

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/111487 A1

- (51) 국제특허분류:
C08C 19/25 (2006.01) C08F 8/42 (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01) C08F 36/04 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/015078
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 22일 (22.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0184240 2015년 12월 22일 (22.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최승호 (CHOI, Seung Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
김지은 (KIM, Ji Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
최원문 (CHOI, Won Mun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
김철재 (KIM, Cheol Jae); 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: MODIFIED CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a compound represented by chemical formula 1, a modified conjugated diene-based polymer, of a high modification ratio, containing a functional group derived from the compound, a preparation method therefor, a rubber composition containing the same, and a tire manufactured from the rubber composition.

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물, 상기 화합물 유래 작용기를 포함하는 고변성률의 변성 공액디엔계 중합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 고무 조성물 및 상기 고무 조성물로부터 제조된 타이어에 관한 것이다.



WO 2017/111487 A1

명세서

발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2015.12.22자 한국 특허 출원 제10-2015-0184240호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 중합체 변성에 유용한 화합물, 상기 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 및 상기 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[5]

배경기술

- [6] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 주행저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 웨트 스키드 저항으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.
- [7] 타이어의 주행저항을 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 알려져있지만, 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 움직임을 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]

[12] 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.

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

[14] 또한, 실리카에 대한 친화성만 향상시키는 경우 상대적으로 카본블랙과의 친화성은 저하되고, 이에 적용 범위에 한계가 있을 수 있다.

[15] 따라서, 실리카뿐 아니라 카본블랙과도 친화성이 높은 고무를 개발이 필요한 실정이다.

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[17] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 중합체 변성에 유용한 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[18] 본 발명의 다른 목적은 고변성률의 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[19] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 변성 공액디엔계 공중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

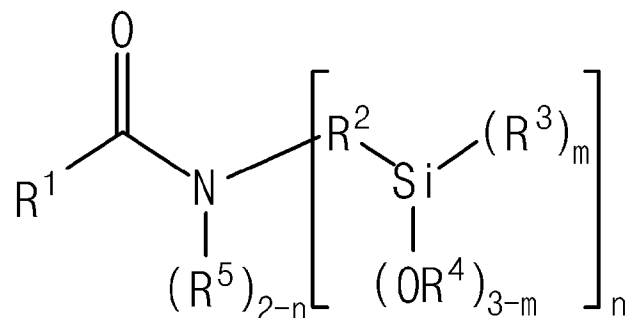
[20]

과제 해결 수단

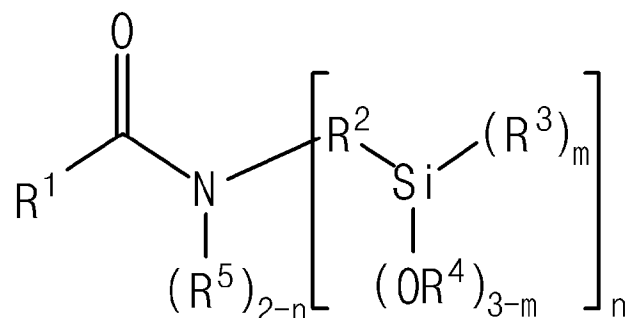
[21] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[22] [화학식 1]

[23]

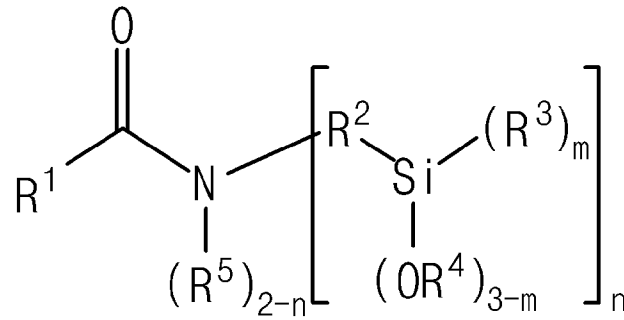


- [24] 상기 화학식 1에서,
 [25] R^1 은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,
 [26] R^2 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며,
 [27] R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,
 [28] m 은 0 내지 2의 정수이고, 그리고 n 은 1 또는 2의 정수이다.
 [29]
 [30] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
 [31] [화학식 1]
 [32]



- [33] 상기 화학식 1에서,
 [34] R^1 은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,
 [35] R^2 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며,
 [36] R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,
 [37] m 은 0 내지 2의 정수이고, 그리고 n 은 1 또는 2의 정수이다.
 [38]
 [39] 아울러, 본 발명은 탄화수소 용매 중에서, 유기 금속 화합물 존재 하에서 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 활성 중합체를 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
 [40] [화학식 1]

[41]



[42] 상기 화학식 1에서,

[43] R^1 은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,

[44] R^2 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며,

[45] R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,

[46] m 은 0 내지 2의 정수이고, 그리고 n 은 1 또는 2의 정수이다.

[47]

발명의 효과

[48] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물은 아실기가 도입되어 있음으로써 음이온 반응성이 높아 중합체의 활성 부위와 용이하게 작용할 수 있으며, 이에 변성을 용이하게 수행할 수 있다.

[49] 또한, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 작용기, 예컨대 3급 아민기 및 실리카 친화성기 또는 헥산 친화성기를 포함함으로써 실리카 등의 충전제와의 친화성이 우수할 수 있으며, 고변성율을 나타낼 수 있다.

[50] 또한, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용함으로써 상기 화합물의 높은 용해도에 의해 고변성률을 갖는 변성 공액디엔계 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[51]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

[53] 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.

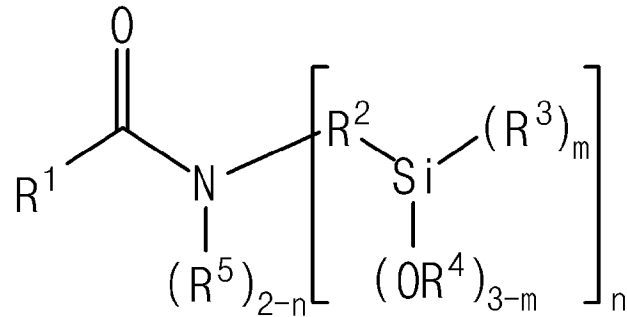
[54]

[55] 본 발명은 공액디엔계 중합체의 변성에 유용한 화합물을 제공한다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 것을 특징으로 한다.

[57] [화학식 1]

[58]



[59] 상기 화학식 1에서,

[60] R^1 은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,[61] R^2 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며,[62] R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,[63] m 은 0 내지 2의 정수이고, 그리고 n 은 1 또는 2의 정수이다.

[64]

[65] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 중합체에 물성을 개선시킬 수 있는 관능성 작용기로서 무기 충전제 분산성 향상용 작용기, 및 무기 충전제 친화성 작용기와 용매 친화성 작용기 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[66] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 활성 중합체의 활성 부위에 대해 높은 반응성을 나타내는 아실기를 포함함으로써 중합체를 높은 변성율로 변성시킬 수 있으며, 그 결과 화합물에 치환된 관능성 작용기를 중합체 내로 높은 수율로 도입할 수 있다. 또한, 상기 화합물은 고무 조성물 내 무기 충전제 간의 응집을 막음으로써 무기 충전제의 분산성을 향상시킬 수 있는 작용기로서, 아미노기, 구체적으로는 3급 아미노기를 포함하는 것일 수 있다. 예컨대, 무기 충전제로서 실리카를 사용하는 경우 표면에 존재하는 수산화기 간의 수소결합에 의해 응집이 발생하기 쉽다. 이에 대해 상기 변성제 내 3급 아미노기가 수산화기끼리의 수소 결합을 방해함으로써 실리카의 분산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 변성제는 상기한 아미노기와 함께 무기 충전제와의 상호작용으로 고무 조성물의 내마모성 및 가공성을 향상시킬 수

있는 무기 충전제 친화성 작용기 및 중합체의 변성반응에 사용되는 용매에 대해 우수한 친화성을 나타내는 용매 친화성 작용기 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 무기 충전제 친화성 작용기는 구체적으로 알콕시실릴기로서, 중합체에 도입된 후 무기 충전제 표면의 작용기, 예를 들어 상기 무기 충전제가 실리카일 경우 실리카 표면의 실라놀기와 축합반응하여 중합체의 내마모성 및 가공성을 향상시킬 수 있다. 이 같은 개선 효과는 알콕시실릴기의 수가 증가할수록 향상될 수 있다. 또한, 상기 용매 친화성 작용기는 구체적으로 알킬기 또는 아릴기 등과 같은 탄화수소기로서 공액디엔계 공중합체 대한 변성 공정 시 용매에 대한 화합물의 용해도를 증가시키고, 그 결과로서 중합체의 변성율을 향상시킬 수 있다.

[67]

[68] 구체적으로, 상기 화학식 1에 있어서 R^1 은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기 일 수 있다.

[69] 상기 R^1 이 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기인 경우, 상기 R^1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 구체적으로는 R^1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 및 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[70] 또한, 상기 R^1 이 헤테로원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기일 경우, 상기 R^1 은 탄화수소기내 1 이상의 탄소원자 대신에 헤테로원자를 포함하는 것이나; 또는 탄화수소기내 탄소원자에 결합된 1 이상의 수소원자가 헤테로원자, 또는 헤테로원자 포함 작용기로 치환된 것일 수 있으며, 이때 상기 헤테로원자는 N, O 및 S로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 구체적으로는 상기 R^1 이 헤테로원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기일 경우, 알콕시기; 페녹시기; 카르복시기; 산무수물기; 아미노기; 아미드기; 에폭시기; 머캅토기; $-[R^{11}O]xR^{12}$ (이때 R^{11} 은 탄소수 2 내지 20의 알킬렌기이고, R^{12} 는 수소원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기 및 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, x는 2 내지 10의 정수임); 히드록시기, 알콕시기, 페녹시, 카르복시기, 에스테르기, 산무수물기, 아미노기, 아미드기, 에폭시기 및 머캅토기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 작용기를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기(예를 들면, 히드록시알킬기, 알콕시알킬기, 페녹시알킬기, 아미노알킬기 또는 티올알킬기 등)일 수 있다. 더 구체적으로, 상기 R^1 이 헤테로원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 경우, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알콕시알킬기, 탄소수 7 내지 20의 페녹시알킬기, 탄소수 1 내지 20의 아미노알킬기 및 $-[R^{11}O]xR^{12}$ (이때 R^{11} 은

탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R^{12} 는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기 및 탄소수 7 내지 18의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, x 는 2 내지 10의 정수임)로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[71]

[72] 또한, 상기 화학식 1에서, R^2 는 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며, 구체적으로는 메틸렌기, 에틸렌기 또는 프로필렌기 등과 같은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기; 페닐렌기 등과 같은 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 이들의 조합기로서 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬렌기일 수 있다. 보다 구체적으로, R^2 는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기일 수 있다. 보다 더 구체적으로는 R^2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있다. 또, 상기 R^2 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환될 수도 있다.

[73]

[74] 또한, 상기 화학식 1에서, R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이며, 구체적으로는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 18의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기 및 이들의 조합기로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, R^5 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬기일 수 있다. 보다 더 구체적으로 R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있다.

[75]

[76] 또한, 상기 화학식 1에서, m 은 0 내지 2의 정수이고, 상기 n 은 1 또는 2의 정수일 수 있다.

[77]

[78] 보다 구체적으로, 상기 화합물은 화학식 1에서, R^1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알콕시알킬기, 탄소수 7 내지 12의 페녹시알킬기, 탄소수 1 내지 10의 아미노알킬기 및 $-[R^{11}O]_x R^{12}$ (이때 R^{11} 은 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R^{12} 는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기 및 탄소수 7 내지 18의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, x 는 2 내지 10의 정수임)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, R^2 는 탄소수 1 또는 6의 알킬렌기이며, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, R^5 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬기이고, m 은 0 내지 2의 정수이고 n 은 1 또는 2의 정수이며, 단 상기 R^1 이 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기일 때, n 은 2의 정수일 수 있다.

[79]

[80] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 N,N-비스(3-트리에톡시실릴)프로필)아세트아마이드(N,N-bis(3-triethoxysilyl)propyl)acetamide), N-메틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드(N-methyl-N-(3-trimethoxysilyl)propyl)acetamide), N,N-비스(3-(디에톡시메틸실릴)프로필)아세트아마이드(N,N-bis(3-(diethoxymethylsilyl)propyl)acetamide) 및 N-부틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드(N-butyl-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)acetamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것일 수 있다.

[81]

[82] 또한, 상기 화합물은 25°C, 1기압에서 비극성 용매, 예컨대 헥산 100 g에 대한 용해도(solubility)가 10 g 이상인 것일 수 있다. 여기에서, 화합물의 용해도는 육안에 의한 관찰시 탁한 현상 없이 맑게 용해되는 정도를 의미하는 것이다. 이와 같이 높은 용해도를 나타냄으로써 중합체에 대한 우수한 변성율을 나타낼 수 있다.

[83]

[84] 본 발명에 따른 상기 화합물은 무기 충전제 및 용매에 대한 친화성을 최대화할 수 있는 최적화된 관능기를 가짐으로써, 공액디엔계 중합체의 변성제로 사용되어 상기 공액디엔계 중합체에 우수한 점탄성, 인장특성 및 가공성을 부여할 수 있다.

[85]

[86] 한편, 상기 화합물은 공액디엔계 중합체 변성용 변성제로 사용되는 것일 수 있으며, 상기 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래단위를 포함하는 단독 중합체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 유래단위를 포함하는 공중합체인 것일 수 있다.

[87]

본 발명에서 용어 “유래단위”는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있다.

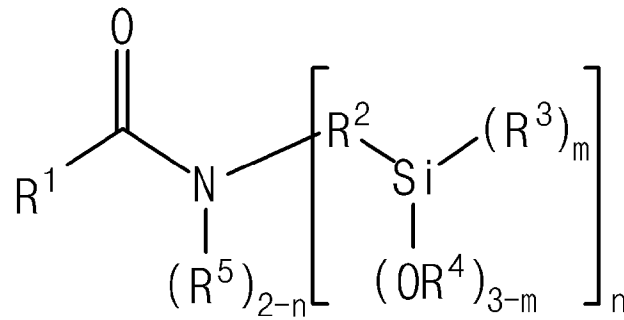
[88]

[89] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[90]

[화학식 1]

[91]



[92] 상기 화학식 1에서,

[93] R^1 은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,

[94] R^2 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며,

[95] R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,

[96] m 은 0 내지 2의 정수이고, 그리고 n 은 1 또는 2의 정수이다.

[97]

[98] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법을 통해 유기 금속이 결합된 활성 중합체와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써 제조되는 것일 수 있으며, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 작용기를 포함함으로써 물성이 개선될 수 있다.

[99] 구체적인, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전술한 바와 같을 수 있다.

[100]

[101] 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 단독 중합체이거나 혹은 공중합체인 것일 수 있으며, 상기 변성 공액디엔계 중합체가 단독 중합체인 경우 변성 공액디엔 중합체일 수 있고, 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공중합체인 경우 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래단위 및 방향족 비닐계 단량체 유래단위를 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공중합체인 경우, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체인 것일 수 있다.

[102] 본 발명에서 용어 “랜덤 공중합체(random copolymer)”는 공중합체를 이루는 구성 단위가 무질서하게 배열된 것을 나타내는 것일 수 있다.

[103]

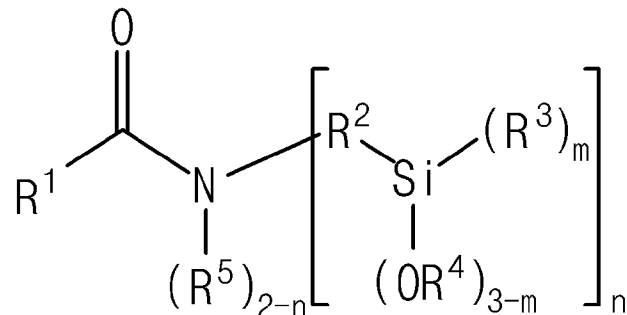
[104] 상기 공액디엔계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

- [105] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공중합체인 경우, 공액디엔계 단량체 유래단위를 40 중량% 이상, 구체적으로는 60 중량% 내지 90 중량%, 더 구체적으로는 60 중량% 내지 85 중량%로 포함하는 것일 수 있다.
- [106] 상기 방향족 비닐계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 스티렌, α -메틸 스티렌, 3-메틸 스티렌, 4-메틸 스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [107] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공중합체인 경우, 방향족 비닐계 단량체 유래 단위를 60 중량% 이하, 구체적으로는 10 중량% 내지 40 중량%, 더욱 구체적으로는 15 중량% 내지 40 중량%로 포함하는 것일 수 있다.
- [108]
- [109] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균분자량이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 구체적으로는 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 보다 구체적으로는 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있다.
- [110] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.05 내지 10, 구체적으로는 1.1 내지 5, 보다 구체적으로는 1.1 내지 4일 수 있다. 상기 변성 공액디엔계 중합체가 상기의 분자량 분포를 갖는 경우, 이를 포함하는 고무 조성물의 가공성이 개선되고 결과적으로 제조된 성형품의 기계적 특성, 저연비 특성 및 내마모성이 향상될 수 있다.
- [111] 여기에서, 상기 수평균분자량은 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이며, 분자량 분포(Mw/Mn)는 다분산성(polydispersity)이라고도 불리며, 중량평균분자량(Mw)과 수평균분자량(Mn)을 겔 투과형 크로마토그래피를 이용하여 각각 측정한 후, 측정된 상기 중량평균분자량과 수평균분자량의 비(Mw/Mn)로 계산하였다.
- [112] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 구체적으로는 10 중량% 이상, 보다 구체적으로는 14 중량% 내지 70 중량%일 수 있다. 만약, 상기 변성 공액디엔계 공중합체가 상기 범위의 비닐 함량을 나타내는 경우 유리전이온도가 적절한 범위로 조절될 수 있어 타이어에 적용 시 주행저항 및 제동력과 같은 타이어에 요구되는 물성을 만족시킬 수 있을 뿐만 아니라, 연료소모를 줄이는 효과가 있다.
- [113] 여기에서, 상기 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 공액디엔계 공중합체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 의미한다.
- [114]
- [115] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [116] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 유기 금속 화합물 존재 하에서 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및

공액디엔계 단량체를 중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 활성 중합체를 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[117] [화학식 1]

[118]



[119] 상기 화학식 1에서,

[120] R^1 은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,

[121] R^2 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며,

[122] R^3 내지 R^5 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,

[123] m 은 0 내지 2의 정수이고, 그리고 n 은 1 또는 2의 정수이다.

[124]

[125] 상기 단계 1은 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하기 위한 단계로, 탄화수소 용매 중에서 유기 금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합함으로써 수행할 수 있다.

[126] 상기 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 나타내는 것일 수 있다.

[127] 상기 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 구체적인 종류는 전술한 바와 같을 수 있으며, 각 단량체의 사용량은 변성 공액디엔계 공중합체 내 공액디엔계 단량체 유래단위 및 방향족 비닐계 단량체 유래단위가 전술한 범위 내로 조절되는 범위에서 적절하게 조절하여 사용하는 것일 수 있다.

[128]

[129] 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.

[130] 상기 유기 금속 화합물은 유기 알칼리금속 화합물 또는 유기 리튬 화합물, 유기 나트륨 화합물, 유기 칼륨 화합물, 유기 루비듐 화합물 및 유기 세슘 화합물로

이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

- [131] 구체적으로, 상기 유기 금속 화합물은 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튬, 4-사이클로펜틸리튬, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [132] 상기 유기 금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol로 사용하는 것일 수 있다. 구체적으로는 상기 유기 금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.05 mmol 내지 5 mmol, 더욱 구체적으로는 0.1 mmol 내지 2 mmol, 보다 더 구체적으로는 0.1 mmol 내지 1 mmol로 사용하는 것일 수 있다.
- [133]
- [134] 상기 단계 1의 중합은 필요에 따라 극성 첨가제를 더 첨가하여 수행하는 것일 수 있으며, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.001 g 내지 50 g, 구체적으로는 0.001 g 내지 10 g, 더욱 구체적으로는 0.005 g 내지 0.1 g으로 첨가하는 것일 수 있다.
- [135] 또한, 상기 극성 첨가제는 상기 유기 금속 화합물 총 1 mmol을 기준으로 0.001 g 내지 10 g, 구체적으로는 0.005 g 내지 1 g, 더욱 구체적으로는 0.005 g 내지 0.1 g으로 첨가하는 것일 수 있다.
- [136] 상기 극성 첨가제는 염, 에테르, 아민 또는 이들 혼합물일 수 있으며, 구체적으로는 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로는 디테트라하이드로퓨릴프로판, 트리에틸아민 또는 테트라메틸에틸렌디아민일 수 있다.
- [137] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기의 극성 첨가제를 사용함으로써 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도할 수 있다.
- [138] 상기 단계 1의 중합은 음이온 중합일 수 있고, 구체적으로는 음이온에 의한 성장반응에 의해 활성 부위를 얻는 리빙 음이온 중합일 수 있다.
- [139] 또한, 상기 중합은 승온 중합, 등온 중합 또는 정온 중합(단열 중합)일 수 있다.
- [140] 여기에서, 정온 중합은 유기 금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하지

않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 나타내는 것이고, 상기 승온 중합은 상기 유기 금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하여 온도를 증가시키는 중합방법을 나타내는 것이며, 상기 등온 중합은 상기 유기 금속 화합물을 투입한 이후 열을 가하여 열을 증가시키거나 열을 뺏어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 나타내는 것이다.

[141] 상기 중합은 -20°C 내지 200°C의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 0°C 내지 150°C, 더욱 구체적으로는 10°C 내지 120°C의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있다.

[142]

[143] 상기 단계 2는 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위하여, 상기 활성 중합체와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계이다.

[144] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전술한 바와 같을 수 있으며, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 상기 반응에 사용하는 것일 수 있다.

[145] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 금속 화합물 1몰 대비 0.1 몰 내지 10 몰로 사용하는 것일 수 있다. 구체적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 금속 화합물 1몰 대비 0.3 몰 내지 2 몰로 사용하는 것일 수 있다. 만약, 상기 화합물을 상기의 비율범위 내의 양으로 사용하는 경우 최적 성능의 변성반응을 수행할 수 있어, 고변성율의 공액디엔계 중합체를 얻을 수 있다.

[146] 상기 단계 2의 반응은 중합체에 관능기를 도입시키기 위한 변성반응으로, 0°C 내지 90°C에서 1분 내지 5시간 동안 반응을 수행하는 것일 수 있다.

[147] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 회분식(배치식) 또는 1종 이상의 반응기를 포함하는 연속식 중합방법에 의하여 수행하는 것일 수 있다.

[148]

[149] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 단계 2 이후에 필요에 따라 용매 및 미반응 단량체 회수 및 건조 중 1 이상의 단계를 더 포함할 수 있다.

[150]

[151] 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.

[152]

[153] **제조예 1: N,N-비스(2-(트리에톡시실릴)프로필)아세트아마이드의 제조**

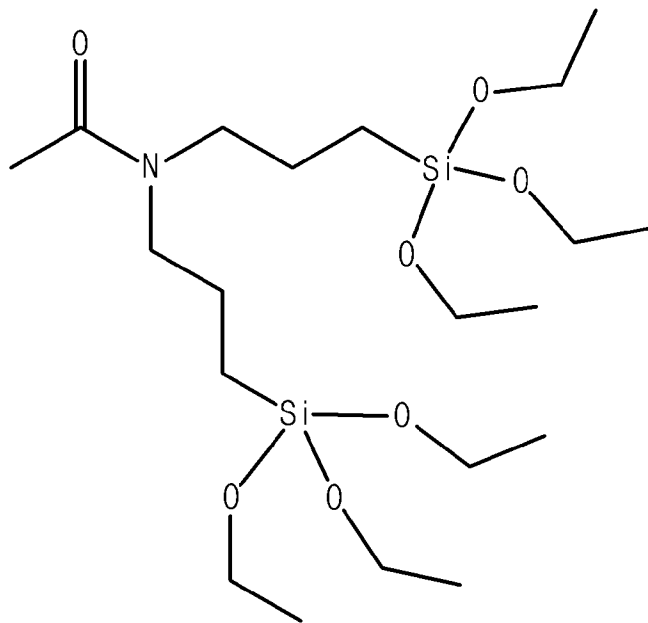
[154] 100 ml 둥근바닥 플라스크에 비스(트리에톡시실릴프로필)아민(Gelest) 54.68 mmol에 디클로로메탄 30 ml를 더하여 용해시킨 후,

트리메틸아민(Sigma-Aldrich) 57.42 mmol을 더하여 0°C에서 질소 조건하에 10분 동안 교반시켰다. 이 후 아세틸 클로라이드(DAEJUNG) 54.68 mmol을 30분 동안 천천히 투입하면서 반응을 진행시켰으며, 반응 중간마다 NMR로 반응진행을 확인하였다. 반응 4시간 후 반응을 종료하고, 5% 소듐바이카보네이트 용액 20

ml를 첨가하여 유기층을 추출하였으며, 마그네슘설페이트를 넣고 건조 및 여과하여 잔존하는 수분을 제거하였다. 이후 용매를 감압하여 제거하여 하기 화학식 (i)의 N,N-비스(2-(트리에톡시실릴)프로필)아세트아마이드 50.82 mmol(수율 92.9%)을 얻었다. 정제된 N,N-비스(2-(트리에톡시실릴)프로필)아세트아마이드의 ^1H 의 핵자기공명 분광학적 데이터는 아래와 같다.

[155]

(i)



[156] ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 3.83-3.80(m, 12H), δ 3.30-3.27(t, 2H), δ 3.23-3.20(t, 2H), δ 2.08(s, 3H), δ 1.66-1.59(m, 6H), δ 1.24-1.20(m, 18H), δ 0.60-0.55(m, 4H)

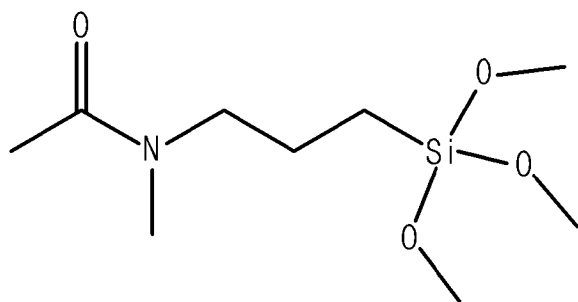
[157]

[158] **제조예 2: N-메틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드의 제조**

[159] 100 ml 둥근바닥 플라스크에 N-메틸아미노프로필트리메톡시실란(Gelest) 50.59 mmol에 디클로로메탄 20 ml를 더하여 용해시킨 후, 트리메틸아민(Sigma-Aldrich) 60.71 mmol을 더하여 0°C에서 질소 조건하에 10분 동안 교반했다. 이 후 아세틸 클로라이드(DAEJUNG) 53.12 mmol을 30분 동안 천천히 투입하면서 반응을 진행시켰다. 중간마다 NMR로 반응진행을 확인하였다. 반응 4시간 후 반응을 종료하고, 5% 소듐바이카보네이트 용액 20 ml를 첨가하여 유기층을 추출하였으며, 마그네슘설페이트를 넣고 건조 및 여과하여 잔존하는 수분을 제거하였다. 이후 용매를 감압하여 제거하여 하기 화학식 (ii)의 N-메틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드 42.99 mmol(수율 85.0%)을 얻었다. 정제된 N-메틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드의 ^1H 의 핵자기공명 분광학적 데이터는 아래와 같다.

[160]

(ii)



[161] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 3.55 (s, 9H), δ 3.24-3.21(t, 2H), δ 2.88 (s, 3H), δ 1.61-1.56(m, 2H), δ 0.57-0.54 (t, 2H)

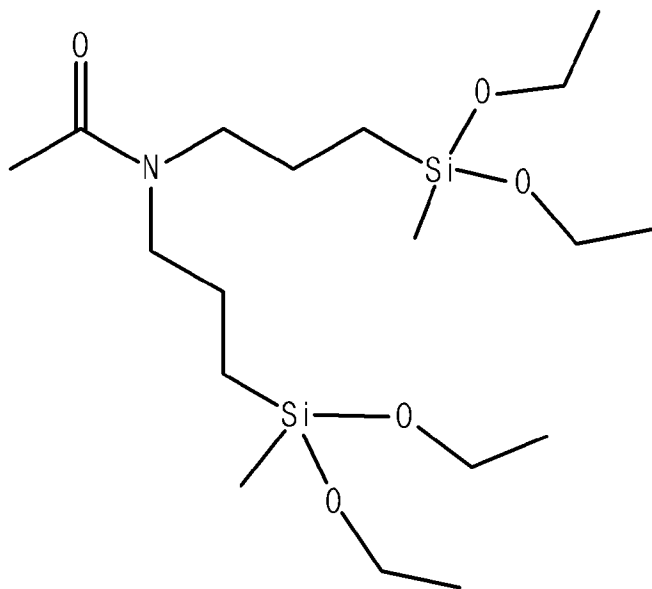
[162]

[163] 제조예 3: N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)아세트아마이드의 제조

[164] 250 ml 둥근바닥 플라스크에 비스(메틸디에톡시실릴프로필)아민(Gelest) 76.87 mmol에 디클로로메탄 50 ml를 더하여 용해시킨 후, 트리메틸아민(Sigma-Aldrich) 115.31 mmol을 더하여 0°C에서 질소 조건하에 10분 동안 교반했다. 이 후 아세틸 클로라이드(DAEJUNG) 92.25 mmol을 30분 동안 천천히 투입하면서 반응을 진행시켰다. 중간마다 NMR 로 반응진행을 확인하였다. 반응 4시간 후 반응을 종료하고, 5% 소듐바이카보네이트 용액 60 ml를 첨가하여 유기층을 추출하였으며, 마그네슘설페이트를 넣고 건조 및 여과하여 잔존하는 수분을 제거하였다. 이후 용매를 감압하여 제거하여 하기 화학식 (iii)의 N,N-비스(3-디에톡시(메틸)실릴)프로필)아세트아마이드 72.40 mmol(수율 94.2%)을 얻었다. 정제된 N,N-비스(3-디에톡시(메틸)실릴)프로필)아세트아마이드의 ^1H 의 핵자기공명 분광학적 데이터는 아래와 같다.

[165]

(iii)



[166] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 3.74-3.72 (m, 8H), δ 3.27-3.24 (t, 2H), δ 3.20-3.17 (t, 2H), δ 2.05 (s, 3H), δ 1.61-1.54 (m, 2H), δ 0.55-0.52 (m, 2H), δ 0.09 (s, 6H)

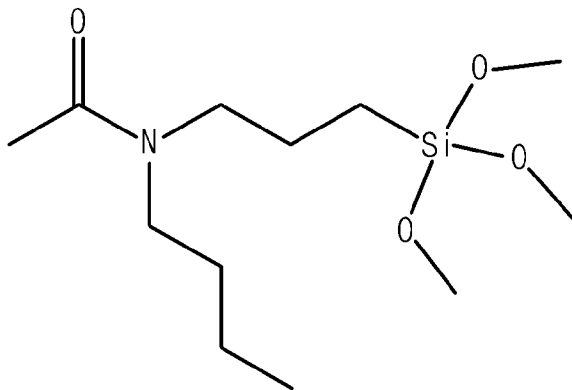
[167]

[168] 제조예 4: N-부틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드의 제조

[169] 250 ml 둥근바닥 플라스크에 N-부틸아미노프로필트리메톡시실란(Gelest) 118.78 mmol에 디클로로메탄 50 ml를 더하여 용해시킨 후, 트리메틸아민(Sigma-Aldrich) 187.17 mmol을 더하여 0°C에서 질소 조건하에 10분 동안 교반했다. 이 후 아세틸 클로라이드(DAEJUNG) 142.532 mmol을 30분 동안 천천히 투입하면서 반응을 진행시켰다. 중간마다 NMR 로 반응진행을 확인하였다. 반응 4시간 후 반응을 종료하고, 5% 소듐바이카보네이트 용액 60 ml를 첨가하여 유기층을 추출하였으며, 마그네슘설페이트를 넣고 건조 및 여과하여 잔존하는 수분을 제거하였다. 이후 용매를 감압하여 제거하여 하기 화학식 (iv)의 N-부틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드 109.68 mmol(수율 92.3%)을 얻었다. 정제된 N-부틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드의 ^1H 의 핵자기공명 분광학적 데이터는 아래와 같다.

[170]

(iv)



[171] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 3.58-3.56 (d, 9H), δ 3.30-3.28 (t, 2H), δ 3.22-3.19 (t, 2H), δ 2.07-2.06 (d, 3H), δ 1.69-1.61 (m, 2H), δ 1.55-1.46 (m, 2H), δ 0.96-0.90 (m, 3H), δ 0.62-0.57 (m, 2H)

[172]

[173] 실시예

[174] 20 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3-부타디엔 710 g 및 노말헥산 5 kg, 극성첨가제로 DTP(2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판) 1.26 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40°C로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40°C에 도달했을 때, n-부틸리튬 42.1 g(2.62 중량% in 헥산, 33% activation)을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 30여분 경과 후 1,3-부타디엔 710 g을 투입하여 SSBR 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후 제조예 1에서 제조한 화합물 N,N-비스(2-(트리에톡시실릴)프로필)아세트아마이드 1.85 g을 투입 후 15분간 반응시켰다 ($[\text{DTP}]/[\text{act. Li}] = 1.3$, $[\text{화합물}]/[\text{act. Li}] = 0.74$). 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 WINGSTAY®(Eliokem SAS, France) 가 헥산에 30 중량% 녹아있는 용액 33 g을 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[175]

[176] 비교예

[177] 20 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3-부타디엔 710 g 및 노말헥산 5 kg, 극성첨가제로 DTP(2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판) 1.26 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40°C로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40°C에 도달했을 때, n-부틸리튬 42.1 g(2.62 중량% in 헥산, 33% activation)을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 30여분 경과 후 1,3-부타디엔 710 g을 투입하여 SSBR 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 WINGSTAY (Eliokem SAS, France) 가 헥산에 30

중량% 녹아있는 용액 33 g을 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[178]

[179] 실험예

[180] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 스티렌-부타디엔 공중합체 및 스티렌-부타디엔 공중합체에 대하여 각각 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn), 분자량 분포(MWD), 최대피크 분자량(Mp)과 이때의 결합효율(%)을 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[181] 상기 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn) 및 최대 피크에서의 분자량(Mp)는 GPC(Gel permeation chromatograph) 분석을 통하여 측정하였으며, 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)은 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다. 또한, 결합효율(%)은 2-arm 이상의 분자량 비를 나타내는 것으로, 2-arm 이상의 분자량 비는 측정된 GPC 그래프에서 나타난 변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 전체 분자량을 100으로 환산하고, 바이모달 이상의 멀티모달에서 1개의 공중합체가 결합된 비율을 제외한, 2개 이상의 공중합체가 결합된 비율을 계산하여 얻었다.

[182] 구체적으로, 상기 GPC는 PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용하고, 새로 교체한 컬럼은 모두 mixed bed 타입의 컬럼을 사용하였으며, 분자량 계산시 GPC 기준물질(Standard material)은 PS(polystyrene)을 사용하여 실시하였다.

[183] [표1]

구분	변성여부	GPC (X10 ⁴)				
		Mn(g/mol)	Mw(g/mol)	Mp(g/mol)	결합효율(%)	분자량분포(Mw/Mn)
실시예	변성	25	40	19/72	40.4	1.58
비교예	미변성	32	34	34	-	1.05

[184]

[185] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성제를 이용하여 제조된 실시예의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체가 변성되지 않은 비교예의 스티렌-부타디엔 공중합체에 비하여 2-arm 이상 분자량 비, 즉 장쇄결합의 비율이 높은 것을 확인하였다.

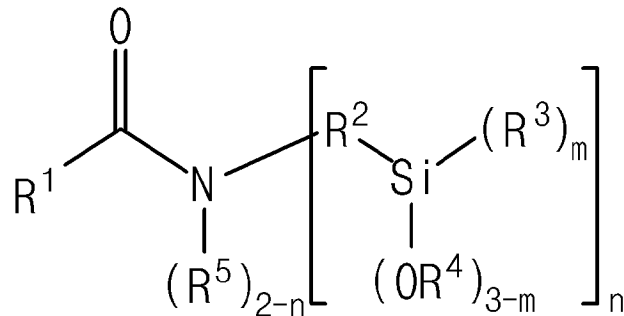
[186] 구체적으로, 상기 실시예의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체는 2-arm 이상 분자량 비가 40.4%로 비교예의 스티렌-부타디엔 공중합체 비하여

중량평균분자량이 약 18% 증가하였다. 이는, 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물이 아마이드기를 포함함으로써 중합체 사슬의 음이온과의 반응성이 증대되었으며, 이로 인하여 고변성 공중합체를 형성하였음을 의미하는 결과이다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,

R²는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며,

R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고, m은 0 내지 2의 정수이고, 그리고 n은 1 또는 2의 정수이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R¹은 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 1 내지 20의 알콕시기, 탄소수 2 내지 20의 알콕시알킬기, 탄소수 7 내지 20의 페녹시알킬기, 탄소수 1 내지 20의 아미노알킬기 및 -[R¹¹O]_xR¹² (이때 R¹¹은 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R¹²는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기 및 탄소수 7 내지 18의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, x는 2 내지 10의 정수임)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 화합물.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R¹은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알콕시알킬기, 탄소수 7 내지 12의 페녹시알킬기, 탄소수 1

내지 10의 아미노알킬기 및 $-\text{[R}^{\text{II}}\text{O]xR}^{\text{I2}}$ (이때 R^{II} 은 탄소수 2 내지 10의 알킬렌기이고, R^{I2} 는 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 18의 아릴기 및 탄소수 7 내지 18의 아릴알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, x 는 2 내지 10의 정수임)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

R^2 는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이며,

R^5 는 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬기이고,

m 은 0 내지 2의 정수이며, 그리고 n 은 1 또는 2의 정수이며, 단 상기 R^1 이 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 또는 탄소수 7 내지 12의 아릴알킬기일 때, n 은 2의 정수인 것인 화합물.

[청구항 4]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R^1 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알콕시알킬기 및 탄소수 7 내지 12의 페녹시알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,

R^2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

m 은 0 또는 1의 정수이고, n 은 2의 정수인 화합물.

[청구항 5]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은

N,N-비스(3-트리에톡시실릴)프로필)아세트아마이드,

N-메틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드,

N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)아세트아마이드 및

N-부틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것인 화합물.

[청구항 6]

청구항 1에 있어서,

상기 화합물은 공액디엔계 중합체 변성용 변성제로 사용되는 것인 화합물.

[청구항 7]

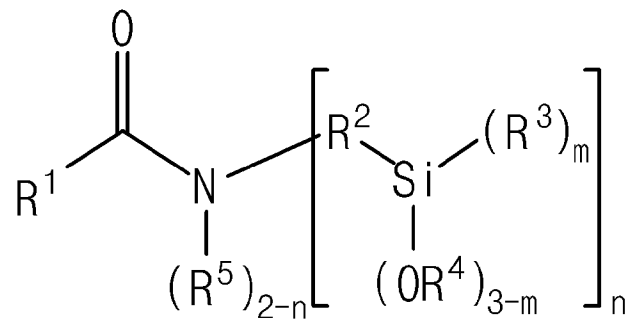
청구항 6에 있어서,

상기 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래단위를 포함하는 단독 중합체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 유래단위를 포함하는 공중합체인 것인 화합물.

[청구항 8]

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹은 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기, 또는 N, S 및 O로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고,

R²는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기이며,

R³ 내지 R⁵는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이고, m은 0 내지 2의 정수이고, 그리고 n은 1 또는 2의 정수이다.

[청구항 9]

청구항 8에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은

N,N-비스(3-트리에톡시실릴)프로필)아세트아마이드,

N-메틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드,

N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)아세트아마이드 및

N-부틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 10]

청구항 8에 있어서,

상기 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래단위를 포함하는 단독 중합체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 유래단위를 포함하는 공중합체인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 11]

청구항 10에 있어서,

상기 공중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래단위를 60 중량% 이하로 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 12]

청구항 8에 있어서,

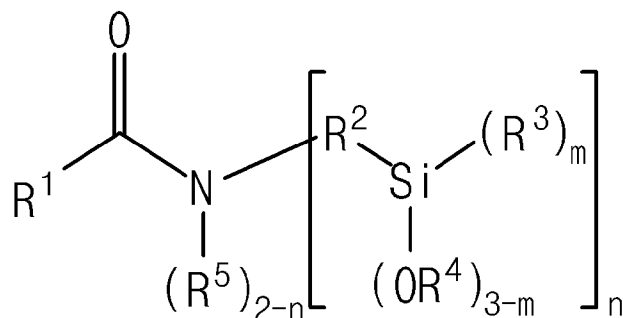
상기 중합체는 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol의 수평균분자량을 갖는 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 13]

청구항 8에 있어서,

상기 중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.05 내지 10인 것인 변성

[청구항 15] 1) 탄화수소 용매 중에서, 유기 금속 화합물 존재 하에서 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계; 및
2) 상기 활성 중합체를 하기 화학식 1로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 청구항 8에 기재된 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:
[화학식 1]



[청구항 18] 청구항 17에 있어서,
상기 극성 첨가제는 유기 금속 화합물 총 1 mmol 대비 0.001 g 내지 10 g으로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

- [청구항 19] 청구항 15에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은
N,N-비스(2-(트리에톡시실릴)프로필)아세트아마이드,
N-메틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드,
N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)아세트아마이드 및
N-부틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)아세트아마이드로 이루어진
군으로부터 선택된 1종인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 20] 청구항 15에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 금속 화합물 1 몰 대비 0.1 몰
내지 10 몰로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/015078

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 36/04(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)

C08C 19/25; C08K 5/544; C07F 7/10; C08K 3/34; C08F 36/00; C40B 50/14; C07F 7/18; C08C 19/22; C08F 8/30; C08F 8/42; C08F 36/04

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(Registry, Caplus), Google & Keywords: amido silane, denaturant, aromatic vinyl monomer, conjugated diene monomer, organic metal compound, polar additive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIU, X, et al., "Preparation and Evaluation of a Hydrolytically Stable Amide-embedded Stationary Phase", Journal of Chromatography A, 2006, [E-pub. 23 February 2006], vol. 1119, no. 1, pages 128-134 See figure 1; and compound 1.	1,2,6,7
A		3-5,8-20
X	US 2011-0143966 A1 (MCGALL, G. H. et al.) 16 June 2011 See figure 19.	1,3,6,7
X	CN 105153219 A (CHENGDU GUIBAO SCIENCE AND TECHNOLOGY INDUSTRIAL CO., LTD.) 16 December 2015 See claim 1; chemical formula 1; and paragraphs [0063], [0067], [0071], [0075].	1,2,6,7
X	PUKHALSKAYA, V. G. et al., "Synthesis, Structure and Muscarinic Agonist Activity of Substituted N-(silatran-1-ylmethyl)acetamides", Applied Organometallic Chemistry, 2010, vol. 24, no. 3, pages 162-168 See diagram 1; and compound 1a.	1,2,6,7
X	US 2005-0020757 A1 (OZAWA, Y. et al.) 27 January 2005 See paragraph [0139]; claims 1-7; and chemical formulas (I), (IV).	1-20



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/KR2016/015078

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2011-0143966 A1	16/06/2011	US 2011-0143967 A1	16/06/2011
CN 105153219 A	16/12/2015	NONE	
US 2005-0020757 A1	27/01/2005	CN 1277849 C	04/10/2006
		CN 1599758 A	23/03/2005
		EP 1462459 A1	29/09/2004
		EP 1462459 A4	02/06/2010
		EP 1462459 B1	26/12/2012
		ES 2400176 T3	08/04/2013
		JP 4159993 B2	01/10/2008
		US 2008-0015309 A1	17/01/2008
		US 7288594 B2	30/10/2007
		WO 03-048216 A1	12/06/2003

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 36/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08C 19/25; C08K 5/544; C07F 7/10; C08K 3/34; C08F 36/00; C40B 50/14; C07F 7/18; C08C 19/22; C08F 8/30; C08F 8/42; C08F 36/04

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(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 아미도실란, 변성제, 방향족 비닐 단량체, 공액디엔계 단량체, 유기금속화합물, 극성첨가제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LIU, X, 등, "Preparation and evaluation of a hydrolytically stable amide-embedded stationary phase", Journal of Chromatography A, 2006 [전자공개 2006.02.03], 제1119권, 제1호, 페이지 128-134 도면 1; 및 화합물 1 참조.	1,2,6,7
A		3-5,8-20
X	US 2011-0143966 A1 (MCGALL, G. H. 등) 2011.06.16 도면 19 참조.	1,3,6,7
X	CN 105153219 A (CHENGDU GUIBAO SCIENCE AND TECHNOLOGY INDUSTRIAL CO., LTD.) 2015.12.16 청구항 1; 화학식 1; 및 단락 [0063], [0067], [0071], [0075] 참조.	1,2,6,7
X	PUKHALSKAYA, V. G. 등, "Synthesis, structure and muscarinic agonist activity of substituted N-(silatran-1-ylmethyl)acetamides", Applied Organometallic Chemistry, 2010, 제24권, 제3호, 페이지 162-168 도식 1; 및 화합물 1a 참조.	1,2,6,7
X	US 2005-0020757 A1 (OZAWA, Y. 등) 2005.01.27 단락 [0139]; 청구항 1-7; 및 화학식 (I), (IV) 참조.	1-20

☐ 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

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2011-0143966 A1	2011/06/16	US 2011-0143967 A1	2011/06/16
CN 105153219 A	2015/12/16	없음	
US 2005-0020757 A1	2005/01/27	CN 1277849 C	2006/10/04
		CN 1599758 A	2005/03/23
		EP 1462459 A1	2004/09/29
		EP 1462459 A4	2010/06/02
		EP 1462459 B1	2012/12/26
		ES 2400176 T3	2013/04/08
		JP 4159993 B2	2008/10/01
		US 2008-0015309 A1	2008/01/17
		US 7288594 B2	2007/10/30
		WO 03-048216 A1	2003/06/12