

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 16일 (16.05.2019) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2019/093579 A1

- (51) 국제특허분류: *C08F 3/06* (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01) *C08F 4/52* (2006.01) FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/015375
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 22일 (22.12.2017) 공개:
- (25) 출원언어: 한국어 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0150511 2017년 11월 13일 (13.11.2017)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 최수영 (CHOI, Soo Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 유석준 (YOO, Suk Joon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 안정현 (AHN, Jeong Heon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박성호 (PARK, Sung Ho); 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.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,



WO 2019/093579 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER BY CONTINUOUS POLYMERIZATION

(54) 발명의 명칭: 연속식 중합에 의한 공액디엔계 중합체의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a conjugated diene-based polymer by continuous polymerization using two or more reactors, wherein a conjugated diene-based polymer having improved Mooney viscosity and excellent levels in cis-1,4-bond content and linearity can be provided by controlling the amounts of conjugated diene-based monomer fed into respective reactors at a particular ratio to solve physical property degradation phenomena occurring in continuous reaction.

(57) 요약서: 본 발명은 2기 이상의 반응기를 이용한 연속식 중합에 의한 공액디엔계 중합체의 제조방법으로, 각 반응기에 투입되는 공액디엔계 단량체의 투입량을 특정 비율로 조절함으로써, 연속식 반응에서 발생되던 물성 저하 현상을 해소하여 무니점도가 향상되고 시스 1,4 결합 함량과 선형성이 우수한 수준인 공액디엔계 중합체를 제공할 수 있는 공액디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 연속식 중합에 의한 공액디엔계 중합체의 제조방법 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2017년 11월 13일자 한국 특허 출원 제10-2017-0150511호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 선형성이 높고 시스 1,4 결합 함량이 우수한 공액디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 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.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 상기의 BR 또는 SBR을 타이어용 고무 재료로 이용하는 경우에는, 타이어 요구 물성을 얻기 위하여 통상적으로 실리카나 카본블랙 등의 충전제를 함께 블렌딩하여 사용하고 있다. 그러나, 상기 BR 또는 SBR과 충전제의 친화성이 좋지 못하여 오히려 내마모성, 내크랙성 또는 가공성 등을 비롯한 물성이 저하되는 문제가 있다.

[11] 이에, SBR과 실리카나 카본블랙 등의 충전제의 분산성을 높이기 위한 방법으로서, 유기 리튬을 이용한 음이온 중합으로 얻어지는 공액디엔계 중합체의 중합활성 부위를 충전제와 상호작용 가능한 관능기로 변성하는 방법이 제안되었다. 예컨대, 공액디엔계 중합체의 중합활성 말단을 주석계 화합물로 변성하거나, 아미노기를 도입하는 방법 또는 알콕시실란 유도체로 변성하는 방법 등이 제안되었다.

[12] 또한, BR과 실리카나 카본블랙 등의 충전제의 분산성을 높이기 위한 방법으로서는 란탄 계열 희토류 원소 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용한 배위 중합에 의해 얻어지는 리빙 중합체에 있어서, 리빙 활성 말단을 특정의 커플링제나 변성제에 의해 변성하는 방법이 개발되었다.

[13]

[14] 한편, SBR 또는 BR은 회분식(batch) 또는 연속식 중합에 의해 제조되며, 회분식 중합에 의해 제조되는 경우 제조된 중합체의 분자량 분포가 좁아 물성 개선 측면에서 장점이 있으나, 생산성이 낮고 가공성이 좋지 못한 문제가 있다. 회분식 중합에서 가공성을 개선하기 위하여 중합체 사슬 내에 분지도를 향상시키고자 중합시 특정 전환율에서 단량체를 분할하여 투입하는 방법을 적용한 예가 있으나, 이는 생산성과 물성 향상에 한계가 발생한다.

[15] 반면, 연속식 중합에 의해 제조되는 경우 중합이 연속적으로 이루어져 생산성이 뛰어나고 가공성 개선 측면에서 장점이 있으나, 분자량 분포가 넓어 물성이 좋지 못한 문제가 있다.

[16] 따라서, SBR 또는 BR 제조 시, 생산성 및 가공성이 우수하면서 물성을 동시에 개선시킬 수 있는 방법이 요구되고 있는 실정이다.

[17]

[18] [선행기술문헌]

[19] [특허문헌]

[20] (특허문헌 1) JP 3175350 B2

[21]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[22] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 2기 이상의 반응기를 이용한 연속식 중합을 적용하되, 각 반응기에 투입되는 단량체의 투입량을 조절함으로써, 선형성 및 시스 1,4 결합 함량이 높아 회전저항 특성이 개선된 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하고자 한다.

[23]

과제 해결 수단

[24] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 2기 이상의 반응기가 구비된 연속 제조방법으로, 탄화수소 용매 중에서 촉매 조성물의 존재 하에, 제1 반응기(R1)에 공액디엔계 단량체를 1차 투입하여 중합 반응시키고, 제2 반응기로 이송하는 단계; 및 상기 제2 반응기(R2)에 공액디엔계 단량체를 2차 투입하여, 탄화수소 용매 및 촉매 조성물의 존재 하에 중합 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 디엔계 단량체의 투입량은 하기 식 1을 만족하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[25] [수학식 1]

[26] $2.7 \leq x/y \leq 6.0$

[27] 상기 식 1에서, x 는 디엔계 단량체의 1차 투입량(중량)이고, y 는 디엔계 단량체의 2차 투입량(중량)이다.

[28]

발명의 효과

[29] 본 발명에 따른 제조방법은 2기 이상의 반응기를 이용한 연속식 중합을 적용하되, 각 반응기에 투입되는 단량체의 투입량을 조절함으로써, 선형성 및 시스 1,4 결합 함량이 높아 회전저항 특성이 개선된 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있다.

[30]

발명의 실시를 위한 형태

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

[32] 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.

[33] 본 발명에서 사용하는 용어 "연속식 중합"은 반응기 내에 중합에 참여하는 물질을 연속적으로 공급하면서, 중합되어 생성된 생성물을 연속적으로 배출하는 공정을 나타내는 것일 수 있다.

[34] 본 발명에서 사용하는 용어 "반응물"은 중합이 완료되어 활성 중합체 또는 공액디엔계 중합체를 수득하기 전에 중합 중 각 반응기 내에서 중합이 수행되고 있는 물질을 나타내는 것으로, 예컨대 촉매 조성물, 공액디엔계 단량체 및 생성된 중합체 형태의 중간체 중 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[35]

[36] 본 발명은 생산성 및 가공성이 우수하면서, 2기 이상의 반응기에 단량체를 분할투입하면서, 각 반응기에 분할투입되는 단량체의 투입량을 특정 범위로 조절하고 또한 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송하는 시점을 제어함으로써 선형도가 높고 점탄성 특성이 개선된 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[37] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 2기 이상의 반응기가 구비된 연속 제조방법으로, 탄화수소 용매 중에서 촉매 조성물의 존재 하에, 제1 반응기(R1)에 공액디엔계 단량체를 1차 투입하여 중합 반응시키고, 제2 반응기로 이송하는 단계; 및 상기 제2 반응기(R2)에 공액디엔계 단량체를 2차 투입하여, 탄화수소 용매 및 촉매 조성물의 존재 하에 중합 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 디엔계 단량체의 투입량은 하기 식 1을 만족하는 것을 특징으로 한다.

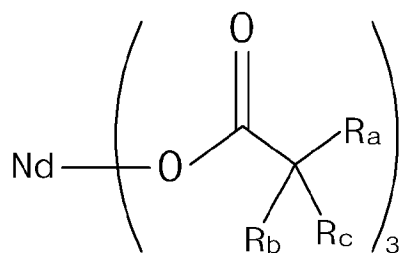
- [38] [수학식 1]
- [39] $2.7 \leq x/y \leq 6.0$
- [40] 상기 식 1에서, x는 공액디엔계 단량체의 1차 투입량(중량)이고, y는 공액디엔계 단량체의 2차 투입량(중량)이다.
- [41]
- [42] 상기 공액디엔계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [43] 상기 탄화수소 용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 사이클로 헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [44]
- [45] 상기 촉매 조성물은 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [46] 상기 촉매 조성물은 공액디엔계 단량체 총 100 g을 기준으로 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물이 0.1 mmol 내지 0.5 mmol이 되게 하는 양으로 사용하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물이 공액디엔계 단량체 총 100 g을 기준으로 0.1 mmol 내지 0.4 mmol, 더욱 구체적으로는 0.1 mmol 내지 0.3 mmol이 되게 하는 양으로 사용하는 것일 수 있다.
- [47] 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 란탄, 네오디뮴, 세륨, 가돌리늄 또는 프라세오디뮴 등과 같은 원자번호 57 내지 71의 희토류 금속 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물일 수 있으며, 더 구체적으로는 네오디뮴, 란탄 및 가돌리늄으로 이루어진 군에서 선택된 1 이상을 포함하는 화합물일 수 있다.
- [48] 또한, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 상기한 희토류 원소 함유 카르복실산염(예를 들면, 네오디뮴 초산염, 네오디뮴 아크릴산염, 네오디뮴 메타크릴산염, 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); ?-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 원소-탄소 결합을 포함하는 유기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물(예를 들면, Cp_3Ln , Cp_2LnR , Cp_2LnCl , $CpLnCl_2$, $CpLn$ (사이클로옥타테트라엔), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3 , $Ln(알릴)_3$, 또는 $Ln(알릴)_2Cl$ 등, 상기 식중 Ln은 희토류 금속 원소이고, R은 하이드로카르빌기이다) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[49] 구체적으로, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 네오디뮴 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[50] [화학식 1]

[51]



[52] 상기 화학식 1에서, Ra 내지 Rc는 서로 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고, 단, Ra 내지 Rc가 모두 동시에 수소는 아니다.

[53]

[54] 더 구체적으로, 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, 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 1종 이상인 것일 수 있다.

[55]

[56] 또한, 다른 예로, 올리고머화에 대한 우려 없이 용매에 대한 우수한 용해도, 촉매 활성종으로의 전환율 및 이에 따른 촉매 활성 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 보다 구체적으로 상기 화학식 1에서 R_a가 탄소수 4 내지 12의 알킬기이고, R_b 및 R_c는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 2 내지 8의 알킬기이되, 단 R_b 및 R_c이 동시에 수소가 아닌 네오디뮴계 화합물일 수 있다.

[57]

보다 구체적인 예로, 상기 화학식 1에서 상기 R_a는 탄소수 6 내지 8의 알킬기이고, R_b 및 R_c는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 2 내지 6의 알킬기일 수 있으며, 이때 상기 R_b 및 R_c는 동시에 수소가 아닐 수 있고, 그 구체적인 예로는 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-t-부틸 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 1종 이상일 수 있으며, 이 중에서도 상기 네오디뮴계 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)₃

로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [58] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R_a 는 탄소수 6 내지 8의 알킬기이고, R_b 및 R_c 는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 6의 알킬기일 수 있다.
- [59] 이와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 네오디뮴계 화합물은 α (알파) 위치에 탄소수 2 이상의 다양한 길이의 알킬기를 치환기로 포함하는 카르복실레이트 리간드를 포함함으로써, 네오디뮴 중심 금속 주위에 입체적인 변화를 유도하여 화합물 간의 엉김 현상을 차단할 수 있고, 이에 따라, 올리고머화를 억제할 수 있는 효과가 있다. 또한, 이와 같은 네오디뮴계 화합물은 용매에 대한 용해도가 높고, 촉매 활성종으로의 전환에 어려움이 있는 중심 부분에 위치하는 네오디뮴 비율이 감소되어 촉매 활성종으로의 전환율이 높은 효과가 있다.
- [60]
- [61] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물의 용해도는 상온(25°C)에서 탄화수소 용매 6 g 당 약 4 g 이상일 수 있다.
- [62] 본 발명에 있어서, 네오디뮴계 화합물의 용해도는 탁한 현상 없이 맑게 용해되는 정도를 의미하는 것으로, 이와 같이 높은 용해도를 나타냄으로써 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [63]
- [64] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 루이스 염기와의 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.
- [65]
- [66] 한편, 상기 촉매 조성물은 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물과 함께 알킬화제, 할로젠화물 및 공액디엔계 단량체 중 적어도 하나를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [67] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 조성물은 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물을 포함하고, 알킬화제, 할로젠화물 및 공액디엔계 단량체 중 적어도 하나를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [68] 이하, 상기 (a) 알킬화제, (b) 할로젠화물 및 (c) 공액디엔계 단량체를 나누어 구체적으로 설명한다.
- [69] (a) 알킬화제
- [70] 상기 알킬화제는 히드로카르빌기를 다른 금속으로 전달할 수 있는 유기금속 화합물로서 조촉매의 역할을 하는 것일 수 있다. 상기 알킬화제는 통상 디엔계 중합체의 제조시 알킬화제로서 사용되는 것이라면 특별한 제한하지 않고 사용할 수 있으며, 예컨대 유기 알루미늄 화합물, 유기 마그네슘 화합물, 또는

유기 리튬 화합물 등과 같이, 중합 용매에 가용성이며, 금속-탄소 결합을 함유하는 유기금속 화합물일 수 있다.

- [71] 구체적으로는, 상기 유기 알루미늄 화합물로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트라이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트라이소부틸알루미늄(TIBA), 트리-t-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리스클로헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 알킬알루미늄; 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 있다. 상기 유기 마그네슘 화합물로는 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘, 또는 디벤질마그네슘과 같은 알킬마그네슘 화합물 등을 들 수 있고, 또 상기 유기 리튬 화합물로는 n-부틸리튬 등과 같은 알킬 리튬 화합물 등을 들 수 있다.

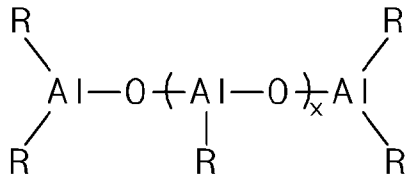
[72]

[73] 또한, 상기 유기 알루미늄 화합물은 알루미늄옥사이드일 수 있다.

[74] 상기 알루미늄옥사이드는 트리히드로카르빌 알루미늄계 화합물에 물을 반응시킴으로써 제조된 것일 수 있으며, 구체적으로는 하기 화학식 2a의 직쇄 알루미늄옥사이드 또는 하기 화학식 2b의 환형 알루미늄옥사이드일 수 있다.

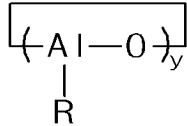
[75] [화학식 2a]

[76]



[77] [화학식 2b]

[78]



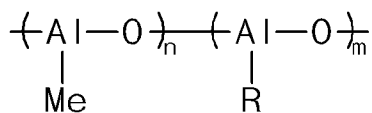
[79] 상기 화학식 2a 및 2b에서, R은 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 결합하는 1가의 유기기로서, 하이드로카르빌기일 수 있으며, x 및 y는 서로 독립적으로 1 이상의 정수, 구체적으로는 1 내지 100, 더 구체적으로는 2 내지 50의 정수일 수 있다.

[80] 보다 더 구체적으로는, 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-디메틸페닐알루미늄옥산 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[81] 또한, 상기 변성 메틸알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산의 메틸기를 수식기(R), 구체적으로는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기로 치환한 것으로, 구체적으로는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[82] [화학식 3]

[83]



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

[85] 구체적으로, 상기 화학식 3에서 상기 R은 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 알릴기 또는 탄소수 2 내지 20의 알키닐기일 수

있으며, 보다 구체적으로는 에틸기, 이소부틸기, 헥실기 또는 옥틸기 등과 같은 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, 보다 더 구체적으로는 이소부틸기일 수 있다.

[86] 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.

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

[88]

[89] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물은 상기 알킬화제를 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1 몰에 대하여 1 내지 200 몰비, 구체적으로는 1 내지 100 몰비, 더욱 구체적으로는 3 내지 20 몰비로 포함하는 것일 수 있다. 만약, 상기 알킬화제를 200 몰비를 초과하여 포함하는 경우에는 중합체 제조 시 촉매 반응 제어가 용이하지 않고, 과량의 알킬화제가 부반응을 일으킬 우려가 있다.

[90]

[91] (b) 할로젠화물

[92] 상기 할로젠화물은 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 할로젠 단체(單體), 할로젠간 화합물(interhalogen compound), 할로젠화수소, 유기 할라이드, 비금속 할라이드, 금속 할라이드 또는 유기금속 할라이드 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 촉매 활성 향상 및 이에 따른 반응성 개선 효과의 우수함을 고려할 때 상기 할로젠화물로는 유기 할라이드, 금속 할라이드 및 유기금속 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[93]

[94] 상기 할로젠 단체로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 들 수 있다.

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

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

[97] 또한, 상기 유기 할라이드로는 t-부틸 클로라이드(t-BuCl), t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-디-페닐메탄, 브로모-디-페닐메탄, 트리페닐메틸 클로라이드, 트리페닐메틸 브로마이드, 벤질리덴 클로라이드, 벤질리덴 브로마이드,

메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리메틸클로로실란(TMSCI), 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 메틸 브로모포르메이트, 요오도메탄, 디요오도메탄, 트리오오도메탄 ('요오도포름'으로도 불리움), 테트라요오도메탄, 1-요오도프로판, 2-요오도프로판, 1,3-디요오도프로판, t-부틸 요오다이드, 2,2-디메틸-1-요오도프로판 ('네오펜틸 요오다이드'로도 불리움), 알릴 요오다이드, 요오도벤젠, 벤질 요오다이드, 디페닐메틸 요오다이드, 트리페닐메틸 요오다이드, 벤질리덴 요오다이드 ('벤잘 요오다이드'로도 불리움), 트리메틸실릴 요오다이드, 트리에틸실릴 요오다이드, 트리페닐실릴 요오다이드, 디메틸디요오도실란, 디에틸디요오도실란, 디페닐디요오도실란, 메틸트리요오도실란, 에틸트리요오도실란, 페닐트리요오도실란, 벤조일 요오다이드, 프로피오닐 요오다이드 또는 메틸 요오도포르메이트 등을 들 수 있다.

[98] 또한, 상기 비금속 할라이드로는 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.

[99] 또한, 상기 금속 할라이드로는 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.

[100] 또한, 상기 유기금속 할라이드로는 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.

[101]

[102] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물은 상기 할로젠화물을 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1 몰에 대하여 1 몰 내지 20 몰, 보다 구체적으로는 1 몰 내지 5 몰, 보다 구체적으로는 2 몰 내지 3 몰로 포함할 수 있다. 만약, 상기 할로젠화물을 20 몰비를 초과하여 포함하는 경우에는, 촉매 반응의 제거가 용이하지 않고, 과량의 할로젠화물이 부반응을 일으킬 우려가 있다.

[103]

[104] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 조성물은, 상기 할로젠화물 대신에 또는 상기 할로젠화물과 함께, 비배위성 음이온 함유 화합물 또는 비배위 음이온 전구체 화합물을 포함할 수도 있다.

[105]

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. 또한, 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.

[106] 또한, 상기 비배위성 음이온 전구체로서는, 반응 조건하에서 비배위성 음이온이 형성 가능한 화합물로서, 트리아릴 붕소 화합물(BE_3 , 이때 E는 펜타플루오로페닐기 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸) 페닐기 등과 같은 강한 전자흡인성의 아릴기임)을 들 수 있다.

[107]

[108] (c) 공액디엔계 단량체

[109] 또한, 상기 촉매 조성물은 공액디엔계 단량체를 더 포함할 수 있으며, 중합반응에 사용되는 공액디엔계 단량체의 일부를 촉매 조성물 조성물과 미리 혼합하여 전(pre) 중합한 예비중합(preforming) 또는 예비혼합(premix) 촉매 조성물의 형태로 사용함으로써, 촉매 조성물 활성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제조되는 공액디엔계 중합체를 안정화시킬 수 있다.

[110] 본 발명에 있어서, 상기 "예비중합(preforming)"이란, 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 및 할로젠화물을 포함하는 촉매 조성물, 즉 촉매 시스템에서 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBALH) 등을 포함하는 경우, 이와 함께 다양한 촉매 조성물 활성중 생성가능성을 줄이기 위해 1,3-부타디엔 등의 공액디엔계 단량체를 소량 첨가하게 되며, 1,3-부타디엔 첨가와 함께 촉매 조성물 시스템 내에서 전(pre) 중합이 이루어짐을 의미할 수 있다. 또한 "예비혼합(premix)"이란 촉매 조성물 시스템에서 중합이 이루어지지 않고 각 화합물들이 균일하게 혼합된 상태를 의미할 수 있다.

[111] 이때, 상기 촉매 조성물의 제조에 사용되는 공액디엔계 단량체는 상기 중합반응에 사용되는 공액디엔계 단량체의 총 사용량 범위 내에서 일부의 양이 사용되는 것일 수 있으며, 예컨대 상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1 몰에 대하여 1 몰 내지 100 몰, 구체적으로는 10 몰 내지 50 몰, 또는 20 몰 내지 50 몰로 사용되는 것일 수 있다.

[112] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물은 유기용매 중에서 전술한 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 및 알킬화제, 할로젠화물 및 공액디엔계 단량체 중 적어도 하나, 구체적으로는 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물, 알킬화제 및 할로젠화물, 그리고 선택적으로 공액디엔계 단량체를 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이때, 상기 유기용매는 상기한 촉매 조성물의 구성 성분들과 반응성이 없는 탄화수소 용매일 수 있다. 구체적으로, 상기 탄화수소 용매는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 이소펜탄, 이소헥산, 이소펜탄, 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 탄화수소 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.

[113]

[114] 또한, 상기 유기용매는 촉매 조성물을 구성하는 구성 성분, 특히 알킬화제의 종류에 따라 적절히 선택될 수 있다.

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

[116] 또한, 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 활성에 의해 반응성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[117]

[118] 한편, 상기 유기용매는 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1 몰에 대하여 20 몰 내지 20,000 몰로, 보다 구체적으로는 100 몰 내지 1,000 몰로 사용되는 것일 수 있다.

[119]

[120] 본 발명에 따른 공액디엔계 중합체의 제조방법에서 중합은 적어도 2기의 반응기를 포함하는 중합 반응기에서 연속식 중합으로 수행되는 것일 수 있다.

[121] 구체적으로, 상기 중합은 적어도 2기의 반응기를 포함하는 중합 반응기에서 적어도 연속식 중합으로 수행되는 것일 수 있고, 이때 상기 반응기의 총 수는 반응 조건 및 환경에 따라 탄력적으로 조절될 수 있다.

[122] 또한, 상기 중합은 적어도 2기의 반응기를 포함하는 중합 반응기에서 연속식 중합으로 수행되되, 제1 반응기와 제2 반응기에 투입되는 단량체의 투입량은 제어될 필요가 있다. 즉 단량체의 1차 투입량과 2차 투입량은 하기의 수학식 1을 만족하는 것을 특징으로 한다.

[123] [수학식 1]

[124] $2.7 \leq x/y \leq 6.0$

[125] 상기 수학식 1에서, x는 디엔계 단량체의 1차 투입량(중량)이고, y는 디엔계 단량체의 2차 투입량(중량)이다.

[126] 여기에서, 본 발명에 따른 연속식 중합에서 반응기가 2기를 초과하여 3기 이상이 되는 경우, 상기 단량체의 1차 투입량 및 2차 투입량의 조절은 제1기 및 제2기에서의 공액디엔계 단량체의 투입 비율일 수 있다.

[127] 사용될 수 있는 공액디엔계 단량체의 총량은 일반적으로 대동소이할 수 있으며, 이에 2차 투입량이 너무 많아 투입 비율이 2.7이 미달되는 경우에는 제1 반응기에서 단량체 부족으로 중합 반응이 원활하게 수행되지 않을 수 있고, 1차

투입량이 과도하여 투입 비율이 6.0을 초과하는 경우에는 제2 반응기로 단량체를 분할 투입하여 얻고자 하는 효과를 얻을 수 없다.

- [128] 상기와 같이 공액디엔계 단량체를 분할하여 투입하면서 1차 투입량과 2차 투입량을 제어하는 경우에는 전반적으로 중합체의 물성이 향상되는 결과를 가져올 수 있다. 연속식 공정에서 2기 이상의 반응기를 사용하는 경우에는 제1 반응기에만 단량체가 투입되는 것이 일반적인데, 이 경우 제2 반응기로 이송된 후에는 일부 전환율만 추가적으로 올리는 중합이 수행되며, 이 때 제2 반응기에서 중합체의 물성들이 전반적으로 소폭 하락하는 경향이 있어왔다. 이는 중합물의 체류시간이 길어지면서 부반응을 일으켜 발생하는 결과이다.
- [129] 그러나, 본 발명에서와 같이 단량체를 분할투입 하면서 그 투입량을 조절하는 경우에는 중합 반응이 2기의 반응기에서 모두 활발히 수행되고 그에 따라 물성 향상폭이 더욱 크며, 제2 반응기에서의 물성 저하를 최소화 할 수 있는 장점이 있다. 이는 종래 단량체를 단일 반응기에 투입하는 방식과 대비하여 제2 반응기에 투입된 단량체가 중합에 기여하여 제1 반응기에서 넘어 온 고분자의 부반응을 억제한 것으로 볼 수 있다.
- [130] 본 발명에 따른 공액디엔계 중합체의 제조방법은 전술한 바와 같이 적어도 2기의 반응기를 포함하는 중합 반응기에서 연속식 중합으로 수행함으로써 생산성 및 가공성이 우수하고, 물성의 균일성이 우수한 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있다.
- [131] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 적어도 2기의 반응기를 포함하는 중합 반응기에서 연속식 중합으로 수행되며, 첫번째 반응기에서의 중합 전환율 70% 이상을 만족하고 더 좋게는 80~95%를 만족하도록 조절하면서 수행함으로써 과중합을 방지하여 선형성과 Cis 함량을 높이고 중합체의 분자량 분포를 좁게 조절할 수 있으며 결과적으로 점탄성 특성 등의 물성이 개선된 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있다.
- [132] 여기에서, 상기 중합 전환율은 예컨대 중합 시, 중합체를 포함하는 중합체 용액 상의 고체 농도를 측정하여 결정될 수 있으며, 구체적으로는 상기 중합체 용액을 확보하기 위하여 각 중합 반응기의 출구에 실린더형 용기를 장착하여 일정량의 중합체 용액을 실린더형 용기에 채운 후에, 상기 실린더형 용기를 반응기로부터 분리하여 중합체 용액이 충전되어 있는 실린더의 무게(A)를 측정하고, 실린더형 용기에 충전되어 있는 중합체 용액을 알루미늄 용기(예컨대, 알루미늄 디쉬)에 옮겨 중합체 용액이 제거된 실린더형 용기의 무게(B)를 측정한 후, 중합체 용액이 담긴 알루미늄 용기를 140°C의 오븐에서 30분간 건조시키고 건조된 중합체의 무게(C)를 측정하여 하기 수학적 식 4에 따라 계산한 것일 수 있다.
- [133] [수학적 식 4]
- [134]
$$\text{중합 전환율(\%)} = \frac{C}{A - B} \times \text{각 반응기의 총 고형분 함량(TSC)}$$
- [135] 상기와 같이 상기 수학적 식 1을 만족하도록 공액디엔계 단량체의 투입량을

제어하는 경우에는 물성이 우수한 공액디엔계 중합체를 얻을 수 있고, 나아가 제1 반응기에서 제조된 공액디엔계 중합체와 제2 반응기에서 제조된 공액디엔계 중합체의 물성들은 하기 수학식 2와 3을 만족할 수 있다.

[136] [수학식 2]

[137] $-0.02 \leq (\Delta\text{Cis})/(\Delta\text{MV})$

[138] 상기 수학식 2에서, ΔCis 은 제2 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 시스 1,4 결합 함량에서 제1 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 시스 1,4 결합 함량을 뺀 값이며, ΔMV 는 제2 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 무니점도에서 제1 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 무니점도를 뺀 값이다.

[139] [수학식 3]

[140] $(\Delta\text{T80})/(\Delta\text{MV}) \leq 0.2$

[141] 상기 수학식 3에서, ΔT80 은 제2 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 무니점도 측정 시 확인되는 T80 수치에서 제1 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 T80 수치를 뺀 값이며, ΔMV 는 제2 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 무니점도에서 제1 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 무니점도를 뺀 값이다.

[142] 2기 이상의 반응기를 이용한 연속식 공액디엔계 제조방법에서 상기 수학식 2와 3을 만족하는 경우에는 제조된 공액디엔계 공중합체의 시스 1,4 결합 함량이 높고 선형성이 우수하다는 의미일 수 있고, 이 값이 커질수록 제1 반응기 대비 제2 반응기에서 물성의 향상이 더 큰 폭으로 이루어진다는 것을 의미하므로 이 경우에는 제조되는 고무의 점탄성 특성 등의 물성이 뛰어나다고 할 수 있다.

[143] 또한, 상기 무니 점도의 변화량인 MV 는 10 MU를 초과하는 값을 가질 수 있다. 무니 점도의 변화량이 큰 경우 제2 반응기에 투입된 단량체가 대체로 제1 반응기에서 넘어온 중합물에 반응하여 고분자 사슬 길이가 늘어난 것임을 알 수 있고 즉, 고분자의 체류시간이 길어짐에 따라 발생하는 부반응보다 중합반응이 상대적으로 많이 진행되어 물성 저하가 최소화 될 수 있음을 유추할 수 있다.

[144] 여기에서, 상기 시스 1,4 결합 함량은 푸리에 변환 적외 분광법(FT-IR)에 의하여 측정된 값이며, 동일 셀의 이황화탄소를 블랭크로 하여 5 mg/mL의 농도로 조제한 공액디엔계 중합체의 이황화탄소 용액의 FT-IR 투과율 스펙트럼을 측정 후, 측정 스펙트럼의 1130 cm^{-1} 부근의 최대 피크값(a, 베이스라인), 트랜스 1,4 결합을 나타내는 967 cm^{-1} 부근의 최소 피크값(b), 비닐결합을 나타내는 911 cm^{-1} 부근의 최소 피크값(c), 그리고 시스 1,4 결합을 나타내는 736 cm^{-1} 부근의 최소 피크값(d)을 이용하여 각각의 함량을 구한 것이다.

[145] 또한, 상기 T_{80} 은 무니점도 측정 후 시료에 걸렸던 stress가 80% 완화되는 시간을 나타내는 것으로, 통상 T_{80} 시간이 길어질수록 선형성이 낮음을 의미한다.

[146]

[147] 또한, 상기 중합은 승온 중합, 등온 중합 또는 정온 중합(단열 중합)일 수 있다.

[148] 여기에서, 정온 중합은 촉매 조성물의 투입 후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 나타내는 것이고, 상기 승온

중합은 촉매 조성물의 투입 후 임의로 열을 가하여 온도를 증가시키는 중합방법을 나타내는 것이며, 상기 등은 중합은 촉매 조성물의 투입 후 열을 가하여 열을 증가시키거나 열을 뺏어 반응물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 나타내는 것이다.

- [149] 또한, 상기 중합은 배위 음이온 중합을 이용하여 수행하거나, 라디칼 중합에 의해 수행될 수 있으며, 구체적으로는 벌크중합, 용액중합, 현탁중합 또는 유화중합일 수 있고, 더 구체적으로는 용액중합일 수 있다.
- [150] 상기 중합은 바람직하게 -20°C 내지 200°C의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 20°C 내지 150°C, 더욱 구체적으로는 10°C 내지 120°C 또는 60°C 내지 90°C의 온도범위에서 15분 내지 3시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 만약, 상기 중합 시 온도가 200°C를 초과하는 경우에는 중합 반응을 충분히 제어하기 어렵고, 생성된 공액디엔계 중합체의 시스 1,4 결합 함량이 낮아질 우려가 있으며, 온도가 -20°C 미만이면 중합반응 속도 및 효율이 저하될 우려가 있다.
- [151]
- [152] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체의 제조방법은 상기 활성 중합체를 제조한 후 폴리옥시에틸렌글리콜포스페이트 등과 같은 중합반응을 완료시키기 위한 반응정지제; 또는 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸 등과 같은 산화방지제 등의 첨가제를 더 사용하여 중합을 종결시키는 단계를 포함할 수 있다. 이외에도, 반응정지제와 함께 용액중합을 용이하도록 하는 첨가제, 예컨대 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제 또는 산소포착제(oxygen scavenger)와 같은 첨가제를 선택적으로 더 사용할 수 있다.
- [153]
- [154] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체의 제조방법은 상기 활성 중합체의 적어도 일 말단을 변성시키기 위한 변성 반응단계를 포함할 수 있다.
- [155] 구체적으로, 상기 제조방법은 중합 후에 활성 중합체의 적어도 일 말단을 변성시키기 위하여 상기 활성 중합체와 변성제를 반응 또는 커플링시키는 변성 반응단계를 포함할 수 있다.
- [156] 이때, 상기 변성제는 활성 중합체의 적어도 일 말단에 관능기를 부여하거나 또는 커플링에 의해 분자량을 상승시킬 수 있는 화합물이 사용될 수 있으며, 예컨대 아자시클로프로판기, 케톤기, 카르복실기, 티오카르복실기, 탄산염, 카르복시산무수물, 카르복시산 금속염, 산할로젠화물, 우레아기, 티오우레아기, 아미드기, 티오아미드기, 이소시아네이트기, 티오이소시아네이트기, 할로젠화 이소시아노기, 에폭시기, 티오에폭시기, 이민기 및 M-Z 결합(단, 여기에서 M은 Sn, Si, Ge 및 P 중에서 선택되고, Z는 할로젠 원자이다) 중에서 선택된 1종 이상의 관능기를 포함하고, 활성 프로톤 및 오늄염을 포함하지 않는 화합물일 수 있다.

- [157] 상기 변성제는 촉매 조성물 내 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1 몰 대비 0.5 몰 내지 20 몰로 사용하는 것일 수 있다. 구체적으로는 상기 변성제는 촉매 조성물 내 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물 1 몰 대비 1 몰 내지 10 몰로 사용하는 것일 수 있다.
- [158] 또한, 상기 변성 반응은 0°C 내지 90°C에서 1분 내지 5시간 동안 반응을 수행하는 것일 수 있다.
- [159]
- [160] 상기한 변성 반응의 종료 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸(BHT)의 이소프로판올 용액 등을 중합 반응계에 첨가하여 중합 반응을 정지시킬 수 있다. 이후 수증기의 공급을 통해 용제의 분압을 낮추는 스팀 스트립핑 등의 탈용매 처리나 진공 건조 처리를 거쳐서 변성 공액디엔계 중합체가 수득될 수 있다. 또한, 상기한 변성 반응의 결과로 수득되는 반응생성물 중에는 상기한 변성 공액디엔 중합체와 함께, 변성되지 않은, 활성 중합체가 포함될 수도 있다.
- [161]
- [162] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법을 통해 제조된 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [163] 상기 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(M_n)이 100,000 g/mol 이상 500,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [164] 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량(M_w)이 500,000 g/mol 이상 1,000,000 g/mol 이하일 수 있다.
- [165] 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(MWD, M_w/M_n)가 1.5 이상 4.0 이하인 것일 수 있고, 이에 이를 고무 조성물에 적용시 인장특성 및 점탄성 특성이 개선될 수 있다.
- [166] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 공액디엔계 중합체는 고무 조성물에 적용시 고무 조성물의 기계적 물성, 탄성률 및 가공성의 발란스 좋은 개선 효과를 고려할 때, 상기와 같은 분자량 분포 범위를 가지면서 중량평균 분자량 및 수평균 분자량을 동시에 전술한 범위의 조건에 충족되는 것일 수 있다.
- [167] 구체적으로는, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포가 4.0 이하이고, 중량평균 분자량이 500,000 g/mol 이상 1,000,000 g/mol 이하이고, 수평균 분자량이 100,000 g/mol 이상 500,000 g/mol 이하인 것일 수 있다.
- [168] 여기에서, 상기 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이며, 분자량 분포(M_w/M_n)는 다분산성(polydispersity)이라고도 불리며, 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)과의 비(M_w/M_n)로 계산하였다. 또한, 상기 수평균 분자량은 n 개의 중합체 분자의 분자량을 측정하고 이들 분자량의 총합을 구하여 n 으로 나누어 계산한 개별 중합체 분자량의 공통 평균(common average)이고, 중량평균 분자량은 중합체의 분자량 분포를 나타내는 것이다.
- [169] 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 푸리에 변환 적외 분광법(FT-IR)으로 측정된

공액디엔부의 시스-1,4 결합 함량이 95% 이상, 보다 구체적으로는 98% 이상인 것일 수 있다. 이에, 고무 조성물에 적용시 고무 조성물의 내마모성, 내균열성 및 내오존성이 향상될 수 있다.

[170] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 푸리에 변환 적외 분광법으로 측정된 공액디엔부의 비닐 함량이 5% 이하, 보다 구체적으로는 2% 이하일 수 있다. 중합체내 비닐 함량이 5%를 초과할 경우, 이를 포함하는 고무 조성물의 내마모성, 내균열성, 내오존성이 열화될 우려가 있다.

[171]

[172] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법이 변성 반응단계를 포함하는 경우 상기 제조방법을 통하여 제조된 공액디엔계 중합체는 적어도 일 말단에 변성제 유래 관능기가 도입되어 있는 변성 공액디엔계 중합체일 수 있다.

[173]

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

[175] 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.

[176] 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.

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

[178] 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.

- [179] 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.

[180]

- [181] 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.

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

- [183] 상기 실란 커플링제로는 구체적으로
비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드,
비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술퍼드,
비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술퍼드,
비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술퍼드,
비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술퍼드,
비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란,
3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란,
2-머캅토프로필트리에톡시실란,
3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드,
3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드,
2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드,

3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드,
 3-트리에톡시실릴프로필벤조릴테트라술퍼드,
 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드,
 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드,
 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술퍼드,
 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드 또는
 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드 등을 들 수 있으며, 이들 중
 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 보강성
 개선 효과를 고려할 때 상기 실란커플링제는
 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드 또는
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술퍼드일 수 있다.

[184]

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

[186] 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.

[187] 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.

[188] 상기 가황 촉진제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는
 M(2-머캅토편조티아졸), DM(디벤조티아질디술퍼드),
 CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드) 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.

[189] 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.

[190] 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.

[191]

[192] 본 발명의 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 벤버리 믹서,
롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있으며, 또
성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이
수득될 수 있다.

[193] 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.

[194]

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

[196]

[197] 실시예

[198] 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.

[199]

[200] 실시예 1

[201] 1) 촉매 조성물의 제조

[202] 단량체가 포함된 용매에 네오디뮴 카르복실산염 용액과 알킬 알루미늄 용액을
혼합하면서 유기금속 할라이드 용액을 추가하여 제조하였다. 필요에 따라, 알킬
알루미늄 용액을 추가로 첨가하였다.

[203]

[204] 2) 공액디엔 중합체의 제조

[205] 80 L 스테인레스 반응기가 직렬로 연결된 중합 반응기를 이용하여 공액디엔
중합체를 제조하였다. 각 반응기 내부는 온도와 압력을 일정하게 유지하였다.

[206] 제1 반응기 상부를 통해 상기에서 제조된 촉매 조성물을 48 g/hr로 투입하고,
이와 함께 노말헥산 4000 g/hr과 1,3-부타디엔을 600 g/hr 투입하여 중합시켜 중합
전환율이 약 75% 정도의 목표수치에 도달하면, 제2 반응기로 이송시킨 후,
1,3-부타디엔을 100 g/hr 투입하여 중합시켜 중합 전환율 90% 이상에서
목표수치에 도달하면 중합정지제가 포함된 헥산용액을 4.7g/hr, 산화방지제가
헥산에 30 중량% 녹아있는 용액을 4.7g/hr 첨가하여 중합을 종결시켰다. 이후
스팀 스트림핑을 통해 용매를 제거하고, 6인치 Hot Roll(110°C)를 이용하여 4분간

건조하여 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[207]

[208] **실시예 2**

[209] 공액디엔계 중합체 제조 시, 제1 반응기에 1,3-부타디엔을 600 g, 제2 반응기에 125 g 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[210]

[211] **실시예 3**

[212] 공액디엔계 중합체 제조 시, 제1 반응기에 1,3-부타디엔을 400 g, 제2 반응기에 100 g 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[213]

[214] **실시예 4**

[215] 공액디엔계 중합체 제조 시, 제1 반응기에 1,3-부타디엔을 500 g, 제2 반응기에 185 g 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[216]

[217] **비교예 1**

[218] 공액디엔계 중합체 제조 시, 제1 반응기에 1,3-부타디엔을 600 g, 제2 반응기에 50 g 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[219]

[220] **비교예 2**

[221] 공액디엔계 중합체 제조 시, 제1 반응기에만 1,3-부타디엔을 600 g 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[222]

[223] **비교예 3**

[224] 공액디엔계 중합체 제조 시, 제1 반응기에만 1,3-부타디엔을 500 g 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[225]

[226] **실험예 1**

[227] 상기 실시예 및 비교예의 공액디엔 중합체에 대해 하기와 같은 방법으로 각각의 물성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[228] 1) 무니점도(RP, Raw polymer) 및 T80 측정

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

인가하면서 무니점도를 측정하였다. 무니점도 측정 후 시료에 가해졌던 stress가 80% 완화될 때까지 걸린 시간을 T_{80} 이라고 하며, 이는 선형성의 지표가 되는 수치일 수 있다.

[230] 2) 시스 결합량 측정

[231] Varian VNMRS 500 Mhz NMR을 이용하여 각 중합체 내 시스 결합량을 측정하였으며, 용매로는 1,1,2,2-테트라클로로에탄 D2(Cambridge Isotope 社)를 사용하였다.

[232] [표1]

구분	실시예	실시예	실시예	실시예	비교예	비교예	비교예
	1	2	3	4	1	2	3
단량체 투입량(R1*)	600	600	400	500	600	600	500
단량체 투입량(R2*)	100	125	100	185	50	0	0
x/y (투입비율)	6.0	4.8	4.0	2.7	12.0	-	-
무니점도(MU)(R1/R2)	30/42	30/44	25/40	26/46	32/42	33/40	35/45
T_{80} (R1/R2)	11.51/1 3.94	11.56/1 4.07	12.14/1 4.02	11.33/1 4.10	11.64/1 4.02	12.93/1 4.65	11.69/14. 78
시스 결합량(wt%)(R1/R2)	96.4/96. 2	96.9/96. 8	96.6/96. 8	96.3/96. 4	96.5/96. 0	96.5/95. 8	96.7/96. 1

[233] * R1 및 R2는 각각 제1 반응기 및 제2 반응기를 나타냄

[234] 상기 표 1을 참조하면, 제1 반응기와 제2 반응기에서 투입하는 디엔계 단량체의 양을 특정 비율, 즉 2.7 내지 6.0 (x/y 값)로 조절한 경우 최종적으로 제조되는 중합체의 물성이 전반적으로 향상되고 있음을 확인할 수 있다.

[235] 구체적으로, 실시예 1 내지 4의 경우 무니점도가 모두 12 MU 이상 향상되었으나, 비교예들의 경우에는 향상폭이 작음을 확인할 수 있고, 시스 1,4 결합 함량 역시 비교예 2 및 3에서는 오히려 함량이 크게 감소하였으나, 실시예 1 내지 4의 경우 함량이 상승하거나 감소하더라도 그 폭이 현저히 작음을 알 수 있다. 또한, 선형성의 지표라고 할 수 있는 T_{80} 값을 보더라도, 실시예에 대비하여 비교예 2 및 3의 경우에는 상승 폭이 상대적으로 크다는 점을 알 수 있다.

[236]

[237] 하기 표 2는 무니점도의 변화량에 대한 시스 1,4 결합 함량과 T_{80} 값의 변화량을 나타낸 것이다.

[238] [표2]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
(Cis)/(ΔMV)	-0.017	-0.007	+0.013	+0.005	-0.05	-0.1	-0.06
(T ₈₀)/(MV)X1,000	0.20	0.18	0.13	0.14	0.24	0.25	0.31

[239] 상기 표 2를 참조하면, 무니점도 1 MU 증가량 당 시스 결합 함량 변화량에서 확인할 수 있는 것과 같이, 실시예들의 경우 비교예들에 비하여 양의 변화를 나타내거나 음의 변화를 나타내더라도 그 수치가 작아 하락폭이 작음을 알 수 있지만, 음의 변화를 나타내고 있어 하락폭이 크다는 점을 확인할 수 있는바, 이를 통해 동일한 연속식 중합시스템에서 단량체의 투입 방식 변경으로 시스 1,4 결합 함량과 선형성을 개선함으로써 고무시편의 물성, 예컨대 회전 저항과 같은 물성이 개선될 수 있다는 것을 예상할 수 있다.

[240] 또한, 무니점도 1 MU 증가량 당 T₈₀ 값의 변화량을 보면, 실시예들은 상승폭이 작지만, 비교예들의 경우 큰 폭의 상승세를 보이고 있으며, 이를 통해, 비교예들의 경우 선형성이 제2반응기를 통과하면서 큰 폭으로 저하되었음을 확인할 수 있는바, 이를 통해 모노머 투입 방식 변경에 의해 선형도를 개선하여 고무시편의 물성이 개선되는 것을 유추할 수 있다.

[241]

[242] **실�험예 2**

[243] 상기 실시예에서 제조한 변성 부타디엔 중합체와 비교예에서 제조한 부타디엔 중합체를 이용하여 고무 조성물 및 고무 시편을 제조한 후, 하기와 같은 방법으로 점탄성 특성(회전 저항성)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[244] 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.

[245] 점탄성 특성(Tanδ @ 60°C)

[246] 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 연비 특성이 우수함을 나타내는 것이다.

[247] [표3]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 3
Tanδ @ 60°C	0.148	0.152	0.149	0.151	0.156	0.158

[248]

[249] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 실시예 4의 공액디엔 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 고무시편이 비교예 1 및 비교예 3의 공액디엔 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 고무시편 대비 60°C에서의 Tan δ 값이 감소하는 것을 확인하였다.

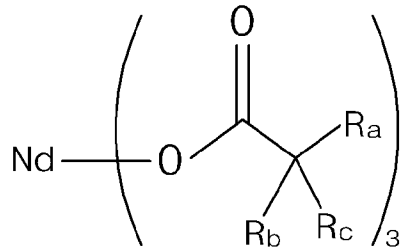
[250] 상기의 결과는, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 실시예 4의 공액디엔 중합체가 2기의 반응기를 포함하는 중합 반응기에서 연속식 중합으로 제조되며, 반응기에 각각 모노머를 일정 비율로 분할 투입하여 제조됨으로써 선형성이 향상되고 이에 고무 조성물 및 고무시편의 점탄성 특성이 개선된 것임을 나타내는 것이다.

[251]

청구범위

- [청구항 1] 2기 이상의 반응기가 구비된 연속 제조방법으로,
탄화수소 용매 중에서 촉매 조성물의 존재 하에, 제1 반응기(R1)에 디엔계 단량체를 1차 투입하여 중합 반응시키고, 제2 반응기로 이송하는 단계; 및
상기 제2 반응기(R2)에 디엔계 단량체를 2차 투입하여, 탄화수소 용매 및 촉매 조성물의 존재 하에 중합 반응시키는 단계;를 포함하고,
상기 디엔계 단량체의 투입량은 하기 수학식 1을 만족하는 것인
공액디엔계 중합체의 제조방법:
[수학식 1]
 $2.7 \leq x/y \leq 6.0$
상기 수학식 1에서, x는 디엔계 단량체의 1차 투입량(중량)이고, y는 디엔계 단량체의 2차 투입량(중량)이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 반응기에서 중합된 디엔계 중합체 및 제2 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 시스 1,4 결합 함량(Cis, 중량%) 및 무니점도(MV, MU)는 하기 수학식 2를 만족하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법:
[수학식 2]
 $-0.02 \leq (\Delta\text{Cis})/(\Delta\text{MV})$
상기 수학식 2에서,
 ΔCis 은 제2 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 시스 1,4 결합 함량에서 제1 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 시스 1,4 결합 함량을 뺀 값이며,
 ΔMV 는 제2 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 무니점도에서 제1 반응기에서 중합된 디엔계 중합체의 무니점도를 뺀 값이다.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 디엔계 단량체가 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 및 2,4-헥사디엔으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1 반응기 및 제2 반응기에서의 중합 반응은 -20°C 이상 200°C 이하의 온도에서 수행하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 촉매 조성물은 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물을 포함하고, 알킬화제, 할로젠화물 및 공액디엔계 단량체 중 적어도 하나를 더 포함하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,

상기 란탄 계열 희토류 원소 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 네오디뮴 화합물을 포함하는 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Ra 내지 Rc는 서로 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고,

단, Ra 내지 Rc가 모두 동시에 수소는 아니다.

[청구항 7]

제6항에 있어서,

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, 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)₃ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 공액디엔계 중합체의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/015375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 36/06(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 36/06; C08F 36/04; C08F 4/60; C08F 2/00; C08F 2/01; B01J 19/00; C08F 2/06; B01J 8/18; C08F 4/70; C08F 4/52; C08F 2/38

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) & Keywords: conjugated diene based polymer, continuous preparation, input amount, supply amount, Mooney viscosity, cis 1,4 coupling, 1,3-butadiene, neodymium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0028615 A (LG CHEM, LTD.) 16 March 2015 See paragraphs [0020], [0031], [0033], [0047]; and claim 1.	1-7
Y	JP 06-128301A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 10 May 1994 See paragraphs [0027], [0036], figure 3.	1
Y	EP 2500363 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 19 September 2012 See paragraph [0090].	1
A	KR 10-2011-0031464 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 28 March 2011 See the entire document.	1-7
A	KR 10-2016-0060563 A (LG CHEM, LTD.) 30 May 2016 See the entire document.	1-7
A	KR 10-2017-0053467 A (LG CHEM, LTD.) 16 May 2017 See the entire document.	1-7
A	KR 10-2003-0072620 A (BAYER AG.) 15 September 2003 See the entire document.	1-7



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

13 AUGUST 2018 (13.08.2018)

Date of mailing of the international search report

13 AUGUST 2018 (13.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/015375

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2015-0028615 A	16/03/2015	KR 10-0399872 B1	29/09/2003		
		KR 10-1683332 B1	06/12/2016		
		KR 10-2002-0016085 A	04/03/2002		
JP 06-128301A	10/05/1994	JP 3175350 B2	11/06/2001		
EP 2500363 A1	19/09/2012	CN 102675487 A	19/09/2012		
		CN 102675487 B	18/11/2015		
		EP 2500363 B1	02/07/2014		
		JP 2012-207203 A	25/10/2012		
		KR 10-1852201 B1	25/04/2018		
		KR 20120106630 A	26/09/2012		
		SG 184654 A1	30/10/2012		
		TW 201307397 A	16/02/2013		
		KR 10-2011-0031464 A	28/03/2011	CN 102124037 A	13/07/2011
CN 102124037 B	11/09/2013				
EP 2291415 A2	09/03/2011				
EP 2291415 B1	20/07/2016				
JP 2011-524939 A	08/09/2011				
JP 5674651 B2	25/02/2015				
KR 10-1614293 B1	21/04/2016				
US 2011-0184137 A1	28/07/2011				
US 8664343 B2	04/03/2014				
WO 2009-155170 A2	23/12/2009				
WO 2009-155170 A3	11/03/2010				
KR 10-2016-0060563 A	30/05/2016			EP 3222640 A1	27/09/2017
				JP 2017-535621 A	30/11/2017
		KR 10-1796360 B1	09/11/2017		
		US 2017-0240669 A1	24/08/2017		
		WO 2016-080766 A1	26/05/2016		
KR 10-2017-0053467 A	16/05/2017	NONE			
KR 10-2003-0072620 A	15/09/2003	CA 2437291 A1	15/08/2002		
		CA 2437291 C	01/09/2009		
		CN 1229402 C	30/11/2005		
		CN 1491241 A	21/04/2004		
		DE 10105401 A1	22/08/2002		
		EP 1368391 A1	10/12/2003		
		JP 2004-522839 A	29/07/2004		
		JP 4727905 B2	20/07/2011		
		TW 1287023 B	21/09/2007		
		US 2002-0107339 A1	08/08/2002		
		US 6521720 B2	18/02/2003		
		WO 02-062860 A1	15/08/2002		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08F 36/06(2006.01)i, C08F 4/52(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08F 36/06; C08F 36/04; C08F 4/60; C08F 2/00; C08F 2/01; B01J 19/00; C08F 2/06; B01J 8/18; C08F 4/70; C08F 4/52; C08F 2/38

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) & 키워드: 공액디엔계 중합체, 연속 제조, 투입량, 공급량, 무니점도, 시스 1,4 결합, 1,3-부타디엔, 네오디움

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0028615 A (주식회사 엘지화학) 2015.03.16 단락 [0020], [0031], [0033], [0047]; 및 청구항 1 참조.	1-7
Y	JP 06-128301A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 1994.05.10 단락 [0027], [0036], 도3 참조	1
Y	EP 2500363 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY LIMITED) 2012.09.19 단락 [0090] 참조	1
A	KR 10-2011-0031464 A (가부시카가이샤 브리지스톤) 2011.03.28 전문 참조.	1-7
A	KR 10-2016-0060563 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.30 전문 참조.	1-7
A	KR 10-2017-0053467 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.16 전문 참조.	1-7
A	KR 10-2003-0072620 A (바이엘 악티엔게젤샤프트) 2003.09.15 전문 참조.	1-7

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 2018년 08월 13일 (13.08.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 08월 13일 (13.08.2018)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0028615 A	2015/03/16	KR 10-0399872 B1 KR 10-1683332 B1 KR 10-2002-0016085 A	2003/09/29 2016/12/06 2002/03/04
JP 06-128301A	1994/05/10	JP 3175350 B2	2001/06/11
EP 2500363 A1	2012/09/19	CN 102675487 A CN 102675487 B EP 2500363 B1 JP 2012-207203 A KR 10-1852201 B1 KR 20120106630 A SG 184654 A1 TW 201307397 A	2012/09/19 2015/11/18 2014/07/02 2012/10/25 2018/04/25 2012/09/26 2012/10/30 2013/02/16
KR 10-2011-0031464 A	2011/03/28	CN 102124037 A CN 102124037 B EP 2291415 A2 EP 2291415 B1 JP 2011-524939 A JP 5674651 B2 KR 10-1614293 B1 US 2011-0184137 A1 US 8664343 B2 WO 2009-155170 A2 WO 2009-155170 A3	2011/07/13 2013/09/11 2011/03/09 2016/07/20 2011/09/08 2015/02/25 2016/04/21 2011/07/28 2014/03/04 2009/12/23 2010/03/11
KR 10-2016-0060563 A	2016/05/30	EP 3222640 A1 JP 2017-535621 A KR 10-1796360 B1 US 2017-0240669 A1 WO 2016-080766 A1	2017/09/27 2017/11/30 2017/11/09 2017/08/24 2016/05/26
KR 10-2017-0053467 A	2017/05/16	없음	
KR 10-2003-0072620 A	2003/09/15	CA 2437291 A1 CA 2437291 C CN 1229402 C CN 1491241 A DE 10105401 A1 EP 1368391 A1 JP 2004-522839 A JP 4727905 B2 TW I287023 B US 2002-0107339 A1 US 6521720 B2 WO 02-062860 A1	2002/08/15 2009/09/01 2005/11/30 2004/04/21 2002/08/22 2003/12/10 2004/07/29 2011/07/20 2007/09/21 2002/08/08 2003/02/18 2002/08/15