합시간 (min)	전환율(%)	촉매활성*
	숙성온도(°C)	숙성시간(hr)			
실시예 1	-10	4	15	100	2000
실시예 2	-10	18	15	100	2000
실시예 3	-10	96	30	100	1000
실시예 4	-5	4	20	100	1500
실시예 5	-15	4	15	100	2000
참고예 1*	-	-	60	100	500
비교예 1	-	-	60	100	500
비교예 2	-20	4	20	100	1500
비교예 3	20	4	60	100	500
비교예 4	-10	1	60	100	500
비교예 5	-10	168	90	95	317

[259] *촉매활성의 단위는 kg[polymer]/mol[Nd]·h 임

[260] *상기 참고예 1은 비교예 1의 촉매를 사용하여 부타디엔 중합체를 제조하되, 변성제로 변성시키지 않은 미변성 부타디엔 중합체에 대한 결과 값이다.

[261]

[262] 상기 표 1에 나타난 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매의 숙성 단계를 거친 실시예 1 내지 5는 숙성 단계를 생략한 비교예 1과 참고예 1 및 본 발명의 숙성조건에서 벗어난 조건으로 숙성 단계를 거친 비교예 2 내지 5에 비해 동일한 전환율을 달성할 때의 중합시간이 훨씬 단축되고, 촉매활성이 월등히 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이로써, 본 발명에 따라 제조된 촉매를 사용하는 경우 중합 효율이 우수한 수준으로 개선되는 것을 확인할 수 있다.

[263]

[264] **실험예 2**

[265] 상기 실험예 1에 따라 실시예 1 내지 5 및 참고예 1과 비교예 1 내지 5의 촉매로 제조한 부타디엔 중합체에 대해 하기와 같은 방법으로 다양한 물성을 측정하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[266]

[267] 1) 미세구조 분석

[268] Varian VNMRs 500 Mhz NMR을 이용하여 각 중합체 내 시스, 트랜스 결합량(%) 및 비닐함량(%)을 측정하였으며, 용매로는 1,1,2,2-테트라클로로에탄 D2(Cambridge Isotope 社)를 사용하였다.

- [269] 2) 중량평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn), 및 분자량 분포(MWD)
- [270] 각 중합체를 40°C 조건 하에서 테트라히드로퓨란(THF)에 30분간 녹인 후 겔 투과 크로마토 그래피(GPC: gel permeation chromatography)에 적재하여 흘려주어 각 분자량(Mw, Mn) 및 분자량 분포를 측정하였다. 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.
- [271] 3) 무니점도 (ML1+4, @100°C) (MV)
- [272] 각 중합체에 대해 Monsanto사 MV2000E로 Large Rotor를 사용하여 100°C에서 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm의 조건에서 무니점도(ML1+4, @100°C)(MV)를 측정하였다. 이때 사용된 시료는 실온($23 \pm 3^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 $27 \pm 3\text{g}$ 을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래튼(Platen)을 작동시켜 토크를 인가하면서 무니점도를 측정하였다.
- [273] 4) 변성률
- [274] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 촉매로 제조된 각 변성 부타디엔 중합체 및 참고예 1에서 제조된 미변성 부타디엔 중합체에 대한 변성률을 측정하였다.
- [275] 구체적으로, 상기 각 중합체를 시클로헥산(cyclohexane)(제1 용매)에 용해시켜 각 시료(각 1.0 mg/ml로 제조)를 제조하고 이동상 저장기에 저장하였고, 다른 이동상 저장기에 테트라하이드로퓨란(THF)을 저장하였다. 상기 이동상 저장기를 듀얼-헤드 펌프에 각각 연결하고, 먼저 중합체가 용해된 이동상 저장기의 용액을 상기 펌프 및 루프 부피가 $100\ \mu\text{l}$ 인 주입기를 통해 실리카 흡착제가 충전된 컬럼으로 주입하였다. 이때, 펌프의 압력은 450 psi였고, 주입 유속은 0.7 ml/min 이었다. 이어서, 검출기(ELSD, Waters 社)로부터 중합체 내의 미변성 부타디엔 중합체 단위가 더 이상 검출되지 않는 것을 확인하고, 주입 시작 5분을 기준으로, 상기 테트라하이드로퓨란을 펌프를 통해 상기 컬럼으로 주입하였다. 이때, 펌프의 압력은 380 psi였고, 주입 유속은 0.7 ml/min 이었다. 검출기로부터 테트라하이드로퓨란(제2 용매)의 주입에 따라 중합체 내의 변성 부타디엔 중합체 단위가 더 이상 검출되지 않는 것을 확인하고, 제2 용매의 주입을 종료하였다. 이어서, 검출된 크로마토그램 결과(도 1 내지 5)로부터 하기 수학적 식 1에 따라 변성률(%)을 계산하였다.

[276] [수학적 식 1]

$$[277] \quad \text{변성률}(\%) = \frac{\text{변성 중합체의 피크 면적}}{\text{미변성 중합체의 피크 면적} + \text{변성 중합체의 피크 면적}} \times 100$$

[278] [표2]

구분		실시예					참고 예 1	비교예				
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
미세 구조 분석	Cis-1,4 결합 (%)	96.7	96.8	96.7	96.6	96.7	96.9	96.5	96.8	96.7	96.8	96.7
	Trans-1,4 결합 (%)	2.5	2.4	2.5	2.6	2.5	2.3	2.7	2.4	2.5	2.4	2.5
	비닐 (%)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
GPC 결과	Mn($\times 10^5$ g/mol)	1.83	1.90	2.12	1.81	1.92	2.15	2.11	1.88	1.92	1.96	1.85
	Mw($\times 10^5$ g/mol)	4.54	4.66	5.26	4.45	4.80	5.78	5.74	4.61	5.43	5.35	5.33
	MWD(Mw/ Mn)	2.48	2.45	2.48	2.46	2.50	2.69	2.72	2.45	2.83	2.73	2.88
무니점도		45.6	46.3	47.5	43.5	46.7	48.2	49.1	44.8	42.3	45.5	48.6
변성률(%)		26.0	32.6	27.4	25.3	26.3	1.6	20.5	21.1	19.5	18.8	10.9

[279]

[280] 상기 표 2에 나타난 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매의 숙성 단계를 거친 실시예 1 내지 5는 숙성 단계를 생략한 비교예 1과 참고예 1 및 본 발명의 숙성조건에서 벗어난 조건으로 숙성 단계를 거친 비교예 2 내지 5에 비해 변성률이 월등하게 향상되는 것을 확인할 수 있다. 이로써, 본 발명에 따라 제조된 촉매를 사용하여 제조된 중합체를 변성하는 경우 우수한 변성률을 가지므로 실리카 등의 충전제와의 친화성이 개선되어 성형품의 가공 특성, 점탄성 특성, 기계적 물성 등이 향상될 수 있음을 확인할 수 있다.

[281]

[282] 한편, 도 1 내지 도 5에 도시된 크로마토그램을 통해서도 본 발명의 실시예에 따른 중합체가 우수한 변성률을 가지는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 도 1 내지 도 3에 표시된 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 중합체의 크로마토그램에서는 제1용매와 중합체가 혼합된 용액 주입 후 피크를 형성하는 미변성 중합체 용출구간의 피크 면적이 도 4에 표시된 비교예 1 및 도 5에 표시된 참고예 1에 비해 줄어든 것을 확인할 수 있으며, 상기 제2 용매를 주입한 후 피크를 형성하는 변성 중합체의 용출구간의 피크 면적은 비교예 및 참고예에 비해 넓은 것을 확인할 수 있다. 이로써 실시예의 중합체가 비교예에 비해 변성된 중합체의 비율이 높은 점을 확인할 수 있다.

[283]

[284] 실험예 3

[285] 상기 실험예 1에 따라 실시예 및 비교예의 촉매로 제조한 변성 부타디엔 중합체와 참고예에서 제조한 부타디엔 중합체를 이용하여 고무 조성물 및 고무 시편을 제조한 후, 하기와 같은 방법으로 300% 모듈러스 및 점탄성 특성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[286] 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.

[287]

[288] 1) 300% 모듈러스(300% modulus)

[289] 상기 각 고무 조성물을 150°C에서 t90분 가류 후 ASTM D412에 준하여 가류물의 300% 신장시의 모듈러스(M-300%)를 측정하였고, 측정값에 대해 비교예 1의 측정값을 100으로 두고 지수화하였다(Index 값).

[290] 이에 따라, 지수화한 M-300% Index(M-300%)의 수치가 높을수록 인장특성이 우수한 것으로, 기계적 특성이 개선된 것임을 확인할 수 있다.

[291] 2) 점탄성 특성(Tanδ @ 60°C)

[292] 저 연비 특성에 가장 중요한 Tan δ 물성은 독일 Gabo사 DMTS 500N을 사용하여 주파수 10Hz, Prestrain 3%, Dynamic Strain 3%에서 60°C에서의 점탄성 계수(Tan δ)를 측정하였다. 이때, 60 °C에서의 Tanδ 값이 낮을수록 히스테리시스 손실이 적고, 회전저항성 특성이 우수함을 나타내는 것으로, 즉 연비성이 우수함을 나타내는 것이다.

[293] 본 발명에서는 각 측정값에 대해 비교예 1의 측정값을 100으로 두고 개선된 정도를 지수화(Index 값)하였다. 따라서 지수화한 수치가 높을수록 히스테리시스 손실이 적으며, 우수한 저구름저항성, 즉 저연비성을 나타냄을 의미한다.

[294]

[295] [표3]

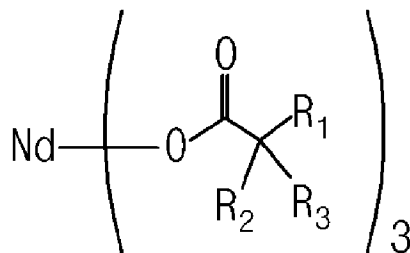
구분		실시예					참고 예 1	비교예				
		1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
인장 특성(Index)	M-300%	102	105	104	101	102	95	100	99	98	98	96
점탄 성 특성(Index)	Tan δ at 60°C	104	110	108	105	105	94	100	101	100	98	95

[296]

[297] 상기 표 3에 나타난 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따라 촉매의 숙성 단계를 거친 실시예 1 내지 5는 숙성 단계를 생략한 비교예 1과 참고예 1 및 본 발명의 숙성조건에서 벗어난 조건으로 숙성 단계를 거친 비교예 2 내지 5에 비해 M-300 모듈러스 인덱스 값이 높고, 점탄성 특성의 측정값인 Tan δ @ 60 °C 인덱스 값이 월등히 높은 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에 따라 제조된 변성 중합체를 고무 성형품으로 적용하는 경우 인장특성 등의 기계적 강도가 우수하고, 점탄성 특성이 개선되어 히스테리시스 손실이 적으며, 저구름저항성이 우수한 성형품을 제조할 수 있다.

청구범위

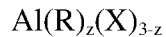
- [청구항 1] 용매의 존재 하에 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 화합물, 할로젠 화합물을 혼합하여 촉매 조성물을 제조하는 단계(S1); 상기 촉매 조성물에 공액디엔계 단량체를 첨가하여 예비중합(preforming)하는 단계(S2); 및 -1°C 내지 -15°C 의 온도에서 3 시간 내지 98 시간 동안 숙성하는 단계(S3)를 포함하는 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 S3 단계에서 -8°C 내지 -12°C 의 온도에서 숙성하는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 S3 단계에서 17 시간 내지 20 시간 동안 숙성하는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 S3 단계는 질소(N_2) 조건 하에서 수행되는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 네오디뮴 화합물을 포함하는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.



상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 수소원자이거나, 또는 탄소수 1 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 상기 화학식 1에서, R_1 이 탄소수 6 내지 12의 선형 또는 분지형 알킬기이고, R_2 및 R_3 이 각각 독립적으로 수소원자이거나 또는 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 분지형 알킬기이되, 단 R_2 및 R_3 이 동시에 수소 원자가 아닌 네오디뮴 화합물을 포함하는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 알킬화제 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R은 각각 독립적으로 하이드로카르빌기; 또는 하이드로카르빌기 구조내 질소 원자, 산소 원자, 붕소 원자, 규소 원자, 유황 원자 및 인 원자로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 적어도 1 이상 포함하는 헤테로하이드로카르빌기이고,

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

z는 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 할로젠 화합물은 할로젠 단체, 할로젠간 화합물(interhalogen compound), 할로젠화 수소, 유기 할라이드, 비금속 할라이드, 금속 할라이드 및 유기금속 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.

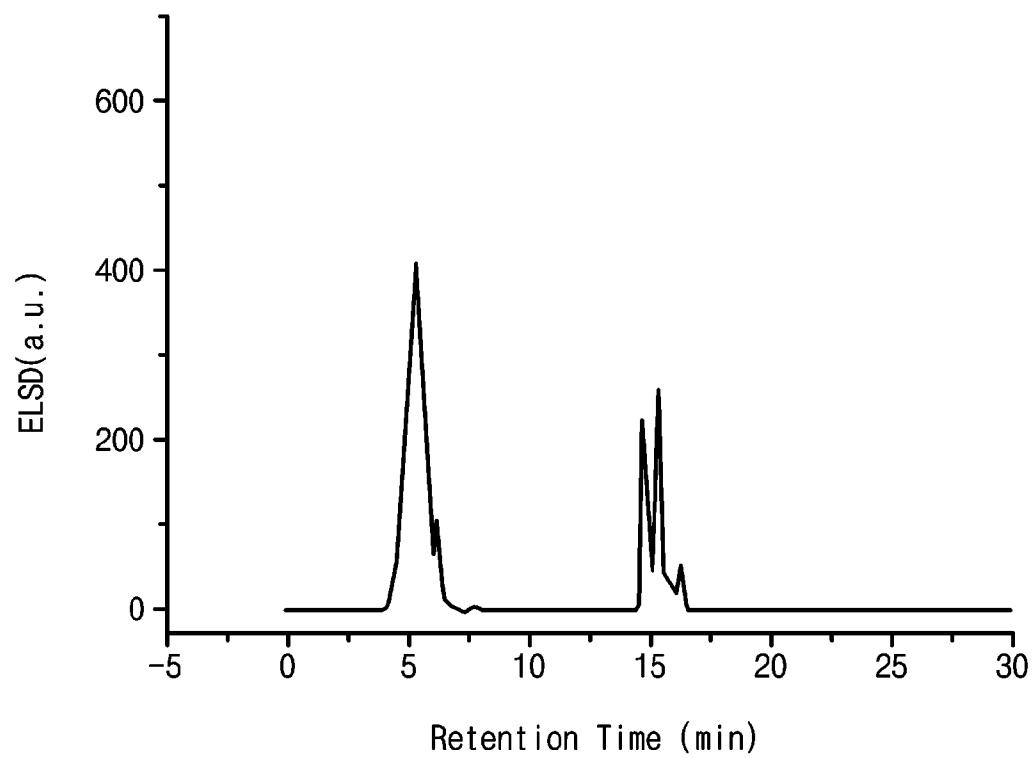
[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 S1 단계는 10 °C 내지 30 °C에서 실시되는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 S1 단계에서 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1 몰에 대해 알킬화제 화합물 5 내지 20 몰, 할로젠화 화합물 2 내지 6 몰 및 용매 100 내지 1,000 몰의 양을 사용하는 것인 공액디엔 중합용 촉매의 제조방법.

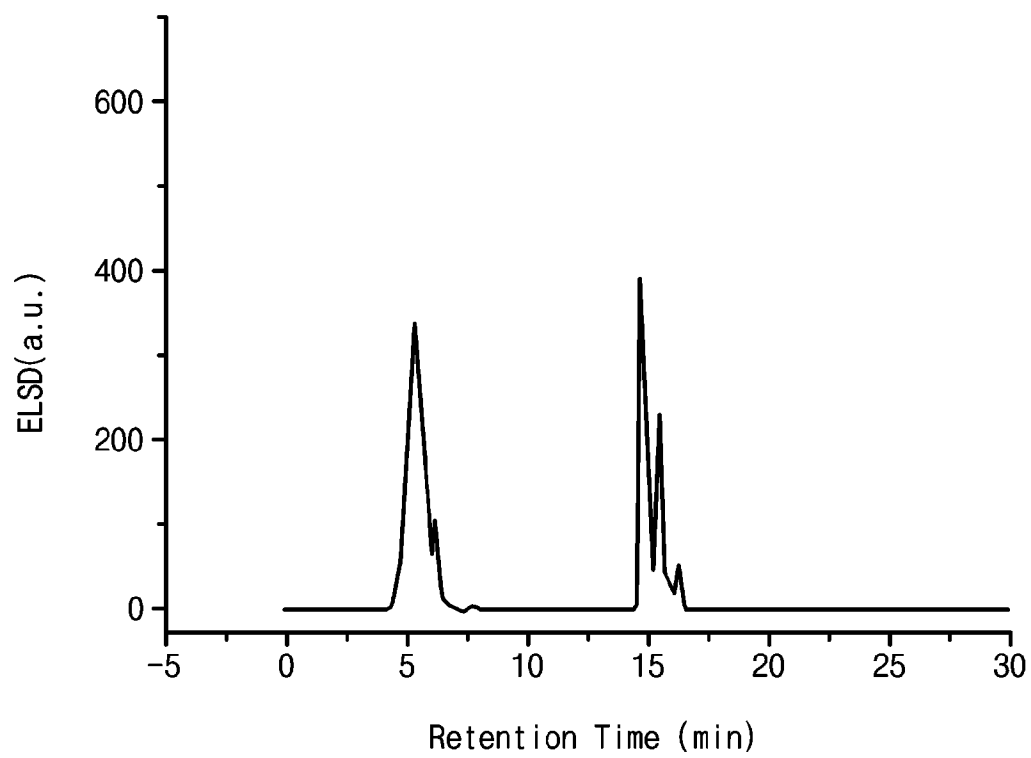
[청구항 11] 용매의 존재 하에 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 화합물, 할로젠 화합물을 혼합하여 촉매 조성물을 제조하는 단계(S1), 상기 촉매 조성물에 공액디엔계 단량체를 첨가하여 예비중합(preforming)하는 단계(S2), 및 -1 °C 내지 -15 °C의 온도에서 3 시간 내지 98 시간 동안 숙성하는 단계(S3)를 포함하는 공액디엔 중합용 촉매를 제조하는 단계(단계 1); 및
상기 촉매의 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하는 단계(단계 2);를 포함하는 공액디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 단계 2 이후 변성제를 첨가하여 변성 반응시키는 단계;를 더 포함하는 공액디엔계 중합체의 제조방법.

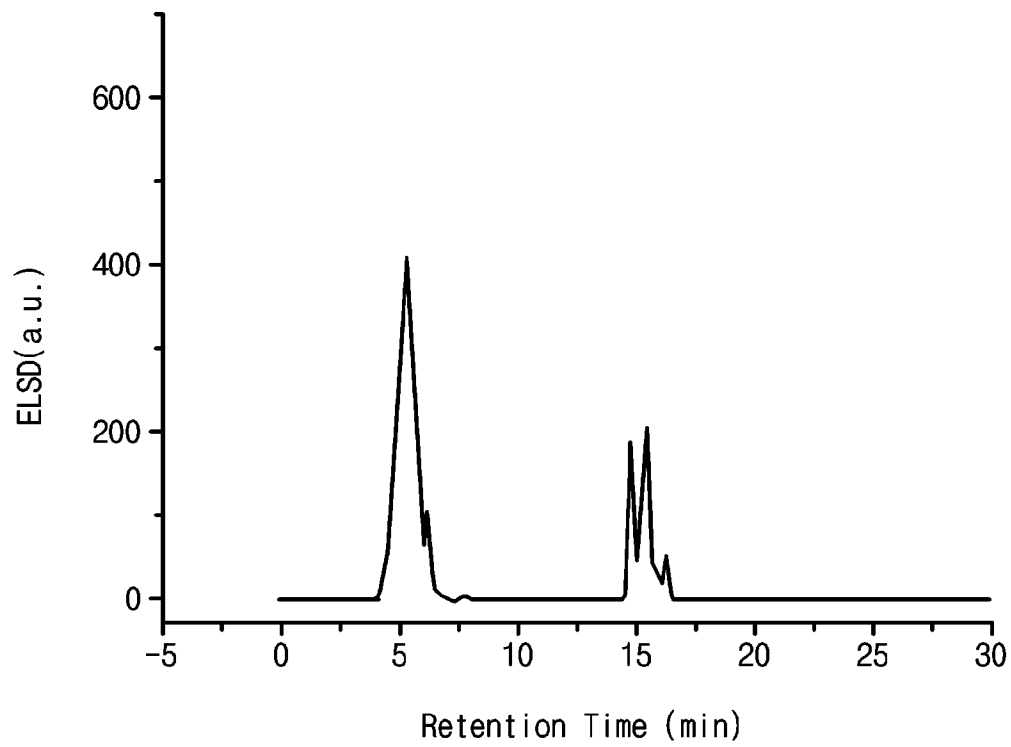
[도1]



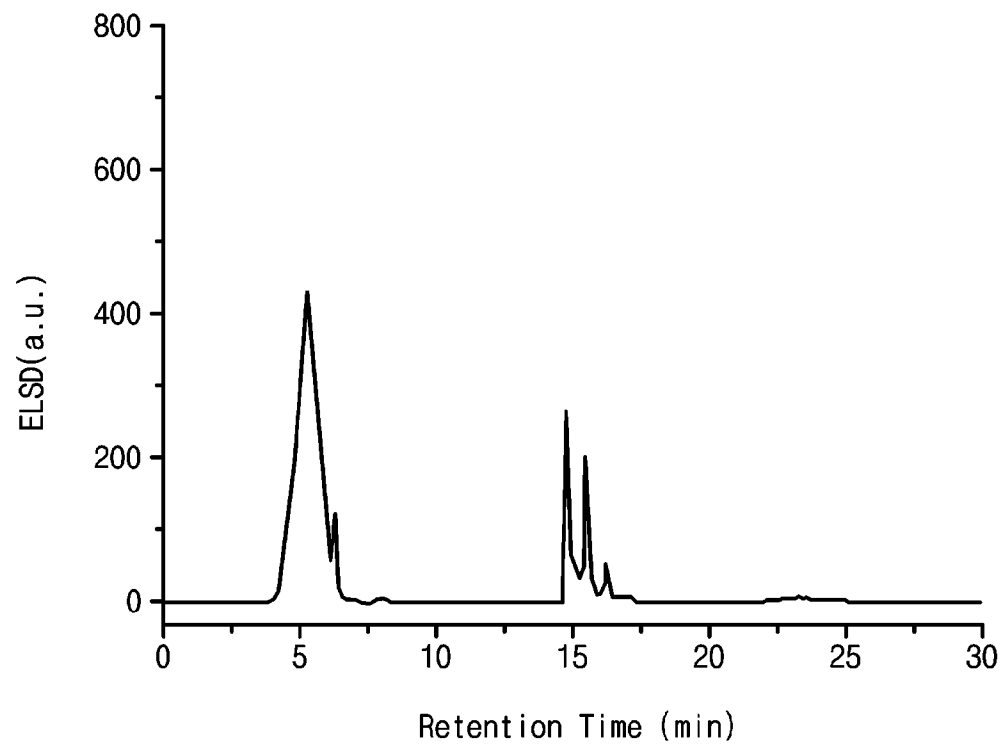
[도2]

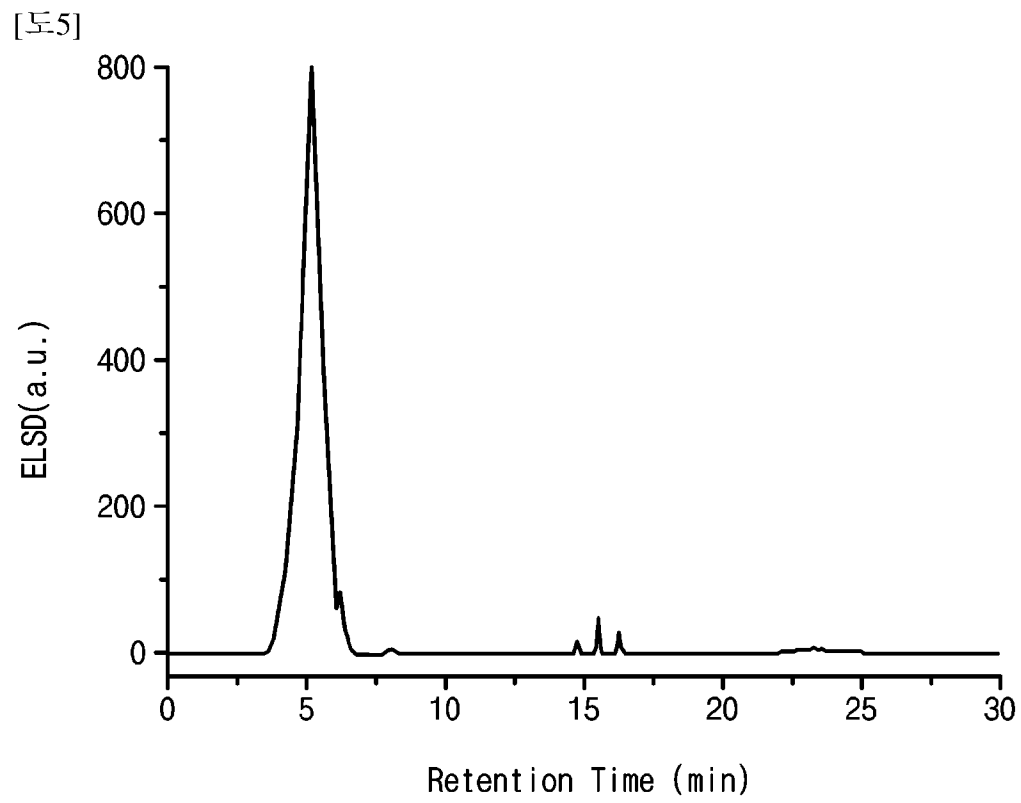


[도3]



[도4]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/012960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 4/54(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 8/00(2006.01)i, C08F 36/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 4/54; B60C 1/00; C08F 136/06; C08F 136/08; C08F 236/02; C08F 36/04; C08F 4/14; C08F 4/52; C08F 2/38; C08F 8/00

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: conjugated diene, polymerization, catalyst, lanthanum, rare earth, neodymium, alkylating agent, halogenated compound, modification

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0375421 A1 (ENICHEM ELASTOMERS LIMITED) 27 June 1990 See pages 2-4; and claims 1, 5, 6.	1-12
X	WO 2016-123370 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 04 August 2016 See paragraphs [0075]-[0079], [0088]-[0093], [00144], [00145]; and claims 1-8, 17.	1-12
X	KR 10-1762461 B1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 27 July 2017 See claims 1-20; and paragraphs [0015], [0089]-[0091].	1-12
X	KR 10-2000-0056722 A (KOREA KUMHO PETROCHEMICAL CO., LTD.) 15 September 2000 See page 3; and claims 1-7.	1-12
A	WO 93-05083 A1 (ENICHEM ELASTOMERS LTD.) 18 March 1993 See claims 1-9.	1-12



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

24 JANUARY 2019 (24.01.2019)

Date of mailing of the international search report

29 JANUARY 2019 (29.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-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/KR2018/012960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
EP 0375421 A1	27/06/1990	CA 2006307 C	30/03/1999
		CA 2006327 A1	22/06/1990
		DE 68910098 T2	10/02/1994
		EP 0375421 B1	20/10/1993
		ES 2045476 T3	16/01/1994
		GB 2226325 A	27/06/1990
		GB 2226325 B	15/01/1992
		US 5017539 A	21/05/1991
WO 2016-123370 A1	04/08/2016	CN 107428867 A	01/12/2017
		CN 107428871 A	01/12/2017
		EP 3250616 A1	06/12/2017
		EP 3250617 A1	06/12/2017
		JP 2018-503727 A	08/02/2018
		JP 2018-509494 A	05/04/2018
		US 2018-0009918 A1	11/01/2018
		US 2018-0009919 A1	11/01/2018
		WO 2016-123319 A1	04/08/2016
		WO 2016-123376 A1	04/08/2016
KR 10-1762461 B1	27/07/2017	CN 102666596 A	12/09/2012
		CN 102666596 B	02/04/2014
		EP 2488556 A1	22/08/2012
		EP 2488556 B1	11/09/2013
		JP 2014-507546 A	27/03/2014
		JP 2016-040372 A	24/03/2016
		JP 5815758 B2	17/11/2015
		JP 6062517 B2	18/01/2017
		KR 10-2012-0095909 A	29/08/2012
		RU 2012119513 A	20/11/2013
		RU 2543376 C2	27/02/2015
		US 2012-0255661 A1	11/10/2012
		US 2014-0288250 A1	25/09/2014
		US 8701728 B2	22/04/2014
		US 9056928 B2	16/06/2015
		WO 2011-047021 A1	21/04/2011
KR 10-2000-0056722 A	15/09/2000	AT 291595 T	15/04/2005
		EP 1031583 A1	30/08/2000
		EP 1031583 B1	23/03/2005
		ES 2239832 T3	01/10/2005
		KR 10-0365581 B1	15/01/2003
		US 6136931 A	24/10/2000
WO 93-05083 A1	18/03/1993	AT 134657 T	15/03/1996
		CA 2116330 A1	18/03/1993
		CA 2116330 C	19/11/2002
		DE 69208672 T2	11/07/1996
		DK 0603265 T3	18/03/1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/012960

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		EP 0603265 A1	29/06/1994
		EP 0603265 B1	28/02/1996
		ES 2085646 T3	01/06/1996
		JP 06-510323 A	17/11/1994
		JP 3269627 B2	25/03/2002
		US 5686371 A	11/11/1997

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 4/54(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08F 8/00(2006.01)i, C08F 36/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 4/54; B60C 1/00; C08F 136/06; C08F 136/08; C08F 236/02; C08F 36/04; C08F 4/14; C08F 4/52; C08F 2/38; C08F 8/00

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: 공액디엔, 중합, 촉매, 란탄, 희토류, 네오디움, 알킬화제, 할로젠화 화합물, 변성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	EP 0375421 A1 (ENICHEM ELASTOMERS LIMITED) 1990.06.27 페이지 2-4; 및 청구항 1, 5, 6 참조.	1-12
X	WO 2016-123370 A1 (BRIDGESTONE CORPORATION) 2016.08.04 단락 [0075]-[0079], [0088]-[0093], [00144], [00145]; 및 청구항 1-8, 17 참조.	1-12
X	KR 10-1762461 B1 (가부시키가이샤 브리지스톤) 2017.07.27 청구항 1-20; 및 단락 [0015], [0089]-[0091] 참조.	1-12
X	KR 10-2000-0056722 A (금호석유화학 주식회사) 2000.09.15 페이지 3; 및 청구항 1-7 참조.	1-12
A	WO 93-05083 A1 (ENICHEM ELASTOMERS LTD.) 1993.03.18 청구항 1-9 참조.	1-12

☐ 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

2019년 01월 24일 (24.01.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 01월 29일 (29.01.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



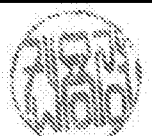
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
EP 0375421 A1	1990/06/27	CA 2006307 C CA 2006327 A1 DE 68910098 T2 EP 0375421 B1 ES 2045476 T3 GB 2226325 A GB 2226325 B US 5017539 A	1999/03/30 1990/06/22 1994/02/10 1993/10/20 1994/01/16 1990/06/27 1992/01/15 1991/05/21
WO 2016-123370 A1	2016/08/04	CN 107428867 A CN 107428871 A EP 3250616 A1 EP 3250617 A1 JP 2018-503727 A JP 2018-509494 A US 2018-0009918 A1 US 2018-0009919 A1 WO 2016-123319 A1 WO 2016-123376 A1	2017/12/01 2017/12/01 2017/12/06 2017/12/06 2018/02/08 2018/04/05 2018/01/11 2018/01/11 2016/08/04 2016/08/04
KR 10-1762461 B1	2017/07/27	CN 102666596 A CN 102666596 B EP 2488556 A1 EP 2488556 B1 JP 2014-507546 A JP 2016-040372 A JP 5815758 B2 JP 6062517 B2 KR 10-2012-0095909 A RU 2012119513 A RU 2543376 C2 US 2012-0255661 A1 US 2014-0288250 A1 US 8701728 B2 US 9056928 B2 WO 2011-047021 A1	2012/09/12 2014/04/02 2012/08/22 2013/09/11 2014/03/27 2016/03/24 2015/11/17 2017/01/18 2012/08/29 2013/11/20 2015/02/27 2012/10/11 2014/09/25 2014/04/22 2015/06/16 2011/04/21
KR 10-2000-0056722 A	2000/09/15	AT 291595 T EP 1031583 A1 EP 1031583 B1 ES 2239832 T3 KR 10-0365581 B1 US 6136931 A	2005/04/15 2000/08/30 2005/03/23 2005/10/01 2003/01/15 2000/10/24
WO 93-05083 A1	1993/03/18	AT 134657 T CA 2116330 A1 CA 2116330 C DE 69208672 T2 DK 0603265 T3	1996/03/15 1993/03/18 2002/11/19 1996/07/11 1996/03/18

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

EP 0603265 A1	1994/06/29
EP 0603265 B1	1996/02/28
ES 2085646 T3	1996/06/01
JP 06-510323 A	1994/11/17
JP 3269627 B2	2002/03/25
US 5686371 A	1997/11/11