 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0041201 (43) 공개일자 2013년04월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08C 19/28</i> (2006.01) <i>C08F 8/30</i> (2006.01) <i>C08F 10/06</i> (2006.01) <i>C08F 210/16</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-7003508 (22) 출원일자(국제) 2011년07월12일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2013년02월12일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/061799 (87) 국제공개번호 WO 2012/007441 국제공개일자 2012년01월19일 (30) 우선권주장 1002954 2010년07월13일 프랑스(FR)	(71) 출원인 미셸린 러쉐르슈 에 테크니크 에스.에이. 스위스 그랑즈-빠꼬 씨에이취-1763 루트 루이-브 하일르 10 퐁빠니 제네랄 드 에따블리세망 미셸린 프랑스 63000 끌레르몽-페랑 꾸르 사블롱 12 (72) 발명자 아로조 조세 프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세텍스 9 데쵸 데/뻬이-에프35-라두 마뉴팍튀르 프랑세 데 프뇌 마티크 미슐랭 파브로 장-미셸 프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세텍스 9 데쵸 데/뻬이-에프35-라두 마뉴팍튀르 프랑세 데 프뇌 마티크 미슐랭 (뒷면에 계속) (74) 대리인 장훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **연합된 질소 분자들이 그래프팅된 그래프트 중합체**

(57) 요약

본 발명은 화합물을 그래프팅시켜 제조되는 개질된 중합체에 관한 것으로, 상기 화합물은, 적어도 하나, 바람직하게는 단 하나의 스페이서 그룹 Sp에 의해 함께 결합된 적어도 하나의 그룹 Q와 적어도 하나의 그룹 A를 포함하고, 여기서, Q는, [1,3]-쌍극자 부가환화에 의해 상기 중합체쇄 위에 그래프팅될 수 있는 적어도 하나, 바람직하게는 단 하나의 질소 원자를 함유하는 쌍극자를 포함하고, A는 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 조합 그룹을 포함하며, Sp는 Q와 A 사이의 결합을 형성하는 하나의 원자 또는 원자들의 그룹이다.

(72) 발명자

살리 안-프레데릭

프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세텍스 9
데쵸데/뻬이-에프35-라두 마누팩튀르 프랑세 데 프
너마티크 미슐랭

씨보트 니콜라

프랑스 에프-63040 끌레르몽-페랑 세텍스 9
데쵸데/뻬이-에프35-라두 마누팩튀르 프랑세 데 프
너마티크 미슐랭

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 하나, 바람직하게는 하나의 "스페이서(spacer)" 그룹 Sp에 의해 함께 결합된 적어도 하나의 그룹 Q와 적어도 하나의 그룹 A를 포함하는 화합물을 그래프팅(grafting)시킴으로써 수득되는 개질된 중합체로서, 여기서,

- Q는 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 질소 원자를 함유하는 쌍극자를 포함하고,
- A는 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 회합 그룹(associative group)을 포함하며,
- Sp는 Q와 A 사이의 결합을 형성하는 하나의 원자 또는 원자들의 그룹인, 개질된 중합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체가 디엔 탄성중합체임을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 디엔 탄성중합체가 필수적으로 포화되고, 바람직하게는 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체(EPDM) 공중합체 및 부틸 고무로부터 선택됨을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 디엔 탄성중합체가 필수적으로 불포화되고, 바람직하게는 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 혼합물로부터 선택됨을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

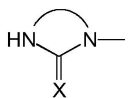
청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 회합 그룹이 이미다졸리디닐, 트리아졸릴, 우레일, 비스-우레일, 우레이도-피리미딜 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

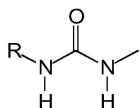
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그룹 A가 화학식 II 내지 VI 중의 하나에 상응함을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

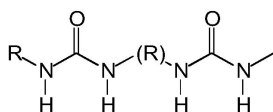
화학식 II



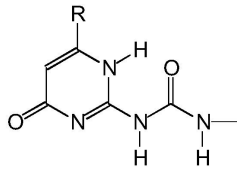
화학식 III



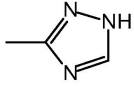
화학식 IV



화학식 V



화학식 VI



상기 화학식 II 내지 VI에서,

- R은 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 탄화수소 그룹을 나타내고,
- X는 산소 또는 황 원자 또는 그룹 -NH, 바람직하게는 산소 원자를 나타낸다.

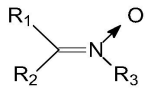
청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그룹 Q가 니트릴 옥사이드, 니트론 또는 니트릴 이민 관능 그룹을 포함함을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

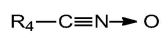
청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그룹 Q가 화학식 VII, VIII 또는 IX의 그룹임을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

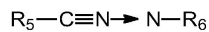
화학식 VII



화학식 VIII



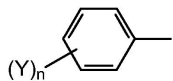
화학식 IX



상기 화학식 VII, VIII 및 IX에서,

R₁ 내지 R₆은 스페이서 그룹 Sp, 수소 원자, 선형 또는 분지형 C1-C20 알킬 그룹, 선형 또는 분지형 C3-C20 사이클로알킬 그룹, 선형 또는 분지형 C6-C20 아릴 그룹 및 화학식 X의 그룹으로부터 독립적으로 선택된다.

화학식 X



상기 화학식 X에서,

n은 1, 2, 3, 4 또는 5를 나타내고,

Y는 각각 독립적으로 스페이서 그룹 Sp, 알킬 그룹 또는 할라이드를 나타낸다.

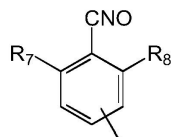
청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 "스페이스" 그룹이, 질소, 황, 규소 또는 산소 원자로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 선형 또는 분지형 C1-C24, 바람직하게는 C1-C10 알킬쇄임을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

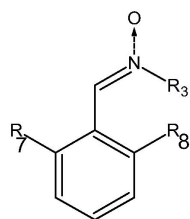
청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 그룹 Q가 화학식 XIa 또는 XIb의 그룹이고, 상기 그룹 A가 화학식 XII의 그룹임을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

화학식 XIa



화학식 XIb

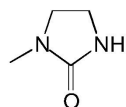


화학식 XIa 및 XIb에서,

R₇ 및 R₈은 독립적으로 C1-C5 알킬 그룹 또는 할라이드를 나타내고, 바람직하게는 R₇ 및 R₈은 독립적으로 메틸 그룹 또는 염소 원자를 나타내며,

R₃은 제8항에 정의된 바와 같다.

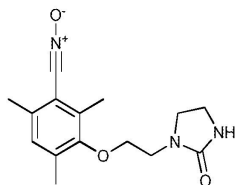
화학식 XII



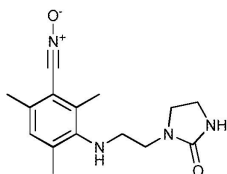
청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물이 화학식 XIII 내지 XXI의 화합물들로부터 선택됨을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

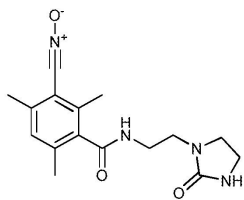
화학식 XIII



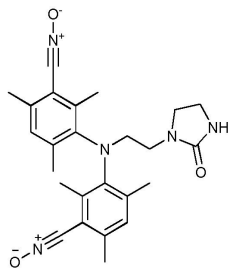
화학식 XIV



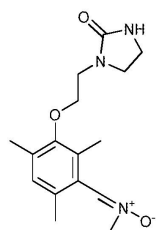
화학식 XV



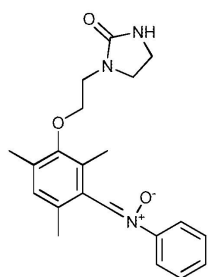
화학식 XVI



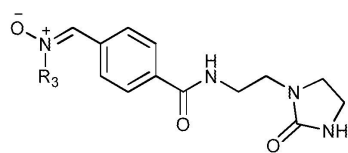
화학식 XVII



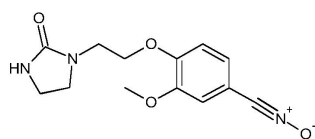
화학식 XVIII



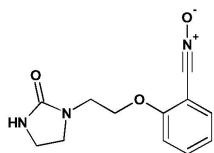
화학식 XIX



화학식 XX



화학식 XXI



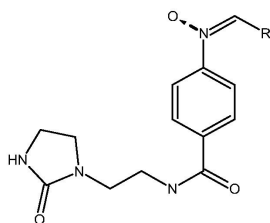
상기 화학식 XIX에서,

R₃은 제8항에 정의된 바와 같다.

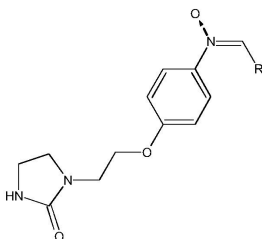
청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물이 화학식 XXII 및 XXIII의 화합물들로부터 선택됨을 특징으로 하는, 개질된 중합체.

화학식 XXII



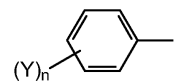
화학식 XXIII



상기 화학식 XXII 및 XXIII에서,

R은 스페이서 그룹 Sp, 수소 원자, 선형 또는 분지형 C1-C20 알킬 그룹, 선형 또는 분지형 C3-C20 사이클로알킬 그룹, 선형 또는 분지형 C6-C20 아릴 그룹 및 화학식 X의 그룹으로부터 선택된다.

화학식 X



상기 화학식 X에서,

n은 1, 2, 3, 4 또는 5를 나타내고,

Y는 각각 독립적으로 스페이서 그룹 Sp, 알킬 그룹 또는 할라이드를 나타낸다.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은, 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 "스페이서" 그룹 Sp에 의해 함께 결합된 적어도 하나의 그룹 Q와 적어도 하나의 그룹 A를 포함하는 화합물을, 적어도 하나의 불포화기를 포함하는 중합체 위에, 상기 불포화기에 대한 상기 그룹 Q의 [3+2] 부가환화(cycloaddition)에 의해 그 래프팅시키는 단계를 포함하는, 개질된 중합체의 제조 방법.

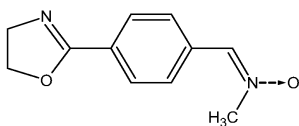
청구항 14

제12항에 있어서, 상기 중합체가 디엔 탄성중합체임을 특징으로 하는, 개질된 중합체의 제조 방법.

명세서

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 질소-함유 회합 분자들의 그래프팅에 의해 개질된 중합체에 관한 것으로, 상기 질소-함유 회합 분자들은 이들을 비공유 결합을 통해 서로 연합(combining)할 수 있게 하거나 충전제와 연합할 수 있게 하는 적어도 하나의 단위를 포함한다.
- [0002] 연료 절감, 및 환경 보호에 대한 요구가 우선 과제가 되어가고 있기 때문에, 양호한 기계적 특성 및 가능한 한 낮은 히스테리시스(hysteresis)를 갖는 혼합물들을 제조함으로써, 상기 혼합물들을 타이어 케이싱(tyre casing)의 구성에 도입되는 각종 반제품들, 예를 들면 기저층, 측벽, 트레드의 제조에 사용될 수 있는 고무 조성물의 형태로 사용할 수 있도록 하고, 구름 저항이 감소된 타이어를 수득할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.
- [0003] 그러나, 상기 혼합물들의 히스테리시스의 감소는, 사용하고자 하는 상기 혼합물들의 성능을 유지시키면서 달성해야 하는 영구적 목표이다.
- [0004] 히스테리시스 감소의 목표를 달성하기 위해, 다수의 해결책이 시험되어 왔다. 특히, 중합 후의 디엔 중합체 및 공중합체의 구조물을 관능화제, 커플링제 또는 스타링제(starring agent)를 사용하여 개질시키거나, 이렇게 하여 개질된 중합체와 충전제(이는 카본 블랙 또는 보강성 무기 충전제이다) 사이의 양호한 상호작용을 수득하기 위해 후-중합(post-polymerization)하는 것을 언급할 수 있다.
- [0005] 예를 들어, 특허 출원 EP-A 제0 590 491호 및 EP-A 제0 593 049호에는 중합체와 카본 블랙 사이의 더 우수한 상호작용을 허용하는 아민 관능 그룹을 갖는 중합체가 기술되어 있다.
- [0006] 또한, 탄성중합체를 함유하는 고무 조성물의 충격 탄성을 개선시키기 위해, 상기 탄성중합체를 인 화합물, 니트로 화합물, 아미노실란, 아크릴아미드, 아미노비닐실란과 같은 화합물로 관능화시키는 방법(이 경우, 규소 또는 주석을 기반으로 하는 화합물과의 커플링제 또는 스타링제와 적절히 연합시킴)을 제공하는 미국 특허 제5 015 692호 또는 유럽 특허 제0 341 496호도 언급할 수 있다. 이들 특허에는, 특히, 쇠 말단에서 아민 그룹 함유 알콕시실란으로 관능화된 폴리부타디엔을 함유하는 카본 블랙으로 보강된 고무 조성물이 기술되어 있다.
- [0007] 후-중합 관능화의 맥락에서, 문헌 US 제7 186 845 B2호 및 JP 제2008208163호에는 또한, 헤테로사이클을 추가로 포함하는 질소-함유 2극성 화합물에 의한, 디엔 단위를 포함하는 중합체의 개질이 기술되어 있는데, 상기 헤테로사이클 자체는 질소 원자, 및 산소 및/또는 황 원자를 포함한다. 더욱 특히, 위에 기술된 화합물은 옥사졸린, 티아졸린 관능 그룹을 갖는 니트론, 예를 들면 ((2-옥사졸릴)-페닐-N-메틸니트론)이다.



- [0008]
- [0009] 디엔 중합체를 이러한 화합물과 반응시키는 경우, 수득되는 중합체는 옥사졸린 또는 티아졸린 환을 가질 것이다.
- [0010] 상기 중합체 위에 존재하는 이들 환은, 다시, 상기 중합체와 혼합되는 충전제(예: 카본 블랙 또는 실리카)의 표면 관능 그룹과 반응할 수 있다. 이 반응은, 상기 옥사졸린 또는 티아졸린 환의 개방으로 인해, 당해 커플링제로 개질된 중합체와 상기 충전제 사이의 공유 결합의 확립을 유도한다. 실제로, 문헌 US 제7186845B2호에 기술된 바와 같이, 상기 옥사졸린 및/또는 티아졸린 환은 예를 들면 상기 충전제의 표면에 존재할 수 있는 친핵체의 존재하에 개방될 수 있다.
- [0011] 이들 중합체는, 특히, 이들을 함유하는 고무 조성물에 감소된 히스테리시스를 부여한다.
- [0012] 추가로, 공보 문헌 WO 제2010/031956호에는 질소-함유 헤테로사이클로 관능화된 탄성중합체가 기술되어 있다. 이러한 개질 중합체의 제조는, 한편으로는 반응성 그룹을 갖는 개질제를 첨가함으로써, 다른 한편으로는 질소-함유 헤테로사이클을 첨가함으로써 실현된다. 상기 개질제의 반응성 그룹의 그래프팅은 상기 중합체 위에 이미 존재하는 관능 그룹, 예를 들면 에폭시, 산, 무수물 등에 대해 수행된다. 따라서, 질소-함유 헤테로사이클을 갖는 탄성중합체의 제조는 미리 관능화된 탄성중합체의 사용을 필요로 한다.

- [0013] 본 문헌에서 예상되는 회합 그룹들 중에는, 이미다졸리디닐, 트리아졸릴, 트리아지닐, 비스-우레일 및 우레이도-피리미딜 그룹을 언급할 수 있다.
- [0014] 이례적으로, 본 출원인은, 친핵성 공격에 거의 반응하지 않는, 상기 특허들에 언급된 티아졸린 및 옥사졸린 이외의 그룹들에 의한 중합체의 개질은, 개질되지 않은 중합체에 비해 히스테리시스의 감소를 수득하는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다.
- [0015] 본 발명의 주제는, 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 "스페이스(spacer)" 그룹 Sp에 의해 함께 결합된 적어도 하나의 그룹 Q와 적어도 하나의 그룹 A를 포함하는 화합물을 그래프팅함으로써 개질된 중합체로서, 여기서,
- [0016] - Q는 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 질소 원자를 함유하는 쌍극자를 포함하고,
- [0017] - A는 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 회합 그룹을 포함하며,
- [0018] - Sp는 Q와 A 사이의 결합을 형성하는 하나의 원자 또는 원자들의 그룹이다.
- [0019] 충전제와 혼합된, 상기 정의된 바와 같은 화합물을 그래프팅함으로써 개질된 중합체는, 상기 중합체의 최종 특성에 유리한 양호한 중합체-충전제 상호작용을 보장할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 주제는 또한, 질소-함유 회합 그룹들을 포함하는 화합물들을 그래프팅시킴으로써 상기 정의된 개질 중합체를 양호한 그래프팅 수율로 제조할 수 있도록 하는 방법이다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 주제는, 위에 기술된 바와 같은, 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 "스페이스" 그룹 Sp에 의해 함께 결합된 적어도 하나의 그룹 Q와 적어도 하나의 그룹 A를 포함하는 화합물을 그래프팅함으로써 개질된 중합체이다.
- [0022] "중합체"는, 본 발명에 따르면, 위에 기술된 화합물과 반응할 수 있는 적어도 하나의 불포화기 또는 이중 결합을 함유하는 임의의 중합체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0023] 바람직하게는, 본 발명의 중합체는 디엔 탄성중합체이다.
- [0024] 이들 디엔 탄성중합체는 공지된 방식으로 2개의 범주, 즉, 필수적으로 불포화된 디엔 탄성중합체와 필수적으로 포화된 디엔 탄성중합체로 분류될 수 있다. 디엔 탄성중합체의 이들 2개의 범주는 본 발명의 맥락에서 예상될 수 있다.
- [0025] 필수적으로 포화된 디엔 탄성중합체는 디엔 기원의 모티프 또는 단위(공액 디엔)를 항상 15%(mol%) 미만의 낮거나 매우 낮은 양으로 갖는다. 따라서, 예를 들면, 부틸 고무 또는 EPDM 타입의 디엔 및 알파-올레핀 공중합체는 필수적으로 포화된 디엔 탄성중합체의 정의에 포함된다.
- [0026] 반면, "필수적으로 불포화된 디엔 탄성중합체"는, 디엔 기원의 모티프 또는 단위(공액 디엔)를 15%(mol%)를 초과하는 양으로 갖는, 공액 디엔 단량체로부터 적어도 부분적으로 유도된 디엔 탄성중합체를 의미하는 것으로 이해된다. "필수적으로 불포화된" 디엔 탄성중합체의 범주 내에서, "고도로 불포화된" 디엔 탄성중합체는 특히 디엔 기원 단위(공액 디엔)를 50%를 초과하는 양으로 갖는 디엔 단량체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0027] "본 발명에 사용될 수 있는 디엔 탄성중합체"는, 더욱 특히,
- [0028] (a) - 탄소수 4 내지 12의 공액 디엔 단량체를 중합시켜 수득되는 임의의 단독중합체;
- [0029] (b) - 하나 이상의 공액 디엔을 서로 공중합시키거나 탄소수 8 내지 20의 하나 이상의 방향족 비닐 화합물과 공중합시켜 수득되는 임의의 공중합체;
- [0030] (c) - 에틸렌, 탄소수 3 내지 6의 α -올레핀을 탄소수 6 내지 12의 비-공액 디엔 단량체와 공중합시켜 수득되는 삼원 공중합체, 예를 들면, 위에 언급된 타입의 비-공액 디엔 단량체, 특히, 헥사디엔-1,4, 에틸리텐 노보넨 또는 디사이클로펜타디엔을 갖는 에틸렌, 프로필렌으로부터 수득되는 탄성중합체(이러한 중합체는 특히 문헌 WO 제2004/035639A1호 및 US 제2005/0239639A1호에 기술되어 있다);
- [0031] (d) - 이소부텐 및 이소프렌 공중합체(부틸 고무), 뿐만 아니라 상기 타입의 공중합체의 할로겐화된, 특히 염화된 또는 브롬화된 형태
- [0032] 를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0033] 이는 임의의 타입의 디엔 탄성중합체에 적용되지만, 고도로 불포화된 타입, 특히 상기 (a) 또는 (b) 타입의 적

어도 하나의 디엔 탄성중합체를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0034] 공액 디엔으로는, 부타디엔-1,3, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디(C1-C5알킬)-1,3-부타디엔, 예를 들면, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-3-이소프로필-1,3-부타디엔, 아릴-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔이 특히 적합하다. 비닐방향족 화합물로는, 예를 들면, 스티렌, 오르토-, 메타-, 파라-메틸스티렌, "비닐톨루엔" 시판 혼합물, 파라-3급-부틸스티렌, 메톡시스티렌, 클로로스티렌, 비닐메시틸렌, 디비닐벤젠, 비닐나프탈렌이 적합하다.
- [0035] 상기 공중합체는 디엔 단위를 99중량%와 20중량% 사이로 함유하고 비닐방향족 단위를 1중량%와 80중량% 사이로 함유할 수 있다. 상기 탄성중합체는, 사용되는 중합 조건, 특히 개질제 및/또는 랜덤화제의 존재 또는 부재 및 사용되는 개질 랜덤화제의 양에 좌우되는 임의의 미세구조를 가질 수 있다. 상기 탄성중합체는, 예를 들면, 블록 탄성중합체, 랜덤 탄성중합체, 순차적 탄성중합체(sequenced elastomer) 또는 미세순차적 탄성중합체(microsequenced elastomer)일 수 있고, 분산액, 에멀전 또는 용액으로서 제조될 수 있으며; 이들은 커플링제 및/또는 스타링제 또는 관능화제에 의해 커플링 및/또는 스타링되거나 관능화될 수 있다.
- [0036] 폴리부타디엔(BR), 합성 폴리이소프렌(IR), 천연 고무(NR), 부타디엔 공중합체, 이소프렌 공중합체 및 이들 탄성중합체의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 디엔 탄성중합체가 특히 적합하다. 이러한 공중합체는 더욱 바람직하게는 부타디엔-스티렌(SBR) 공중합체, 이소프렌-부타디엔(BIR) 공중합체, 이소프렌-스티렌(SIR) 공중합체, 이소프렌-부타디엔-스티렌(SBIR) 공중합체 및 이러한 공중합체들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.
- [0037] 본 발명에 따르면, 적어도 하나의 불포화기 또는 이중 결합을 갖는 중합체는, 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 "스페이스" 그룹 Sp에 의해 함께 결합된 적어도 하나의 그룹 Q와 적어도 하나의 그룹 A를 포함하는 화합물 (이는 개질제라고도 한다)의 그래프팅에 의해 개질되고, 여기서:
- [0038] - Q는 적어도 하나, 바람직하게는 하나의 질소 원자를 함유하는 쌍극자를 포함하고,
 - [0039] - A는 적어도 하나의 질소 원자를 포함하는 회합 그룹을 포함하며,
 - [0040] - Sp는 Q와 A 사이의 결합을 형성하는 하나의 원자 또는 원자들의 그룹이다.
- [0041] "쌍극자"는 불포화된 탄소-탄소 결합 위에 1,3-쌍극자 첨가를 형성할 수 있는 관능 그룹을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0042] "회합 그룹(associative group)"은 수소 결합, 이온 결합 및/또는 소수성 결합을 통해 서로 연합할 수 있는 그룹들을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 이들은 수소 결합을 통해 연합할 수 있는 그룹들이다.
- [0043] 상기 회합 그룹들이 수소 결합을 통해 연합할 수 있는 경우, 각각의 회합 그룹은 상기 수소 결합에 관해 적어도 하나의 공여자 "자리"와 적어도 하나의 수용자 자리를 포함함으로써, 2개의 동일한 회합 그룹들은 자가-보상성이며, 서로 연합하여 적어도 2개의 수소 결합을 형성할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 회합 그룹들은 또한 충전제 위에 존재하는 관능 그룹들과도 수소 결합, 이온 결합 및/또는 소수성 결합을 통해 연합할 수 있다.
- [0045] 그룹 Q 및 "스페이스" 그룹 및 회합 그룹을 포함하는 본 발명에 따른 화합물은 예를 들면 화학식 Ia로 나타낼 수 있다:
- [0046] 화학식 Ia
- [0047]
$$A - Sp - Q$$
- [0048] 그룹 Q, "스페이스" 그룹 및 2개의 회합 그룹을 포함하는 본 발명에 따른 화합물은 예를 들면 화학식 Ib로 나타낼 수 있다:
- [0049] 화학식 Ib
- [0050]
$$\begin{array}{c} A \\ | \\ Q - Sp - A \end{array}$$

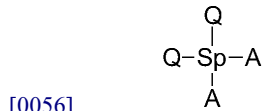
[0051] 유사하게는, 2개의 그룹 Q, "스페이스" 그룹 및 회합 그룹을 포함하는 본 발명에 따른 화합물은 예를 들면 화학식 Ic로 나타낼 수 있다:

[0052] 화학식 Ic



[0054] 동일한 원리에 따라, 2개의 그룹 Q, "스페이스" 그룹 및 2개의 회합 그룹을 포함하는 본 발명에 따른 화합물은 예를 들면 화학식 Id로 나타낼 수 있다:

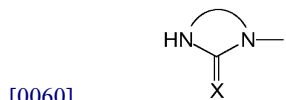
[0055] 화학식 Id



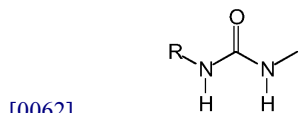
[0057] 바람직하게는, 상기 회합 그룹은 이미다졸리디닐, 우레일, 비스-우레일, 우레이도-피리미딜, 트리아졸릴 그룹으로부터 선택된다.

[0058] 바람직하게는, 상기 그룹 A는 화학식 II 내지 VI 중의 하나에 상응한다:

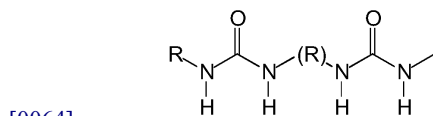
[0059] 화학식 II



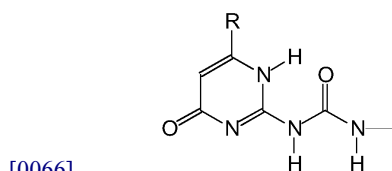
[0061] 화학식 III



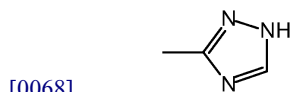
[0063] 화학식 IV



[0065] 화학식 V



[0067] 화학식 VI



[0069] 상기 화학식 II 내지 VI에서,

[0070] - R은 헤테로원자를 임의로 함유할 수 있는 탄화수소 그룹을 나타내고,

[0071] - X는 산소 또는 황 원자 또는 그룹 -NH, 바람직하게는 산소 원자를 나타낸다.

[0072] 바람직하게는, 상기 그룹 A는 적어도 하나의 카보닐 관능 그룹을 포함하는, 5원 또는 6원의, 2개 또는 3개의 질

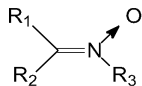
소-함유, 바람직하게는 2개의 질소-함유 헤테로사이클을 포함한다.

[0073] 유사하게는, 역시 바람직하게는, 상기 그룹 A는 화학식 II의 이미다졸리디닐 그룹을 포함한다.

[0074] 상기 그룹 Q는 적어도 하나의 불포화기 또는 이중 결합을 포함하는 중합체 쇠에 공유 결합(그래프팅)에 의해 결합할 수 있다. 바람직하게는, 상기 그룹 Q는, 적어도 하나의 불포화기를 갖는 중합체에 [3+2] 타입 부가환화(cycloaddition)에 의해 결합할 수 있는, 니트릴 옥사이드, 니트론 또는 니트릴 이민 관능 그룹을 포함한다.

[0075] 바람직하게는, 상기 그룹 Q는 화학식 VII, VIII 또는 IX의 그룹이다.

[0076] 화학식 VII



[0077]

[0078] 화학식 VIII



[0079]

[0080] 화학식 IX

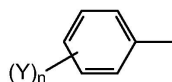


[0081]

[0082] 상기 화학식 VII, VIII 및 IX에서,

[0083] R₁ 내지 R₆은 스페이서 그룹 Sp, 수소 원자, 선형 또는 분지형 C1-C20 알킬 그룹, 선형 또는 분지형 C3-C20 사이클로알킬 그룹, 선형 또는 분지형 C6-C20 아릴 그룹 및 화학식 X의 그룹으로부터 독립적으로 선택된다.

[0084] 화학식 X



[0085]

[0086] 상기 화학식 X에서,

[0087] n은 1, 2, 3, 4 또는 5를 나타내고,

[0088] Y는 각각 독립적으로 스페이서 그룹 Sp, 알킬 그룹 또는 할라이드를 나타낸다.

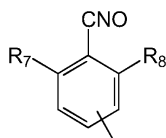
[0089] 상기 "스페이서" 그룹 Sp는 적어도 하나의 그룹 Q 및/또는 적어도 하나의 회합 그룹 A를 결합시키는 것을 가능하게 하고, 이에 따라, 자체 공지된 임의의 타입의 것일 수 있다. 그럼에도, 상기 "스페이서" 그룹은 본 발명에 따른 화합물의 그룹 Q 및 회합 그룹을 방해하지 않아야 하거나, 크게 방해하지 않아야 한다.

[0090] 따라서, 상기 "스페이서" 그룹은 상기 그룹 Q에 대해 불활성 그룹으로서 간주된다. 상기 "스페이서" 그룹은 바람직하게는 선형, 분지형 또는 사이클릭 탄화수소 쇠이고, 하나 이상의 방향족 라디칼 및/또는 하나 이상의 헤테로원자를 함유할 수 있다. 상기 쇠는, 치환체들이 상기 그룹 Q에 대해 불활성이라면, 임의로 치환될 수 있다.

[0091] 바람직한 양태에 따르면, 상기 "스페이서" 그룹은 질소, 황, 규소 또는 산소 원자로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 임의로 포함하는, 선형 또는 분지형 C1-C24, 바람직하게는 C1-C10 알킬 쇠, 더욱 바람직하게는 선형 C1-C6 알킬 쇠이다.

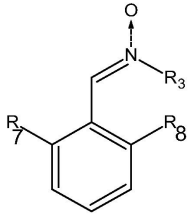
[0092] 본 발명의 한 가지 양태에 따르면, 상기 그룹 Q는 바람직하게는 화학식 XIa 또는 XIb의 그룹이고:

[0093] 화학식 XIa



[0094]

[0095] 화학식 XIb



[0096]

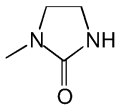
[0097] (상기 화학식 XIa 및 XIb에서,

[0098] R₇ 및 R₈은 독립적으로 수소 또는 C1-C5 알킬 그룹, 알콕실 또는 할라이드를 나타내고, 바람직하게는 R₇ 및 R₈은 독립적으로 알킬 그룹 또는 할라이드를 나타내며, 더욱 바람직하게는 R₇ 및 R₈은 독립적으로 메틸 그룹 또는 염소 원자를 나타내고,

[0099] R₃은 상기 정의된 바와 같다)

[0100] 상기 그룹 A는 화학식 XII의 그룹이다:

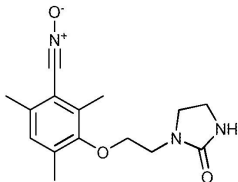
[0101] 화학식 XII



[0102]

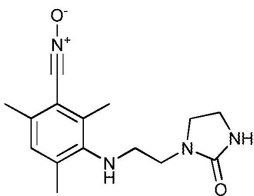
[0103] 따라서, 바람직하게는, 본 발명에 따른 중합체의 그래프팅을 위해 의도된 화합물은 화학식 XIII 내지 XXI의 화합물들로부터 선택된다(여기서, R₃은 상기 정의된 바와 같다):

[0104] 화학식 XIII



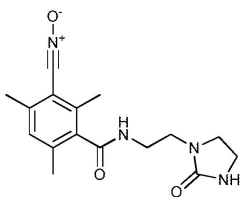
[0105]

[0106] 화학식 XIV



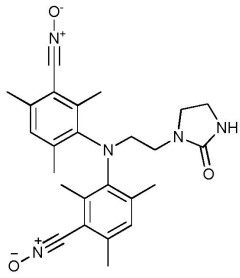
[0107]

[0108] 화학식 XV



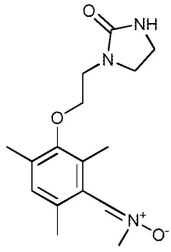
[0109]

[0110] 화학식 XVI



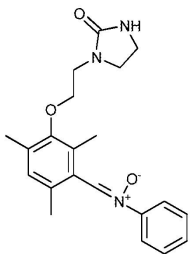
[0111]

[0112] 화학식 XVII



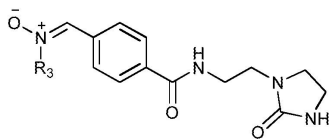
[0113]

[0114] 화학식 XVIII



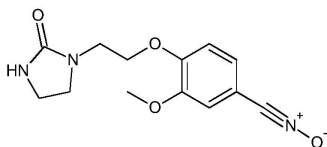
[0115]

[0116] 화학식 XIX



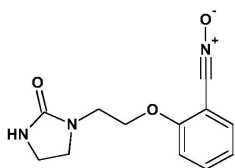
[0117]

[0118] 화학식 XX



[0119]

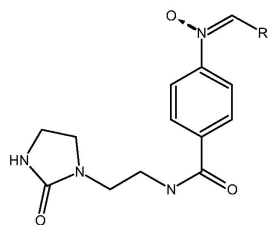
[0120] 화학식 XXI



[0121]

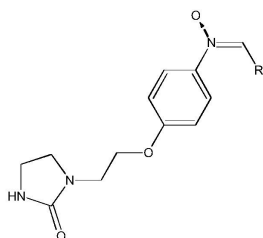
[0122] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 중합체의 그래프팅을 위해 의도된 화합물은 화학식 XXII 및 XXIII의 화합물들로부터 선택된다:

[0123] 화학식 XXII



[0124]

[0125] 화학식 XXIII

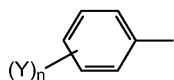


[0126]

[0127] 상기 화학식 XXII 및 XXIII에서,

[0128] R은 스페이서 그룹 Sp, 수소 원자, 선형 또는 분지형 C1-C20 알킬 그룹, 선형 또는 분지형 C3-C20 사이클로알킬 그룹, 선형 또는 분지형 C6-C20 아릴 그룹 및 화학식 X의 그룹으로부터 선택된다.

[0129] 화학식 X



[0130]

[0131] 상기 화학식 X에서,

[0132] n은 1, 2, 3, 4 또는 5를 나타내고,

[0133] Y는 각각 독립적으로 스페이서 그룹 Sp, 알킬 그룹 또는 할라이드를 나타낸다.

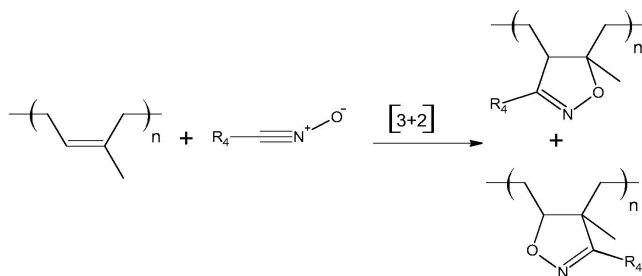
[0134] 바람직한 양태에 따르면, 개질제의 양은 0.01 내지 50mol%, 바람직하게는 0.01 내지 5mol%이다.

[0135] 본 발명의 주제는 또한 위에 기술된 그래프트 탄성중합체의 제조 방법이다.

[0136] 상기 중합체의 그래프팅은, 상기 중합체를 상기 개질제에 의해 보유된 반응성 그룹(들)과 반응시킴으로써 수행된다. 이 반응 중에, 상기 반응 그룹(들)은 상기 중합체 쇄와의 공유 결합을 형성한다. 상기 그래프팅 수율은 특히 높고, 바람직하게는 60%를 초과하고, 더욱 바람직하게는 80%를 초과한다.

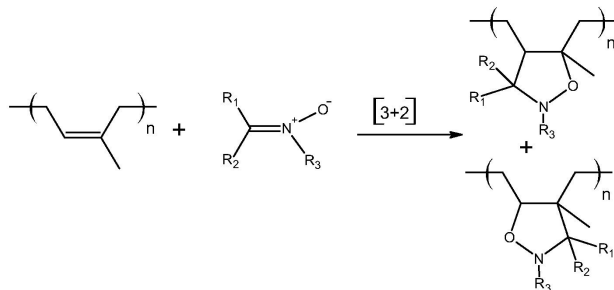
[0137] 상기 개질제의 그래프팅은, 상기 개질제의 반응성 그룹(들)과, 상기 중합체 쇄의 하나 이상의 이중 결합의 [3+2] 부가환화에 의해 수행된다. 상기 부가환화의 메커니즘은 다음의 반응식으로 예시될 수 있다:

[0138] · 상기 중합체(이 경우, 폴리이소프렌)의 불포화기 또는 이중 결합에 대한 니트릴 옥사이드의 부가환화



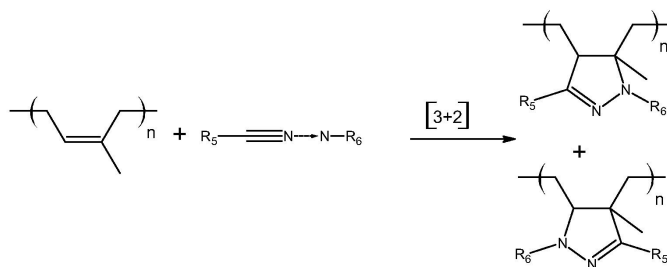
[0139]

[0140] · 상기 중합체(이 경우, 폴리이소프렌)의 불포화 또는 이중 결합에 대한 니트론의 부가환화



[0141]

[0142] · 상기 중합체(이 경우, 폴리이소프렌)의 불포화 또는 이중 결합에 대한 니트릴 이민의 부가환화



[0143]

[0144] 상기 치환체 R은 위에 기술된 바와 같다.

[0145] 상기 개질제의 그래프팅은 예를 들면 내부 밀에서 또는 오픈 밀과 같은 외부 밀에서 전체적으로 수행될 수 있거나, 용액 중에서 수행될 수 있다. 상기 그래프팅 공정은 용액 중에서 연속으로 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 이렇게 하여 개질된 중합체는 당해 기술 분야의 숙련가에게 공지된 임의의 수단에 의해, 및 특히 스팀 스트리핑(steam stripping) 작업에 의해 이의 용액으로부터 분리될 수 있다.

[0146] 본 발명 및 이의 이점들은 하기된 실시예를 통해 용이하게 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0147] 실시예

[0148] 합성 분자의 구조 분석 및 몰 순도 측정은 NMR 분석에 의해 수행된다. 스펙트럼은 "광폭 밴드" 프로브 BBIZ-grad 5mm가 장착된 Bruker Avance 500MHz 분광계에서 획득된다. 정량적 ^1H NMR 실험은 30° 단일 펄스 시퀀스, 및 각각의 64회 획득 사이의 3초의 반복 지연을 사용한다. 샘플은 중수소화된 디메틸설폭사이드(DMSO)에 가용화된다. 이 용매는 고정 신호(lock signal)에도 사용된다. 보정은, 0ppm에서의 TMS 표준에 대해, 2.44ppm에서 중수소화된 DMSO의 양성자들의 신호에 대해 수행된다. 2D $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HSQC 및 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC 실험과 결합된 ^1H NMR 스펙트럼은 분자들의 구조 측정을 허용한다(참조: 속성 표). 몰 정량화는 정량적 1D ^1H NMR 스펙트럼으로부터 출발하여 수행된다.

[0149] 적외선 측정은 방향족에 의해 보유된 니트릴 옥사이드 그룹의 존재를 입증할 수 있다. 스펙트럼은 DTGS 검출기가 장착된 푸리에 변환 분광계 VERTEX 70에서 획득된다. 스펙트럼은 2cm^{-1} 의 해상도로 4000cm^{-1} 과 400cm^{-1} 사이에서 32회 스캔으로 획득된다. 샘플은 KBr 펠렛의 형태로 제조된다. 상기 방향족에 의해 보유된 니트릴 옥사이드 관능 그룹은 2295cm^{-1} 에서의 밴드에 의해 확인된다.

[0150] 질량 분광법에 의해 분석은 전자분무 이온화 모드(DI/ESI)에 의한 직접 주입으로 수행된다. 상기 분석은 Bruker HCT 분광계(유속 $600\mu\text{l}/\text{min}$, 분무기 기체 압력 10psi, 분무기 기체의 유속 $4\text{ l}/\text{min}$)에서 수행된다.

[0151] 그래프팅된 니트릴 옥사이드 화합물의 몰량의 측정은 NMR 분석에 의해 수행된다. 스펙트럼은 "광폭 밴드" 프로브 BBIZ-grad 5mm가 장착된 BRUKER 500 MHz 분광계에서 획득된다. 정량적 ^1H NMR 실험은 30° 단일 펄스 시퀀스 및 각각의 획득 사이에 3초의 반복 지연을 사용한다. 샘플은 황화탄소(CS_2)에 가용화된다. 중수소화된 사이클로헥산(C_6D_{12}) $100\mu\text{l}$ 가 고정 신호를 위해 첨가된다.

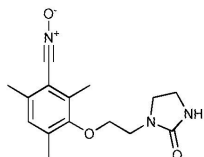
[0152] ^1H NMR 스펙트럼은 $\delta = 3.1$ 내지 3.8ppm 의 화학적 이동에서 나타나는 CH_2N 및 CH_2O 양성자들의 특성 신호들을 적 분시킴으로써 상기 그래프팅된 니트릴 옥사이드 단위들을 정량화할 수 있다.

[0153] 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 스펙트럼은, 탄소 및 양성자 원자들의 화학적 이동에 의해, 상기 그래프팅된 단위의 성질을 입증할 수 있다.

[0154] **실시예 1: 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)니트릴 옥사이드의 그래프팅에 의한 SBR의 개질**

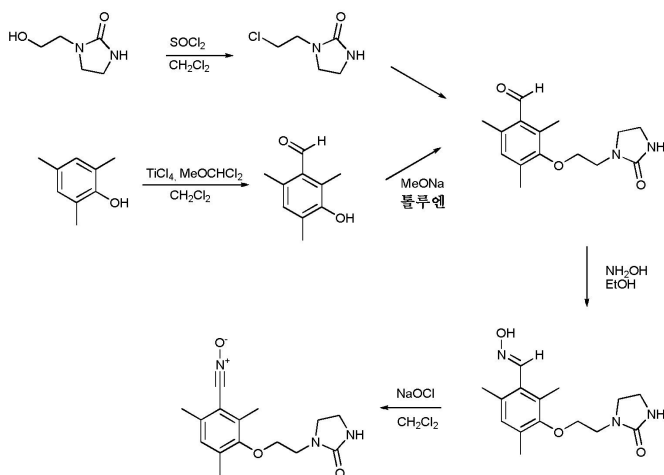
[0155] **1.1 - 개질제의 제조:**

[0156] **a) 1-(2-(3'-니트릴옥시메틸-1'-옥시)에틸)이미다졸리딘-2-온의 제조**



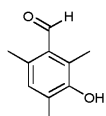
[0157]

[0158] 이 화합물은 하기 합성 반응도에 따라 하이드록시에틸이미다졸리돈 메시톨로부터 제조될 수 있다.



[0159]

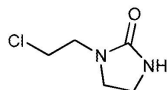
[0160] **b) 3-하이드록시-2,4,6-트리메틸벤즈알데히드의 제조**



[0161]

[0162] 이 화합물은 문헌[참조: Yakubov, A. P.; Tsyganov, D. V.; Belen'kii, L. I.; Krayushkin, M. M.; Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science (English Translation); vol. 40; nb. 7.2; (1991); p. 1427-1432; Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya; nb. 7; (1991); p. 1609-1615]에 기술된 공정에 따라 수득될 수 있다.

[0163] **c) 1-(2-클로로에틸)이미다졸리딘-2-온의 제조**



[0164]

[0165] 이 생성물은 문헌[참조: Nagarajan K., Arya V. P., Shah R. K.; Indian Journal of Chemistry, Section B: Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry; 21; 10; 1982; 928-940]에 기술되어 있다.

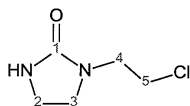
[0166] 디클로로메탄(250ml) 중의 1-(2-하이드록시에틸)이미다졸리딘-2-온(50.0g, 0.39mol)의 용액에 티오닐 클로라이

드(34ml, 0.47mol)를 실온에서 35분에 걸쳐 적가한다. 첨가 종결시, 상기 반응 매질의 온도는 35℃이다. 상기 반응 매질을 35 내지 40℃의 온도에서 2.5시간 동안 유지시킨다. 감압하에 증발($T_{\text{부}}$ 35℃, 15 내지 17mbar)시킨 후, 조 생성물이 수득된다(67g). 이 조 생성물을 아세톤과 석유 에테르의 혼합물로부터 결정화시킨다(아세톤 950ml 및 석유 에테르 820ml에 대해 35g, -24℃에서 10 내지 15시간 동안). 상기 결정을 여과하고, 석유 에테르(2회 40ml)로 세척한 다음, 실온에서 대기압하에 10 내지 15시간 동안 건조시킨다.

[0167] 93℃의 융점을 갖는 백색 고체(33.3g, 수율 66%)가 수득된다.

[0168] 물 순도는 97%를 초과한다(^1H NMR).

[0169] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인은 아래 표 1에 제시된다.



[0170]

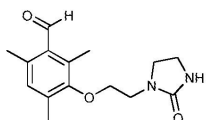
표 1

원자	δ ^1H (ppm) + 다중선	δ ^{13}C (ppm)
1	-	162.1
2	3.17 (t)	37.5
3	3.33 (t)	44.7
4	3.29 (t)	45.0
5	3.62 (t)	42.4

[0171]

[0172] 사용된 용매: DMSO - ^1H 의 경우 2.44ppm, ^{13}C 의 경우 39.5ppm에서 DMSO 신호에 대한 보정

[0173] d) 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)벤즈알데히드의 제조



[0174]

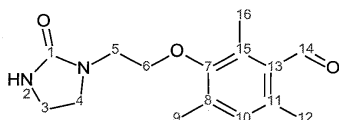
[0175] 메탄올(60ml) 중의 나트륨(1.63g, 0.071mol)의 용액에, 무수 톨루엔(300ml) 중의 3-하이드록시-2,4,6-트리메틸벤즈알데히드(11.90g, 0.073mol)를 적가한다. 상기 혼합물을 환류하에 가열한 다음, 상기 메탄올을 증류시킨다(수집된 공비 혼합물의 용적 80 내지 90ml). 80 내지 90℃로 회복시킨 후, (2-클로로에틸)이미다졸리딘-2-온(10.45g, 0.070mol)을 상기 반응 매질에 한꺼번에 첨가한다. 7시간 동안 환류하에 가열한 후, 상기 용매를 감압하에 증발시킨다($T_{\text{부(bath)}}$ 50℃, 25mbar). 디클로로메탄(150ml) 및 물(30ml)을 상기 수득된 혼합물에 첨가한다. 이어서, 상기 유기 상을 물(20ml)로 2회 세척한다. Na_2SO_4 로 건조시킨 후, 상기 디클로로메탄을 감압하에 증발시킨다($T_{\text{부}}$ 35℃, 33mbar). 석유 에테르(3회 50ml) 및 물(50ml)을 상기 수득된 혼합물(24g)에 첨가하고, 수득된 침전을 여과하고, 필터 위에서 물(15ml) 및 석유 에테르(2회 15ml)로 세척한다.

[0176] 수득된 생성물을 디클로로메탄(80ml) 중의 용액에서 물 중의 4% NaOH 용액(3회 60ml)으로 세척하여 다시 정제한다. 상기 용매를 감압하에 증발시킨 후, 상기 생성물이 석유 에테르로부터 침전된다. 상기 침전을 여과하고, 실온에서 대기압하에 15 내지 20시간 동안 건조시킨다.

[0177] 139℃의 융점을 갖는 백색 고체(8.55g, 수율 44%)가 수득된다.

[0178] 물 순도는 94%를 초과한다(^1H NMR).

[0179] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인은 아래 표 2에 제시된다.



[0180]

표 2

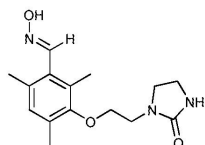
원자	$\delta\ ^1\text{H}$ (ppm) + 다중선	$\delta\ ^{13}\text{C}$ (ppm)
1	-	163.1
2	~ 4.74 (s)	-
3	3.40 (t)	38.1
4	3.65 (t)	46.8
5	3.52 (t)	43.9
6	3.79 (t)	71.3
7	-	153.9
8	-	*
9	2.23/2.46 (s)	16.5/19.8
10	6.84	131.7
11	-	*
12	2.23/2.46 (s)	16.5/19.8
13	-	*
14	~ 10.46 (s)	193.0
15	-	*
16	2.46 (s)	12.1

* 131.4/133.5/136.6/136.7ppm: 방향족 환의 ^{13}C 에 대한 화학적 이동은 귀속되지 않는다.

[0181]

[0182] 사용된 용매: CDCl_3 - ^1H 의 경우 7.2ppm, ^{13}C 의 경우 77ppm에서 클로로포름 신호에 대한 보정

[0183] e) 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)벤즈알데히드 옥심의 제조



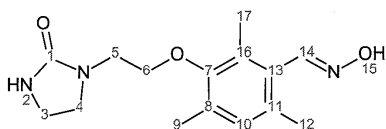
[0184]

[0185] 45°C의 온도로 유지시킨 에탄올(70ml) 중의 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)벤즈알데히드(7.90g, 0.029mol)의 용액에, 에탄올(10ml) 중의 하이드록실아민 수용액(2.83g, 0.043mol, 물 중 50%)을 첨가한다. 이어서, 상기 반응 매질을 50°C와 55°C 사이의 온도에서 2.5시간 동안 교반한다. 상기 용매를 감압하에 증발시킨다($T_{\text{부}}$ 37°C, 35mbar). 석유 에테르(80ml)를 상기 수득된 조 생성물에 첨가한다. 수득된 침전을 여과하고, 석유 에테르(2회 20ml)로 세척하고, 실온에서 대기압하에 15 내지 20시간 동안 건조시킨다.

[0186] 165°C의 융점을 갖는 백색 고체(7.82g, 수율 94%)가 수득된다.

[0187] 물 순도는 ^1H NMR에 기초하여 84%를 초과한다(나머지 16%는 특히 7mol%의 EtOH를 포함한다).

[0188] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인은 아래 표 3에 제시된다.



[0189]

표 3

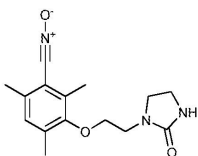
원자	δ ^1H (ppm) + 다중선	δ ^{13}C (ppm)
1	-	162.0
2	~ 6.30 (s)	-
3	3.19 (t)	37.1
4	3.44 (t)	45.5
5	3.34 (t)	43.2
6	3.69 (t)	70.3
7	-	153.5
8	-	*
9	2.14 (s)	15.4
10	-	130.5
11	-	*
12	2.18 (s)	19.9
13	-	*
14	~ 8.20 (s)	147.4
15	~ 11.10 (s)	-
16	-	*
17	2.17 (s)	12.9

* 129.3/129.5/131.9 ppm: 방향족 환의 ^{13}C 의 화학적 이동은 귀속되지 않고, 3 개의 신호가 검출된다(아마도 하나의 동일한 신호 아래의 2 개의 탄소).

[0190]

[0191] 사용된 용매: DMSO - ^1H 의 경우 2.44ppm, ^{13}C 의 경우 39.5ppm에서 DMSO 신호에 대한 보정

[0192] f) 본 발명에 따른 화합물 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)니트릴 옥사이드의 제조



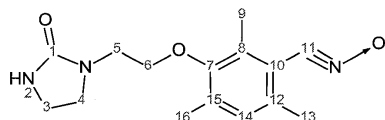
[0193]

[0194] 2℃의 온도에서, 디클로로메탄(250ml) 중의 상기 제조된 옥심 용액(6.00g, 0.021mol)에 NaOCl 수용액(활성 염소 4%, 52ml)을 5 내지 7분에 걸쳐 적가한다. 상기 반응 매질의 온도를 0℃와 -4℃ 사이로 유지시킨다. 이어서, 상기 반응 매질을 0℃와 5℃ 사이의 온도에서 3시간 동안 교반한다. 이어서, 상기 유기 상을 분리시킨다. 상기 수성 상을 디클로로메탄(2회 15ml)으로 추출한다. 상기 유기 상을 합한 다음, 물(2회 20ml)로 세척하고, Na₂SO₄로 건조시킨다. 용매의 용적을 감압하의 증발(T_부 22℃, 220mbar)에 의해 50 내지 60ml까지 감소시킨다. 이어서, 석유 에테르(75ml)를 첨가하고, 상기 용액을 -18℃에서 10 내지 15시간 동안 둔다. 수득된 침전을 여과하고, 에틸 아세테이트/석유 에테르 혼합물(1/2)(10ml)로 세척하고, 마지막으로 실온에서 대기압하에 10 내지 15시간 동안 건조시킨다.

[0195] 156℃의 융점을 갖는 백색 고체(4.70g, 수율 79%)가 수득된다.

[0196] 몰 순도는 85%를 초과한다(^1H NMR).

[0197] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인은 아래 표 4에 제시된다.



[0198]

표 4

원자	$\delta\ ^1\text{H}$ (ppm) + 다중선	$\delta\ ^{13}\text{C}$ (ppm)
1	-	검출되지 않음, 귀속되지 않음
2	~ 4.59 (s)	-
3	3.41 (t)	38.3
4	3.64 (t)	47.0
5	3.51 (t)	44.1
6	3.79 (t)	71.5
7	-	153.6
8	-	134.4/137.3*
9	2.32 (s)	14.8
10	-	112.8
11	-	검출되지 않음, 귀속되지 않음
12	-	134.4/137.3*
13	2.31 (s)	20.2
14	6.85 (s)	130.3
15	-	134.4/137.3*
16	2.20 (s)	16.4

* 방향족 탄소 8, 12 및 15는 귀속되지 않는다. 2 개의 신호가 ^{13}C NMR에 의해 관찰되고, 아마도 동일한 신호 아래에 드러나는 2 개의 탄소가 존재한다.

[0199]

[0200] 관능 그룹 $-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ 는 2295cm^{-1} 에서 특정 IR 밴드를 나타낸다.

[0201] 사용된 용매: CDCl_3 - ^1H 의 경우 7.2ppm, ^{13}C 의 경우 77ppm에서 클로로포름신호에 대한 보정

[0202] 1.2 - 전체로서의 SBR에 대한 개질제의 그래프팅

[0203] 위에서 수득된 개질제가 사용된다.

[0204] 86mol%의 NMR 순도를 갖는 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)니트록사이드(2.72g, 9.4mmol)를, 원통형 기기(30°C에서의 외부 밀)에서 SBR(스티렌 26중량% 및 부타디엔-1,2 단위 24중량%를 함유하고, Mn은 162,900g/mol이고 V_p 는 1.15이다) 30g에 혼입시킨다. 상기 혼합물을 15회 통과로 균질화한다.

[0205] 상기 혼합 단계에 이어, 압력 10bar에서 프레스에서의 열 처리를 수행한다.

[0206] 상기 제2 스테이지의 지속 시간 및 온도를 조절하였다.

[0207] ^1H NMR 분석에 의해 그래프팅의 몰량 및 그래프팅의 몰 수율을 측정할 수 있었고, 이는 아래 표에 기록된다:

표 5

시간	T°	NMR 레벨 (mol%)	수율
5 분	110	1.55	90%
10 분	110	1.55	90%
5 분	150°C	1.55	90%
10 분	150°C	1.54	90%

[0208]

[0209] 1.3 - 용액 중에서의 SBR에 대한 개질제의 그래프팅

[0210] SBR(스티렌 26중량% 및 부타디엔-1,2 단위 24중량%를 함유하고, Mn은 162,900g/mol이고 Vp는 1.15이다) 2g을 디클로로메탄 50ml 용액에 용해시킨다. 디클로로메탄 5ml 중의 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)니트릴 옥사이드 60mg(0.2mmol)의 용액을 상기 중합체 용액에 첨가하고, 상기 반응 매질을 디클로로메탄의 환류 온도에서 24시간 동안 교반한다.

[0211] 이어서, 상기 중합체를 아세톤/메탄올 혼합물 중에서 응집시킨다. 상기 중합체를 톨루엔에 용해시킨 다음, 4,4'-메틸렌-비스-2,6-3급-부틸페놀 0.2phr 및 N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민 0.2phr을 첨가하여 산화방지제 처리를 수행한다. 상기 중합체를 60°C에서 48시간 동안 진공 건조시킨다.

[0212] ¹H NMR 분석은 상기 중합체가 1mol%의 양으로 개질되었다는 것을 보여주는데, 이는 67%의 그래프팅 몰 수율에 상당한다.

[0213] 실시예 2: 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)니트릴 옥사이드의 그래프팅에 의한 폴리이소프렌의 전체로서의 개질

[0214] 2.1 - 폴리이소프렌 Natsyn 2200(굿이어(Goodyear))에 대한 개질제의 그래프팅

[0215] 실시예 1에서 수득되는 것과 동일한 개질제가 사용된다. 86mol%의 NMR 순도를 갖는 2,4,6-트리메틸-3-(2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시)니트릴 옥사이드 2.85g을 원통형 기기(30°C에서의 외부 밀)에서 폴리이소프렌 Natsyn 2200([ML(1+4) 100°C = 79, 3,4 단위 = 0.5%, 트랜스 1,4 단위 = 1.9%, 시스 1,4 단위 = 97.6%, Mw = 1044.10³g/mol, Vp = 3.6]) 30g에 혼입시킨다. 상기 혼합물을 15회 통과로 균질화한다.

[0216] 상기 혼합 단계에 이어, 압력 10bar에서 프레스에서의 열 처리를 수행한다.

[0217] 상기 제2 스테이지의 지속 시간 및 온도를 조절하였다.

[0218] ¹H NMR 분석에 의해 그래프팅의 몰량 및 그래프팅의 몰 수율을 측정할 수 있었고, 이는 아래 표에 기록된다:

표 6

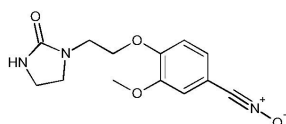
시간	T°	NMR 레벨 (mol%)	수율
5 분	130	1.52	88%
10 분	130	1.55	90%
5 분	150	1.54	90%
10 분	150	1.58	92%

[0219]

[0220] 실시예 3: 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조니트릴 옥사이드의 그래프팅에 의한 SBR의 개질

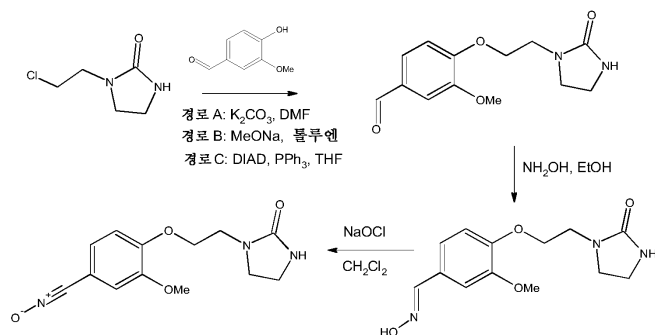
[0221] 1.1 - 개질제의 제조:

[0222] a) 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조니트릴 옥사이드의 제조



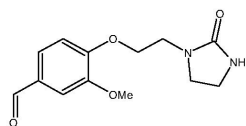
[0223]

[0224] 이 화합물은 하기 합성 반응도에 따라 바닐린 및 2-클로로에틸이미다졸리돈으로부터 제조될 수 있다:



[0225]

[0226] b) 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤즈알데히드의 제조



[0227]

[0228] 경로 A

[0229] DMF(200ml) 중의 바닐린(30.0g, 0.197mol) 및 K_2CO_3 (95.4g, 0.690mol)의 현탁액을 50℃에서 15분 동안 가열한다. 이 현탁액에 DMF(30ml) 중의 1-(2-클로로에틸)이미다졸리딘-2-온(44.0g, 0.296mol, 순도 > 90%)(이의 제조는 실시예 1에 기술되어 있음)을 분획으로 첨가한다. 상기 반응 매질을 90℃(T_R)로 가열하고, 이 온도를 약 4시간 동안 유지시킨다. 상기 반응 매질을 실온이 되게 한 다음, 물(1.25ℓ)을 첨가한다. 상기 생성물을 CH_2Cl_2 (400ml, 4회 100ml)로 추출한다. 합한 유기 상을 물(60ml)로 세척하고 감압 농축시킨다(14mbar, 40℃). 상기 조 반응 생성물을 Et_2O (100ml)로 희석하고, 상기 현탁액을 실온에서 15 내지 20분 동안 교반한다. 수득된 침전을 여과하고, Et_2O (3회 15ml)로 세척하고, 실온에서 건조시킨다.

[0230] 130℃의 융점을 갖는 고체(31.2g, 수율 60%)가 수득된다.

[0231] 몰 순도는 92%를 초과한다(1H NMR).

[0232] 경로 B

[0233] CH_3OH (60ml) 중의 나트륨(1.51g, 0.066mol)의 용액에, 무수 톨루엔(250ml) 중의 바닐린(10.0g, 0.066mol)을 첨가한다. 상기 반응 매질을 불활성 분위기에서 환류하에 가열한 다음, 잔류 메탄올을 증류시킨다. 80 내지 90℃로 회분시킨 후, 톨루엔(50ml) 중의 1-(2-클로로에틸)이미다졸리딘-2-온(9.28g, 0.064mol, 순도 > 95%)의 현탁액을 상기 반응 매질에 한꺼번에 첨가한다. 반응 25시간 후, 상기 반응 매질을 감압하에 농축시킨다(T_R 50℃, 30mbar). 상기 조 반응 생성물을 CH_2Cl_2 (150ml)에 흡수시킨다. 미반응 바닐린을 7% NaOH 수용액(5회 30ml)으로 추출하여 제거한다. 합한 유기 상을 물(4회 50ml)로 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시키고, 감압하에 증발시킨다(T_R 27℃, 20mbar). 상기 조 반응 생성물(4.81g)을 석유 에테르와 EtOAc의 혼합물로 희석하고, 수득된 침전을 여과한다.

[0234] 127℃의 융점을 갖는 고체(0.91g, 수율 6%)가 수득된다.

[0235] 몰 순도는 81%를 초과한다(1H NMR).

[0236] 경로 C

[0237] 미쯔노부 반응을 위한 과정은 예를 들면 문헌[참조: Mitsunobu, O.; Yamada, Y. Bull. Chem. Soc. Japan **1967**, 40, 2380-2382, The Use of Diethyl Azodicarboxylate and Triphenylphosphine in Synthesis and Transformation of Natural Products Mitsunobu, O. Synthesis **1981**, 1-28, 특허 EP 제1149092 B1호, 2003]에 기술되어 있다.

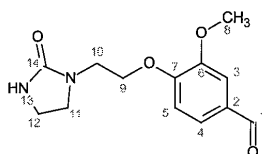
[0238] 2℃에서 무수 THF(300mℓ) 중의 바닐린(5.02g, 0.033mol), 무수 1-(2-하이드록시에틸)이미다졸리딘-2-온(6.38g, 0.049mol, Aldrich) 및 PPh₃(13.1g, 0.050mol)의 용액에, 무수 THF(150mℓ) 중의 디이소프로필 아조디카복실레이트(10.1g, 0.050mol, Aldrich)의 용액을 20분에 걸쳐 적가한다. 상기 반응 매질을 실온에서 14시간 동안 교반한 다음 물(150mℓ)로 희석한다. 상기 반응 매질을 감압하에 농축시킨다(45mbar, T_부 28℃). 상기 수성 상을 EtOAc(3회 200mℓ)로 추출한다. 합한 유기 상을 NaCl 포화 수용액으로 세척한 다음, 150mℓ의 용액이 수득되도록 감압하에 농축시킨다. 상기 용액 중의 조 반응 생성물을 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 용리제 1: EtOAc, 용리제 2: EtOAc/EtOH = 4/1, EtOAc:EtOH = 5:1 중의 상기 생성물의 R_f 0.36, Ph₃PO의 R_f 0.71)로 정제한다.

[0239] 130℃의 융점을 갖는 고체(6.59g, 수율 76%)가 수득된다.

[0240] 물 순도는 88%를 초과한다(¹H NMR).

[0241] 수득된 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤즈알데히드는 추가의 정제 없이 후속 스테이지에 직접 사용된다.

[0242] ¹H 및 ¹³C NMR 확인



[0243]

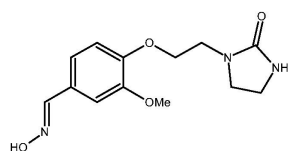
표 7

원자 번호	¹ H에 대한 δ (ppm)	¹³ C에 대한 δ (ppm)
1	9.78	191.1
2	/	129.6
3	7.34	109.6
4	7.48	125.6
5	7.14	112.0
6	/	148.9
7	/	152.9
8	3.78	55.4
9	4.11	67.3
10	3.42	45.5
11	3.38	42.3
12	3.16	37.2
13	6.33	/
14	/	161.9

[0244]

[0245] 사용된 용매: DMSO - ¹H의 경우 2.44ppm, ¹³C의 경우 39.5ppm에서 DMSO 신호에 대한 보정

[0246] c) 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤즈알데히드 옥심의 제조



[0247]

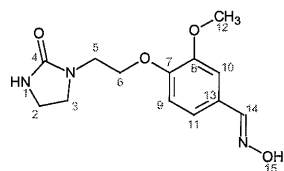
[0248] 52℃에서 EtOH(250mℓ) 중의 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤즈알데히드(25.6g, 0.097mol)의

용액에 EtOH(20ml) 중의 하이드록실아민(10.2g, 0.155mol, 물 중 50%, Aldrich)의 용액을 첨가한다. 이어서, 상기 반응 매질을 50℃와 60℃ 사이의 온도에서 4.5시간 동안 교반한다. 이어서, 상기 반응 매질을 감압하에 농축시켜($T_{\text{부}}$ = 42℃, 60mbar) 70 내지 80ml의 잔류물을 수득한다. 수득된 침전을 여과하고, EtOH/물 혼합물(2회 5ml/15ml)로 세척하고, 실온에서 대기압하에 건조시킨다.

[0249] 189℃의 융점을 갖는 백색 고체(22.14g, 수율 82%)가 수득된다.

[0250] 물 순도는 89%를 초과한다(^1H NMR).

[0251] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인



[0252]

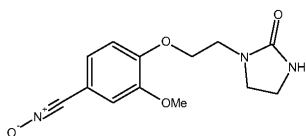
표 8

원자 번호	^1H 에 대한 δ (ppm)	^{13}C 에 대한 δ (ppm)
1	6.30	/
2	3.16	37.1
3	3.35	42.4
4	/	161.9
5	3.42	45.4
6	4.00	67.0
7	/	148.5
8	/	148.9
9	6.93	112.8
10	7.15	108.6
11	7.01	119.9
12	3.72	55.2
13	/	125.9
14	7.98	147.5
15	10.92	/

[0253]

[0254] 사용된 용매: DMSO - ^1H 의 경우 2.44ppm, ^{13}C 의 경우 39.5ppm에서 DMSO 신호에 대한 보정

[0255] d) 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조니트릴 옥사이드의 제조



[0256]

[0257] -3℃에서 CH_2Cl_2 (950ml) 중의 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조알데히드 옥심(21.7g, 0.078mol)의 현탁액에, 물 중의 NaOCl 수용액(Aldrich, 활성 염소 > 4%)(161ml)을 10분에 걸쳐 적가한다. 이어서, 상기 반응 매질을 0℃에서 20분 동안 교반한다. 상기 유기 상을 분리시키고, 상기 수성 상을 CH_2Cl_2 (4회 100ml)로 추출한다. 합한 유기 상을 물(3회 100ml)로 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시킨 다음, 200 내지 220ml까지 감압하에 농축시킨다($T_{\text{부}}$ 22℃). 수득된 침전을 여과하고, CH_2Cl_2 (2회 10ml)로 세척하고, 실온에서 대기압하에

건조시킨다.

[0258] 분해에 의해, 109 내지 111℃의 융점을 갖는 고체(9.13g, 수율 42%)가 수득된다.

[0259] 물 순도는 80%를 초과한다(^1H NMR). EtOH로부터의 재결정에 의해, 상기 화합물의 순도는 90질량%를 초과한다.

[0260] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인

[0261]

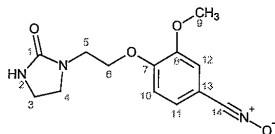


표 9

원자 번호	^1H 에 대한 δ (ppm)	^{13}C 에 대한 δ (ppm)
1	/	163.5
2	6.31	/
3	3.15	37.2
4	3.35	42.3
5	3.40	45.4
6	4.04	67.1
7	/	150.4
8	/	148.4
9	3.73	55.6
10	7.03	113.0
11	7.25	125.8
12	7.32	115.2
13	/	106.2
14	/	보이지 않음

[0262]

[0263] 사용된 용매: DMSO - ^1H 의 경우 2.44ppm, ^{13}C 의 경우 39.5ppm에서 DMSO 신호에 대한 보정

[0264] 적외선 확인 (KBr 펠릿)

[0265] ν (cm^{-1}): 2305 (관능기 $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$)

[0266] 질량 분광법에 의한 확인

[0267] $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$, Mw= 277.27g/mol

[0268] 샘플은, 전자분무 이온화 모드(DI/ESI)를 사용하는 질량 분광계에 직접 도입함으로써 분석하였다.

[0269] 샘플의 제조:

[0270] 샘플 약 20mg을 메탄올 25mℓ에 용해시킨 다음, DI/ESI 분석을 위해 1/100로 희석하였다

[0271] 포지티브 모드:

[0272] m/z : 300 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), 577 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$)

[0273] 1.2 - 전체로서의 SBR에 대한 개질제의 그래프팅

[0274] 위에서 수득된 개질제가 사용된다.

[0275] 90mol%의 NMR 순도를 갖는 3-메톡시-4-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조니트릴 옥사이드(1.24g,

4.5mmol)를 원통형 기기(30℃에서의 외부 밀)에서 SBR(스티렌 26중량% 및 부타디엔-1,2 단위 24중량%를 함유하고, Mn은 162,900g/mol이고 V_p는 1.15이다) 30g에 혼입시킨다. 상기 혼합물을 15회 통과로 균질화한다.

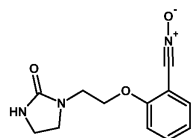
상기 혼합 단계에 이어, 압력 10bar에서 프레스에서의 열 처리(110℃에서 10분)를 수행한다.

¹H NMR 분석에 의해 그래프팅의 몰 량(0.78mol%) 및 그래프팅의 몰 수율(87%)을 측정할 수 있었다.

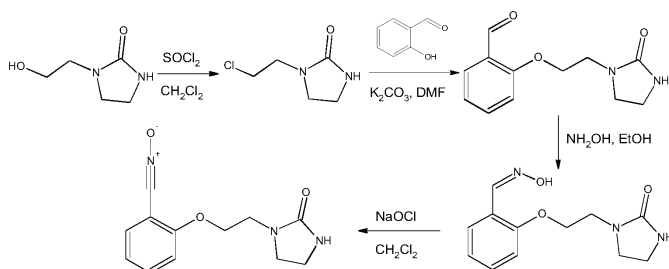
실시예 4: 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조니트릴 옥사이드의 그래프팅에 의한 SBR의 개질

1.1 - 개질제의 제조:

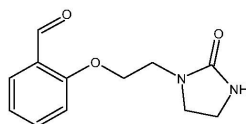
a) 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조니트릴 옥사이드의 제조



이 화합물은 하기 합성 반응도에 따라 살리실산 알데히드 및 2-클로로에틸-이미다졸리돈으로부터 제조될 수 있다:



b) 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤즈알데히드의 제조

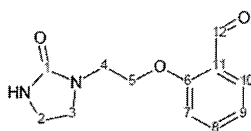


DMF(100ml) 중의 살리실산 알데히드(22.0g, 0.180mol)의 용액에 K₂CO₃(87.1g, 0.631mol)을 첨가한다. 상기 혼합물은 52℃에서 교반한다. 이 온도에서 10분 후, 1-(2-클로로에틸)이미다졸리딘-2-온(40.0g, 0.270mol, 순도 > 90%)(이의 제조는 실시예 1에 기술되어 있음)을 분획으로 첨가한다. 상기 혼합물의 온도를 1시간에 걸쳐 90℃(T_g)가 되게 하고, 이 온도를 5시간 동안 유지시킨다. 실온으로 회복시킨 후, 상기 혼합물은 물(1.3ℓ)로 희석하고, 상기 생성물을 CH₂Cl₂(500ml, 5회 100ml)로 추출한다. 상기 유기 상을 합한 다음, 물(2회 50ml)로 세척하고, 70 내지 80g의 조 반응 생성물이 수득될 때까지 증발시킨다(농밀 현탁액)(T_g= 40℃). 상기 조 반응 생성물을 Et₂O(120ml)에 흡수시키고, 상기 현탁액을 실온에서 20분 동안 교반한다. 수득된 침전을 여과하고, DMF/Et₂O/H₂O 혼합물(5ml/20ml/15ml)로 세척하고 Et₂O(2회 10ml)로 세척한다. 수득된 고체를 실온에서 건조시킨다.

150℃의 융점을 갖는 고체(30.6g, 수율 73%)가 수득된다. 몰 순도는 84%를 초과한다(¹H NMR).

수득된 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤즈알데히드는 추가의 정제 없이 후속 단계에 직접 사용된다.

[0289] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인



[0290]

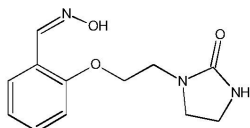
표 10

원자	$\delta\ ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta\ ^{13}\text{C}$ (ppm)
1	-	164.9
2	3.15	37.3
3	3.39	44.9
4	3.44	42.1
5	4.16	66.5
6	-	160.5
7	7.17	113.2
8	7.59	136.2
9	7.02	120.5
10	7.63	127.3
11	-	124.0
12	10.31	189.1

[0291]

[0292] 사용된 용매: DMSO - ^1H 의 경우 2.44ppm, ^{13}C 의 경우 39.5ppm에서 DMSO 신호에 대한 보정

[0293] c) 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤즈알데히드 옥심의 제조



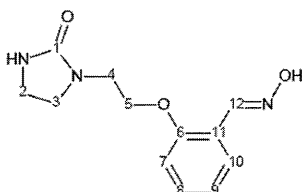
[0294]

[0295] EtOH(100ml) 중의 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤즈알데히드(10.0g, 0.043mol)의 용액을 50℃로 가열한다. 이 온도에서, EtOH(10ml) 중의 하이드록실아민 용액(4.5g, 0.068mol, 물 중 50%, Aldrich)을 첨가한다. 이어서, 상기 반응 매질을 50℃ 내지 70℃의 온도에서 6시간 동안 교반한다. 상기 반응 매질을 현탁액이 수득될 때까지 감압하에 증발시킨다($T_{\text{부}}$ 45℃, 65 내지 70mbar). 이어서, 상기 조 반응 생성물을 물(5ml)에 흡수시킨다. 수득된 용액을 5℃로 냉각시키고, 이 온도에서 15시간 동안 유지시킨다. 수득된 침전을 여과하고, 상기 필터를 EtOH/물 혼합물(2ml/2ml)로 세척하고 이어서 EtOH/석유 에테르 혼합물(1ml/4ml)로 세척하고 이어서 석유 에테르(2*10ml)로 세척한다. 이어서, 상기 고체를 실온에서 대기압하에 건조시킨다.

[0296] 88℃의 융점을 갖는 백색 고체(9.25g, 수율 87%)가 수득된다.

[0297] 물 순도는 99%를 초과한다(^1H NMR).

[0298] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인



[0299]

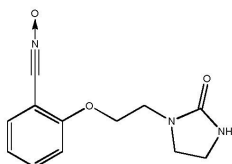
표 11

원자	δ ^1H (ppm)	δ ^{13}C (ppm)
1	-	162.0
2	3.17	37.4
3	3.37	45.4
4	3.39	42.6
5	4.03	66.6
6	-	155.8
7	7.01	113.0
8	7.28	130.7
9	6.89	121.2
10	7.61	125.2
11	-	120.9
12	8.25	143.3

[0300]

[0301] 사용된 용매: DMSO - ^1H 의 경우 2.44ppm, ^{13}C 의 경우 39.5ppm에서 DMSO 신호에 대한 보정

[0302] d) 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조니트릴 옥사이드의 제조



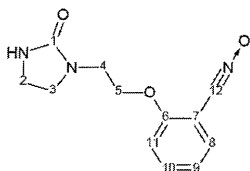
[0303]

[0304] -1°C 에서 CH_2Cl_2 (400ml) 중의 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조알데히드 옥심(20.2g, 0.081mol)의 현탁액에 물 중의 NaOCl 수용액(157ml, Aldrich, 활성 염소 > 4%)을 10분에 걸쳐 적가한다. 이어서, 상기 반응매질을 20분 동안 교반한다. 수성 상과 유기 상을 분리시키고, 상기 수성 상을 CH_2Cl_2 (2회 75ml)로 추출한다. 합한 유기 상을 물(3회 10ml)로 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시킨다. 상기 상들을 실온에서 감압하에 100ml까지 농축시킨다. 석유 에테르 50ml를 첨가한다. 상기 용액을 -18°C 로 냉각시킨다(3시간). 상기 침전을 여과하고, CH_2Cl_2 /석유 에테르(5ml/10ml; 이어서 5ml/20ml; 이어서 0ml/20ml)로 세척한 다음, 실온에서 감압하에 건조시킨다.

[0305] 분해에 의해, 109 내지 110°C 의 융점을 갖는 고체(11.32g, 수율 57%)가 수득된다.

[0306] 물 순도는 94%를 초과한다(^1H NMR).

[0307] ^1H 및 ^{13}C NMR 확인



[0308]

표 12

원자	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ (ppm)
1	-	162.0
2	3.18	37.5
3	3.45	45.8
4	3.39	42.5
5	4.14	67.9
6	-	159.9
7	-	101.6
8	7.60	133.4
9	7.00	121.2
10	7.48	132.9
11	7.16	112.6
12	-	관찰되지 않음
NH	~ 6.34	-

[0309]

[0310] 사용된 용매: DMSO - ^1H 의 경우 2.44ppm, ^{13}C 의 경우 39.5ppm에서 DMSO 신호에 대한 보정

[0311] 적외선 확인 (KBr 펠릿)

[0312] ν (cm^{-1}): 2295 (관능기 $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$)

[0313] 질량 분광법에 의한 확인

[0314] $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$, Mw= 247.25g/mol

[0315] 샘플은 전자분무 이온화 모드(DI/ESI)를 사용하는 질량 분광계에 직접 도입함으로써 분석하였다.

[0316] 샘플의 제조:

[0317] 샘플 20mg을 아세토니트릴 2ml에 용해시킨다.

[0318] m/z : 270 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), 517 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$)

[0319] **1.2 - 전체로서의 SBR에 대한 개질제의 그래프팅**

[0320] 위에서 수득된 개질제가 사용된다.

[0321] 95mol%의 NMR 순도를 갖는 2-[2-(2-옥소이미다졸리딘-1-일)에톡시]벤조니트릴 옥사이드(0.55g, 2.24mmol)를 원통형 기기(30℃에서의 외부 밀)에서 SBR(스티렌 26중량% 및 부타디엔-1,2 단위 24중량%를 함유하고, Mn은 162,900g/mol이고 V_p 는 1.15이다) 30g에 혼합시킨다. 상기 혼합물을 15회 통과로 균질화한다.

[0322] 상기 혼합 단계에 이어, 압력 10bar에서 프레스에서의 열 처리(110℃에서 10분)를 수행한다.

[0323] ^1H NMR 분석에 의해 그래프팅의 물 량(0.34mol%) 및 그래프팅의 물 수율(71%)을 측정할 수 있었다.