

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 5월 21일 (21.05.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/072781 A1

(51) 국제특허분류:

C08C 19/00 (2006.01) *C08L 15/00* (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08C 19/26 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010962

(22) 국제출원일: 2014년 11월 14일 (14.11.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2013-0138840 2013년 11월 15일 (15.11.2013) KR
10-2014-0158674 2014년 11월 14일 (14.11.2014) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).

(72) 발명자: 최홍열 (CHOI, Heungyeal); 305-738 대전시 유
성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
김노마 (KIM, Noma); 305-738 대전시 유성구 문지로
188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김유진 (KIM,
Yujin); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기
술연구원, Daejeon (KR). 이희승 (LEE, Heseung); 305-
738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원,
Daejeon (KR). 손기석 (SON, Kiseok); 305-738 대전시
유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이명구 (LEE, Myongku); 135-854 서울시 강남
구 논현로 38길 12, 6층 (도곡동, 한양빌딩), 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, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관
한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER, METHOD FOR PREPARING SAME, AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 변성 공역디엔계 중합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 고무 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a modified conjugated diene polymer, the method comprising the steps of: (a) polymerizing a conjugated diene monomer, or a conjugated diene monomer and an aromatic vinyl monomer, using a compound represented by chemical formula 1 in the presence of a hydrocarbon solvent, to form an active polymer having an alkali metal terminal; and (b) coupling or reacting the active polymer with a compound represented by chemical formula 2.

(57) 요약서: 본 발명은 (a) 공역디엔계 단량체, 또는 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 탄화수소 용매 하에서 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용하여 중합시켜 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 활성 중합체를 화학식 2로 표시되는 화합물과 커플링 또는 반응시키는 단계를 포함하는, 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2015/072781 A1

명세서

발명의 명칭: 변성 공역디엔계 중합체, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 고무 조성물

기술분야

- [1] 본 발명은 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 발열성을 갖는 동시에, 인장강도, 내마모성, 젖은 노면 저항성을 갖는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법, 이를 이용하여 제조한 변성 공역디엔계 중합체, 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근의 자동차 산업계의 동향을 살펴보면, 내구성과 안정성 및 연료 절감에 대한 필요성이 끊임없이 요구되고 있으며 그러한 수요를 충족시키고자 하는 노력이 계속 진행되고 있다.
- [3] 특히, 자동차용 타이어, 특히 지면과 접하는 타이어 트래드의 재료인 고무의 물성을 보강하기 위한 여러 시도가 있어 왔다. 자동차 타이어용 고무 조성물로는 폴리부타디엔이나 부타디엔-스티렌공중합체 등의 공역디엔계 중합체 등을 함유하는 고무 조성물이 이용되고 있다. 현재 자동차 타이어의 성능을 개선하기 위해 공역디엔계 고무 조성물에 여러 보강재 등을 배합하는 연구가 진행되고 있다.
- [4] 본 발명자들은 타이어 트래드의 재료로서, 우수한 발열성을 갖는 동시에, 인장강도, 내마모성, 젖은 노면 저항성을 갖는 고무를 개발하기 위해 본 발명을 제안하게 되었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

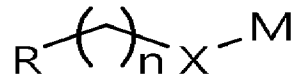
- [5] 본 발명은 우수한 발열성을 갖는 동시에, 인장강도, 내마모성, 젖은 노면 저항성을 갖는 변성 공역디엔계 중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [6] 또한, 본 발명은 상기 변성 공역디엔계 중합체를 포함하는 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 또한, 본 발명은 변성 공역디엔계 중합체의 제조에 사용되는 변성제를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 또한, 본 발명은 상기 고무 조성물을 포함하는 타이어를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 공역디엔계 단량체, 또는 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 탄화수소 용매 하에서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용하여 중합시켜 알칼리 금속 말단을 갖는

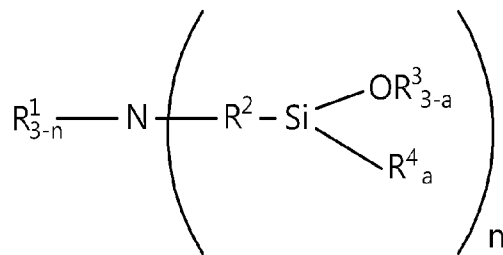
활성 중합체를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 활성 중합체를 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 커플링 또는 반응시키는 단계를 포함하는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다:

[10] 화학식 1



[11] 상기 화학식 1에서, R는 질소 함유기이고, X는 공역디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체의 중합으로부터 얻어지는 탄화수소이고, n은 1~10의 정수이고, M은 알칼리금속이며;

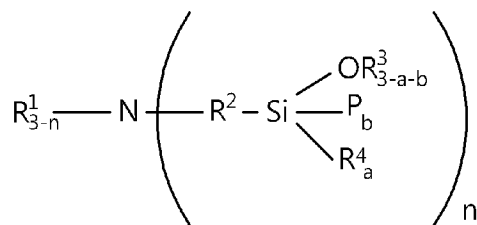
[12] 화학식 2



[13] 상기 화학식 2에서, R¹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, a는 0 내지 2의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

[14] 또한, 본 발명은 상기 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법에 따라 제조되어 하기 화학식 3으로 표시되는 변성 공역디엔계 중합체를 제공한다:

[15] 화학식 3



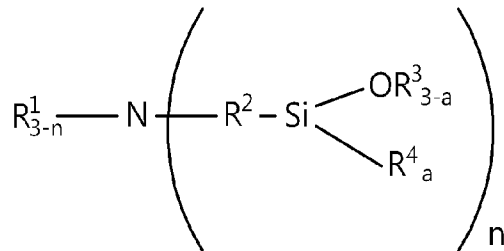
[16] 상기 화학식 3에서, R¹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, P는 공역디엔계 중합체 사슬이고, a는 0, 1, 또는 2이며, b는 1, 2, 또는 3이고, a+b는 1, 2, 또는 3이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

[17] 또한, 본 발명은 상기 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법에 따라 제조한 변성 공역디엔계 중합체를 포함하는 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물을 제공한다

[18] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 변성제를 제공한다:

[19] [화학식 2]

[20]



[21] 상기 화학식 2에서, R¹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, a는 0 내지 2의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

[22] 또한, 본 발명은 상기 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물을 포함하여 이루어진 타이어 또는 타이어 트레드를 제공한다.

발명의 효과

[23] 본 발명에 따르면, 우수한 발열성을 갖는 동시에, 인장강도, 내마모성, 젖은 노면 저항성을 갖는 변성 공역디엔계 중합체를 제조하여 타이어용 고무 조성물에 이용할 수 있다.

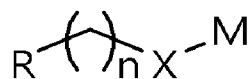
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[24] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[25] 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법은 (a) 공역디엔계 단량체, 또는 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 탄화수소 용매 하에서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용하여 중합시켜 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 활성 중합체를 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 커플링 또는 반응시키는 단계를 포함한다:

[26] [화학식 1]

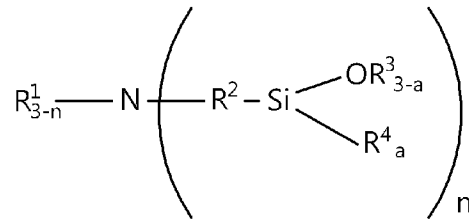
[27]



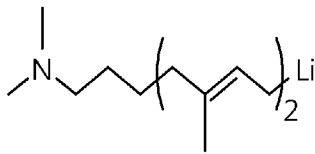
[28] 상기 화학식 1에서, R는 질소 함유기이고, X는 공역디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체의 중합으로부터 얻어지는 탄화수소이고, n은 1~10의 정수이고, M은 알칼리금속이며;

[29] [화학식 2]

[30]



- [31] 상기 화학식 2에서, R^1 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R^2 는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, a 는 0 내지 2의 정수이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.
- [32] 본 발명에서 공역디엔계 단량체는 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 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [33] 본 발명에서 방향족 비닐계 단량체는 일레로 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-(p -메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 스티렌 또는 α -메틸스티렌일 수 있다.
- [34] 상기 방향족 비닐계 단량체의 사용량은 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 0.0001 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 30 중량%일 수 있다.
- [35] 상기 탄화수소 용매는 탄화수소, 혹은 n -펜탄, n -헥산, n -헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [36] 상기 화학식 1에서, 질소 함유기는 아미노기; 메틸아미노, 디메틸아미노, 에틸아미노, 프로필아미노, 부틸아미노 및 시클로헥실아미노 등의 알킬아미노기; 및 페닐아미노, 톨릴아미노 및 나프틸아미노 등의 아릴아미노일 수 있다.
- [37] 상기 화학식 1에서, n 은 1~10의 정수이고, 이 범위 내에서 타이어에 적용 시 발열성, 인장강도, 내마모성 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 효과를 가져온다.
- [38] 상기 화학식 1에서, M 은 알칼리 금속으로 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.
- [39] 일례로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [40] 화학식 4

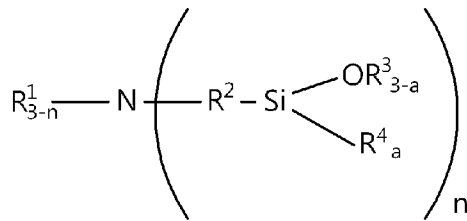


- [41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 단량체 총 100g을 기준으로 0.01 내지 10 mmol, 0.05 내지 5 mmol, 0.1 내지 2 mmol 또는 0.1 내지 1 mmol로 사용될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우 변성 공역디엔계 중합체를 제조하기 위한 최적의 공역디엔계 중합체를 만들 수 있다.
- [42] 상기 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체는 중합체 음이온과 알칼리 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미한다.
- [43] 본 발명의 변성 공역 디엔계 중합체의 제조방법은 일례로 상기 (a)의 중합 시 극성첨가제를 더 첨가하여 실시될 수 있다.
- [44] 상기 극성첨가제는 일례로 염기이고, 또 다른 일례로 에테르, 아민 또는 이들의 혼합이거나, 테트라히드로퓨란, 디테트라히드로프로필프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸) 에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이며, 바람직하게는 디테트라히드로프로필프로판, 트리에틸아민 또는 테트라메틸에틸렌디아민이다.
- [45] 상기 극성첨가제는 일례로, 투입되는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.001 내지 50 g, 바람직하게는 0.001 내지 10 g, 보다 바람직하게는 0.005 내지 1 g으로 사용될 수 있다.
- [46] 또 다른 일례로, 상기 극성첨가제는 투입되는 화학식 1로 표시되는 화합물 총 1 mmol을 기준으로 0.001 내지 10 g, 바람직하게는 0.005 내지 1 g, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.1 g으로 사용될 수 있다.
- [47] 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이로 인해 대체로 블록 공중합체가 제조되기 쉬우나, 상기 극성첨가제를 첨가하는 경우 반응 속도가 느린 비닐 방향족 화합물의 반응 속도를 증가시켜 이에 상응하는 공중합체의 미세구조, 예를 들어 랜덤 공중합체를 유도하는 효과가 있다.
- [48] 상기 (a)의 중합은 일례로 음이온 중합일 수 있다.
- [49] 또 다른 일례로, 상기 (a)의 중합은 음이온에 의한 성장반응에 의해 활성 말단을 얻는 리빙 음이온 중합일 수 있다.
- [50] 상기 (a)의 중합은 일례로 승온 중합 혹은 정온 중합일 수 있다.

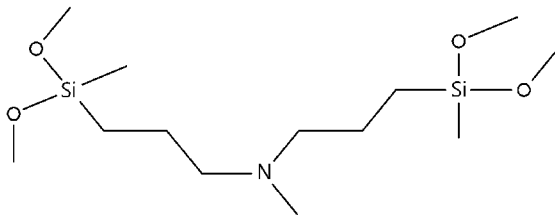
- [51] 상기 승온 중합은 유기금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가해 반응 온도를 높이는 단계를 포함하는 중합방법을 의미하고, 상기 정온 중합은 유기금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않는 중합방법을 의미한다.
- [52] 상기 (a)의 중합 온도는 일례로 -20 내지 200 °C, 바람직하게는 0°C 내지 150 °C, 보다 바람직하게는 10 내지 120 °C이다.
- [53] 상기 단계 (b)는 상기 단계 (a)에서 형성된 활성 중합체를 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 커플링 또는 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 변성 공역디엔계 중합체를 제조하는 단계이다:

[54] [화학식 2]

[55]



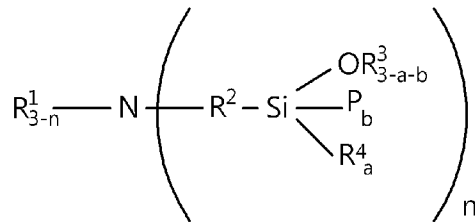
- [56] 상기 화학식 2에서, R¹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, a는 0 내지 2의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다.
- [57] 일례로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [58] 화학식 5



- [59] 상기 (b) 단계는 0 내지 90 °C에서 1분 내지 5 시간 동안 진행된다.
- [60] 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법은 일례로 회분식, 혹은 하나 또는 둘 이상의 반응기를 포함하는 연속식 중합방법일 수 있다.
- [61] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 물비는 예를 들면 1:0.1 내지 1:10, 바람직하게는 1:0.3 내지 1:2이다. 상기 물비가 이러한 범위를 만족하는 경우 공역디엔계 중합체에 최적 성능의 변성 반응을 부여할 수 있다.
- [62] 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법은 일례로 회분식, 혹은 하나 또는 둘 이상의 반응기를 포함하는 연속식 중합방법일 수 있다.
- [63] 본 발명은 상기 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법에 따라 제조되어 하기 화학식 3으로 표시되는 변성 공역디엔계 중합체를 제공한다:

[64] [화학식 3]

[65]



- [66] 상기 화학식 3에서, R¹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, P는 공역디엔계 중합체 사슬이고, a는 0, 1, 또는 2이며, b는 1, 2, 또는 3이고, a+b는 1, 2, 또는 3이며, n은 1 내지 3의 정수이다.
- [67] 상기 화학식 3에서 P로 표시되는 공역디엔계 중합체 사슬은 공역디엔계 단량체의 단독 중합체 또는 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 공중합체로부터 유래될 수 있다.
- [68] 상기 공역디엔계 중합체 사슬은, 공역디엔 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 방향족 비닐계 단량체 0.0001 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량% 보다 바람직하게는 20 내지 30 중량%를 포함하여 이루어진 폴리머 사슬일 수 있다.
- [69] 상기 공역디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체로 이루어진 폴리머 사슬은 일레로 랜덤 폴리머 사슬일 수 있다.
- [70] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 일레로 수평균분자량이 1,000 내지 2,000,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000 g/mol, 보다 바람직하게는 100,000 내지 500,000 g/mol 일 수 있다.
- [71] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 일레로 비닐 함량이 18% 이상, 바람직하게는 25 % 이상, 보다 바람직하게는 30 내지 70 %일 수 있고, 이 범위 내에서 중합체의 유리전이온도가 상승되어 타이어에 적용시 주행저항 및 제동력과 같은 타이어에 요구되는 물성을 만족시킬 수 있을 뿐만 아니라, 연료소모를 줄이는 효과가 있다.
- [72] 이때 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단위체의 함량, 혹은 공역디엔계 단량체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공역디엔계 단량체의 함량을 의미한다.
- [73] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 40 이상, 바람직하게는 40 내지 100, 더 바람직하게는 45 내지 90의 무니점도를 가질 수 있다. 상기 무니 점도가 이러한 범위를 갖는 경우, 가공성, 상용성, 발열성, 인장강도, 내마모성, 저연비성 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 변성 공역디엔계 중합체를 제조할 수 있다.
- [74] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 일레로 PDI가 0.5 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 5, 보다 바람직하게는 1.0 내지 2.0일 수 있다.

- [75] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 점탄성의 특징에 있어서, 실리카 배합 후 DMA를 통하여 10 Hz로 측정하는 경우, 0 °C에서의 Tan δ 값(Tan δ at 0°C)은 0.6 내지 1, 또는 0.9 내지 1이고, 이 범위 내에서 종래 발명에 비해 노면 저항 또는 습윤 저항이 크게 향상되는 효과가 있다.
- [76] 또한, 60°C에서의 Tan δ 값(Tan δ at 60°C)은 일례로 0.06 내지 0.09, 또는 0.07 내지 0.08일 수 있고, 이 범위 내에서 종래 발명에 비하여 구름저항 또는 회전저항(RR)이 크게 향상되는 효과를 보인다.
- [77] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 변성제를 제공한다:
- [78] [화학식 2]
- [79]
- $$\text{R}^1_{3-n} - \text{N} \left(\text{R}^2 - \text{Si} \begin{array}{l} \text{OR}^3_{3-a} \\ \text{R}^4_a \end{array} \right)_n$$
- [80] 상기 화학식 2에서, R¹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, a는 0 내지 2의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다.
- [81] 또한, 본 발명은 상기 변성 공역디엔계 중합체를 포함하는 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물을 제공한다.
- [82] 일례로, 상기 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은, 상기 변성 공역디엔계 중합체 10 내지 100 중량부, 및 상기 변성 공역디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 무기 충전제 0.1 내지 200 중량부를 포함한다.
- [83] 상기 무기 충전제는 일례로 10 내지 150 중량부, 혹은 50 내지 100 중량부일 수 있다.
- [84] 상기 무기 충전제는 일례로 카본블랙, 실리카계 충전제 또는 이들의 혼합일 수 있다.
- [85] 또 다른 일례로, 상기 무기 충전제는 실리카일 수 있는데, 이 경우 분산성이 크게 개선되고, 또한 실리카 입자가 본 기재의 변성 공역디엔계 중합체의 말단과 결합(밀봉)함으로써 히스테리시스 손실이 크게 감소되는 효과가 있다.
- [86] 상기 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 다른 공역디엔계 중합체를 더 포함할 수 있다.
- [87] 상기 다른 공역디엔계 중합체는 일례로 SBR(styrene-butadiene rubber), BR(butadiene rubber), 천연고무 또는 이들의 혼합일 수 있다.
- [88] 상기 SBR은 일례로 SSBR(solution styrene-butadiene rubber)일 수 있다.
- [89] 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 상기 변성

공역디엔계 중합체 20 내지 100 중량부 및 이와 다른 공역디엔계 중합체 0 내지 80 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[90] 또 다른 일례로, 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 20 내지 99 중량부 및 이와 다른 공역디엔계 중합체 1 내지 80 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[91] 또 다른 일례로, 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 10 내지 100 중량부, 이와 다른 공역디엔계 중합체 0 내지 90 중량부, 카본블랙 0 내지 100 중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[92] 또 다른 일례로, 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 10 내지 100 중량부, 이와 다른 공역디엔계 중합체 0 내지 90 중량부, 카본블랙 0 내지 100 중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하되, 상기 변성 공역디엔계 중합체 및 이와 다른 공역디엔계 중합체의 중량의 합은 100 중량부인 것일 수 있다.

[93] 또 다른 일례로, 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 10 내지 99 중량%와 이와 다른 공역디엔계 중합체 1 내지 90 중량%로 이루어진 중합체 혼합물 100 중량부에, 카본블랙 1 내지 100 중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[94] 상기 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 오일 1 내지 100 중량부를 더 포함할 수 있다.

[95] 상기 오일은 일례로 광물유나 연화제 등일 수 있다.

[96] 상기 오일은 일례로 공역디엔계 공중합체 100 중량부에 대하여 10 내지 100 중량부 혹은 20 내지 80 중량부로 사용될 수 있고, 이 범위 내에서 물성 발현이 잘되며, 또한 고무 조성물을 적당히 연화시켜 가공성이 우수한 효과가 있다.

[97] 본 발명은 상기 고무 조성물을 포함하는 타이어 또는 타이어 트레드를 제공한다.

[98] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[99]

발명의 실시를 위한 형태

[100] 실시예1: 공역디엔계 중합체의 제조

[101] 20L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270g, 1,3-부타디엔 710g 및 노말헥산 5000g, 극성첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 0.9g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40°C로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40°C에 도달했을 때,

3-(디메틸아미노)-1-프로필리튬-(이소프렌)₂ 4.3mmol을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 단열 승온 반응이 끝난 다음 20여분 경과 후 1,3-부타디엔 20g을 투입하였다. 5분 후 비스(트리에톡시실릴프로필)-N-메틸아민 4.3mmol을 투입하고 15분간 반응시켰다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 BHT(부틸레이티드하이드록시톨루엔)가 헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45ml를 첨가하였다.

[102] 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 공액 디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공역디엔계 중합체에 대한 분석결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[103] 실시예 2: 공역디엔계 중합체의 제조

[104] 세 개의 반응기를 준비하되 세 개의 반응기 중, 1 기 및 2 기 반응기를 중합 반응기로 하고, 3 기 반응기를 변성 반응기로 하였다.

[105] 수분 등의 불순물을 제거한 스티렌, 1,3-부타디엔 및 노말헥산을 각각 1.788kg/h, 4.477kg/h, 4.176kg/h 의 속도로 반응기에 들어가기 전 미리 혼합하였다. 그 결과 얻은 혼합 용액을 1 기 반응기에 연속적으로 공급하고, 이어서 극성첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판, 3-(디메틸아미노)-1-프로필리튬-(이소프렌)₂ 을 각각 3.6g/h, 22.4mmol/h 의 속도로 1 기 반응기에 공급하고 반응기 내부 온도를 70°C가 되도록 조절하였다.

[106] 그 결과 얻은 상기 1 기 반응기의 중합물을 2 기 반응기의 상부로 연속적으로 공급하고 온도를 85°C로 유지하며 중합반응을 진행하였다. 그 결과 얻은 2 기 반응기의 중합물을 3 기 반응기의 상부로 연속적으로 공급하고, 비스(트리에톡시실릴프로필)-N-메틸아민을 10.6mmol/h 의 속도로 연속적으로 공급하고 변성반응을 진행하였다. 그 결과 얻은 3 기 반응기의 중합물에 이소프로필알코올과 산화방지제(윙스테이-K)가 8:2 로 혼합되어있는 용액을 32.5g/h 의 속도로 투입하여 중합반응을 정지시켜 중합물을 얻었다.

[107] 상기 중합물 100 중량부에 TDAE 오일(약 -44 내지 약 -50°C 범위의 유리 전이 온도를 갖는 처리된 증류 방향족 추출물) 37.5phr 을 섞은 후, 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 공액 디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공역디엔계 중합체에 대한 분석결과는 하기 표 2 에 나타내었다.

[108]

[109] 비교예 1: 공역디엔계 중합체의 제조

[110] 개시제로 n-부틸리튬 4mmol을 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공역디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공역디엔계 중합체에 대한 분석결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[111] 비교예 2: 공역디엔계 중합체의 제조

- [112] 가장 많이 시판되고 있는 미변성 공역디엔계 중합체(5025-2HM grade, 란세스 도이칠란트 게엠베하 제조)에 대한 분석결과를 하기 표 1에 나타내었다. 상기 미변성 공역디엔계 중합체(TUFDENETM 3835)에 대하여는 RAE 오일을 사용하였다.
- [113] 비교예 3: 공역디엔계 중합체의 제조
- [114] 개시제로 n-부틸리튬 39.57mmol/h 를 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여, 변성 공역디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공역디엔계 중합체에 대한 분석결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [115] 비교예 4: 공역디엔계 중합체의 제조
- [116] 가장 많이 시판되고 있는 미변성 공역디엔계 중합체(5025-2HM grade, 란세스 도이칠란트 게엠베하 제조)에 대한 분석결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [117] 상기 미변성 공역디엔계 중합체(TUFDENETM 3835)에 대하여는 TDAE 오일 대신 RAE 오일을 사용하였다.
- [118]
- [119] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 공역디엔계 중합체의 분석은 하기의 방법으로 측정하여 이루어졌다.
- [120] ㄱ) 무니점도: ALPHA Technologies사의 MV-2000을 이용하여 시편 무게 15g 이상 2개를 이용하여 1분 동안 예열한 후 100 °C에서 4분 동안 측정하였다.
- [121] ㄴ) 스티렌 모노머 (SM) 및 비닐(Vinyl) 함량: NMR을 이용하여 측정하였다.
- [122] ㄷ) 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn) 및 분자량분포도(PDI): 40 °C 조건하에서 GPC 분석으로 측정하였다. 이때 컬럼(Column)은 Polymer Laboratories사의 PLgel Olexis 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C 컬럼 한 자루를 조합하였고, 새로 교체한 컬럼은 모두 mixed bed 타입의 컬럼을 사용하였다. 또한, 분자량 계산시 GPC 기준물질(Standard material)로서 PS(Polystyrene)를 사용하였다.
- [123]
- [124] 표 1

[Table 1]

구분		실시예 1	비교예 1	비교예 2
시료		A	B	C
개시제(mmol)	n-부틸리튬	-	4	-
	a*	4.3	-	-
극성 첨가제(g)		0.9	0.9	-
변성제(mmol)	b*	4.3	-	-
무니 점도(MV)		61	50	61
TDAE 오일(phr)		-	-	RAE 37.5
NMR(%)	SM	27	27	25
	Vinyl	43	43	49
GPC(x10 ⁴)	Mn	34	30	39
	Mw	46	40	69
	PDI	1.4	1.3	1.8

[125] a*: 3-(디메틸아미노)-1-프로필리튬-(이소프렌)₂

[126] b*: 비스(트리에톡시실릴프로필)-N-메틸아민

[127] C: 5025-2HM grade, 란세스 도이칠란트 게엠베하 제조

[128]

[129] 표 2

[Table 2]

구분		실시예 2	비교예 3	비교예 4
시료		D	E	F
개시제(mmol/h)	n-부틸리튬	-	39.57	-
	a*	22.4	-	-
극성 첨가제(g/h)		3.6	3.6	-
변성제(mmol/h)	b*	10.6	10.6	-
무니점도(MV)		89	70	-
TDAE 오일(phr)		37.5	37.5	RAE 37.5
NMR(%)	SM	36	36	36
	Vinyl	26	26	26
GPC(x10 ⁴)	Mn	48	47	33
	Mw	107	93	94
	PDI	2.2	2.0	2.8

[130] a*: 3-(디메틸아미노)-1-프로필리튬-(이소프렌)₂

[131] b*: 비스(트리에톡시실릴프로필)-N-메틸아민

[132] F: 5025-2HM grade, 란세스 도이칠란트 게엠베하 제조

[133]

[134] 공역디엔계 중합체 고무 조성물의 제조

[135] 상기 표 1 및 표 2에 나타난 시료 A, B, C, D, E 및 F를 원료 고무로 하여, 하기 표 3에 나타난 배합 조건으로 배합하여 제조예 1 내지 2, 및 비교제조예 1 내지 4의 공역디엔계 중합체 고무 조성물을 제조하였다. 표 2 내 원료의 단위는 고무 100중량부 기준 phr이다.

[136] 구체적으로 상기 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 총 제1 단 혼련과 제2 단 혼련을 거쳐 혼련된다. 제1 단 혼련에서는 온도제어장치를 부착한 반바리 믹서를 사용하여 원료고무(공역 디엔계 중합체), 충전제, 유기실란 커플링제, 오일, 아연화, 스테아르산 산화방지제, 노화방지제, 왁스 및 촉진제를 혼련하였다. 이때 혼련기의 온도를 제어하고, 145 내지 155°C의 배출온도에서 1차 배합물을 얻었다. 제 2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉각한 후 혼련기에 고무, 황 및 가황촉진제를 가하고, 100°C이하의 온도에서 믹싱을 하여 2차 배합물을 얻었다. 마지막으로 100°C에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 실시예 1 내지 2의 중합체를 원료 고무로 하는 제조예 1 내지 2, 및 비교예 1 내지 4의 중합체를 원료 고무로 하는 비교제조예 1 내지 4의 공역디엔계 중합체 고무 조성물을 제조하였다.

[137]

[138] 표 3

[Table 3]

구분	물 질	함량(단위 : phr)
제1 단 혼련	고무	137.5
	실리카	70.0
	커플링제	11.2
	오일	-
	아연화	3.0
	스테아르산	2.0
	산화방지제	2.0
	노화방지제	2.0
	왁스	1.0
제2 단 혼련	고무촉진제	1.75
	황	1.5
	가황촉진제	2.0
	총 중량	234.0

[139] 상기 각 제조된 고무 조성물의 물성은 이하의 방법으로 측정하였다.

[140] 1) 인장실험

[141] ASTM 412의 인장시험법에 의해 시험편의 절단시의 인장강도 및 300% 신장시의 인장응력(300% 모듈러스)을 측정하였다. 이를 위해 Instron사의 Universal Test Machine 4204 인장 시험기를 이용하였으며 실온에서 50cm/min의 인장속도로 측정하여 인장강도, Modulus, 신장율 등의 측정값을 얻었다.

[142] 2) 점탄성 특성

[143] TA사의 동적 기계 분석기를 사용하였다. 비틀림 모드로 주파수 10Hz, 각 측정 온도(-60~60°C)에서 변형을 변화시켜서 Tan δ 를 측정하였다. 페이니 효과는 변형 0.28% 내지 40%에서의 최소값과 최대값의 차이로 나타내었다. 페이니 효과가 작을수록 실리카 등 충전제의 분산성이 좋다. 저온 0°C Tan δ 가 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C의 Tan δ 가 낮을수록 히스테리시스 손실이 적고, 타이어의 저구름저항성, 즉 저연비성이 우수하다. 표 4 및 표 5에 가황 고무의 물성을 나타내었다.

[144] 표 4

[Table 4]

구분	제조예 1	비교제조예 1	비교제조예 2
시료	A	B	C
300% 모듈러스(Kgf/cm ²)	131	101	97
인장강도(Kgf/cm ²)	210	165	159
Tan δ at 0°C	0.957	0.544	0.645
Tan δ at 60°C	0.109	0.116	0.135
60°CΔG'(페이니 효과)	0.39	0.75	0.56

[145] 표 5

[Table 5]

구분	제조예 2	비교제조예 3	비교제조예 4
시료	D	E	F
300% 모듈러스(Kgf/cm ²)	127	122	105
인장강도(Kgf/cm ²)	195	193	177
Tan δ at 0°C	0.945	0.905	0.766
Tan δ at 60°C	0.098	0.105	0.142
60°CΔG'(페이니 효과)	0.32	0.34	0.45

[146] 상기 표 4 및 표 5의 결과에서와 같이, 본 발명에 따른 제조예 1 내지 2의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물의 경우, 비교제조예 2 및 4에 비하여 300% 모듈러스(인장응력) 및 인장강도가 크게 향상되었고, 또한 60°C에서의 Tan δ 값이 낮게 나타나 타이어에 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물이 포함되는 경우 구름 저항이 종래 기술에 비하여 낮은 값을 가져, 연비효율이 좋음을 확인할 수 있었다.

[147] 또한, 본 발명에 따른 제조예 1 내지 2의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물의 경우, 0°C에서의 Tan δ 값이 비교제조예 1 내지 4에 비하여 더 높게 나타나, 타이어에 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물이 포함되는 경우 젖은 노면에서의 저항성이 높음을 확인할 수 있었다.

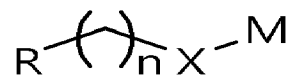
[148] 또한, 본 발명에 따른 제조예 1 내지 2의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물의 경우 60°C에서 ΔG' 값이 비교제조예 1 내지 4에 비하여 낮으므로, 젖은 노면 저항 및 구름저항 특성이 향상되고 실리카의 분산도가 향상됨을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1]

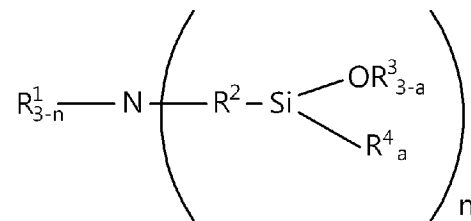
- (a) 공역디엔계 단량체, 또는 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 탄화수소 용매 하에서 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용하여 중합시켜 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 활성 중합체를 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 커플링 또는 반응시키는 단계를 포함하는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R는 질소 함유기이고, X은 공역디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체의 중합으로부터 얻어지는 탄화수소이고, n은 1~10의 정수이고, M은 알칼리금속이며;

[화학식 2]

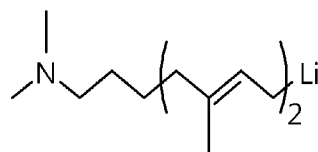


상기 화학식 2에서, R¹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, a는 0 내지 2의 정수이고, n은 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 2]

청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 4]



[청구항 3]

청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 상기 단량체 총 100 g을

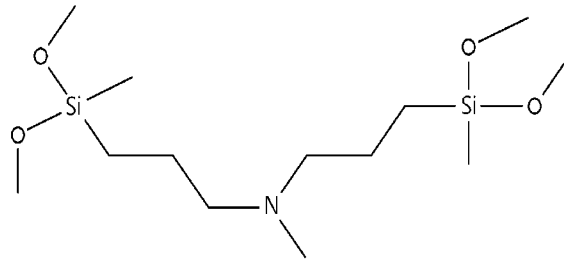
기준으로 0.01 내지 10 mmol로 사용되는 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 4]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 5]



[청구항 5]

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 몰비는 1: 0.1 내지 1: 10인 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 6]

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계에서 극성첨가제가 더 투입되는 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 7]

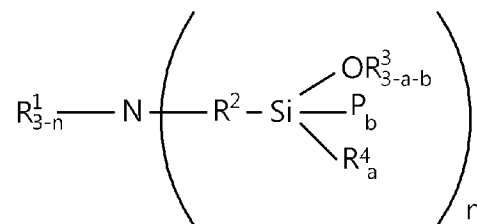
청구항 1에 있어서,

상기 극성첨가제는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 총 1 mmol을 기준으로 0.001 내지 10 g으로 투입되는 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 8]

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항의 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법에 따라 제조되어 하기 화학식 3으로 표시되는 변성 공역디엔계 중합체:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R¹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R²는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의

알킬기이고, P는 공역디엔계 중합체 사슬이고, a는 0, 1, 또는 2이며, b는 1, 2, 또는 3이고, a+b는 1, 2, 또는 3이며, n은 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 9]

청구항 8에 있어서,

상기 변성 공역디엔계 중합체는 1,000 내지 2,000,000 g/mol의 수평균분자량(Mn)을 가지는 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체.

[청구항 10]

청구항 8에 있어서,

상기 변성 공역디엔계 중합체는, 비닐 함량이 10 중량% 이상인 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체.

[청구항 11]

청구항 8에 있어서,

상기 공역디엔계 중합체 사슬은 공역디엔계 단량체의 단독 중합체 또는 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 공중합체로부터 유래된 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체.

[청구항 12]

청구항 8에 있어서,

상기 변성 공역디엔계 중합체는, 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 방향족 비닐계 단량체가 0.0001 내지 50 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체.

[청구항 13]

청구항 8에 있어서,

상기 변성 공역디엔계 중합체는 40 이상의 무니점도를 갖는 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체.

[청구항 14]

청구항 8에 있어서,

상기 변성 공역디엔계 중합체는 0.5 내지 10의 분자량 분포(Mw/Mn)를 가지는 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체.

[청구항 15]

청구항 8 내지 청구항 14 중 어느 한 항의 변성 공역디엔계 중합체 10 내지 100 중량부, 및 상기 변성 공역디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 무기 충전제 0.1 내지 200 중량부를 포함하는 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 16]

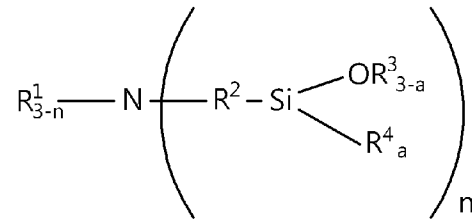
청구항 15에 있어서,

상기 무기 충전제는 실리카계 충전제, 카본 블랙 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 17]

하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 변성제:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R^1 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R^2 는 탄소수 1 내지 8의 알킬렌기이고, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기이고, a 는 0 내지 2의 정수이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 18] 청구항 15의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물을 포함하는 타이어 또는 타이어 트레드.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010962

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08C 19/00(2006.01)i, C08C 19/22(2006.01)i, C08C 19/25(2006.01)i, C08C 19/26(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08C 19/00; C08F 8/42; C08K 3/36; C08L 9/06; C08L 15/00; C08F 212/04; C08C 19/25; C08C 19/22; C08C 19/26; C08F 236/10; C08L 9/00; C08K 3/04; B60C 1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: conjugated diene, denaturant, modifying agent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-139491 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 18 July 2013 See abstract, [0006]-[0008], [0013]-[0015], [0018]-[0021], [0093], [0094], [0113], [0128], [0132], the examples, table 1.	1-16,18
Y	WO 2007-114203 A1 (ZEON CO. et al.) 11 October 2007 See abstract, [0001], [0009], [0010], [0014], [0016], [0022], [0023], [0027], [0029], [0071], [0108], example B1, example B2.	1-16,18
X		17
Y	JP 2013-133387 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 08 July 2013 See abstract, [0008], [0018], [0020], [0021], [0039], [0069], [0075], [0131], [0132], [0139], [0190]-[0194], the examples, table 1.	1-16,18
Y	KR 10-2012-0130253 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CO.) 29 November 2012 See abstract, pages 3, 10, the examples, the comparative examples, claim 7.	1-16,18
A	JP 5394877 B2 (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 22 January 2014 See [0001]-[0064], claims 1-6.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 FEBRUARY 2015 (09.02.2015)

Date of mailing of the international search report

13 FEBRUARY 2015 (13.02.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010962

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-139491 A	18/07/2013	NONE	
WO 2007-114203 A1	11/10/2007	EP 2003146 A2	17/12/2008
		EP 2003146 A4	04/11/2009
		EP 2003146 A9	06/05/2009
		EP 2003146 B1	26/12/2012
		JP 05568860 B2	13/08/2014
		WO 2007-114203 A1	11/10/2007
JP 2013-133387 A	08/07/2013	NONE	
KR 10-2012-0130253 A	29/11/2012	CN 102791743 A	21/11/2012
		CN 102791743 B	08/10/2014
		EP 2559709 A1	20/02/2013
		EP 2700658 A1	26/02/2014
		JP 05584288 B2	03/09/2014
		JP 2014-159579 A	04/09/2014
		TW 201204746 A	01/02/2012
		US 2013-0023624 A1	24/01/2013
		WO 2011-129425 A1	20/10/2011
JP 5394877 B2	22/01/2014	CN 101724185 A	09/06/2010
		CN 101724185 B	23/10/2013
		EP 2184318 A2	12/05/2010
		EP 2184318 A3	04/08/2010
		EP 2184318 B1	19/03/2014
		JP 2010-116546 A	27/05/2010
		US 2010-0099795 A1	22/04/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08C 19/00(2006.01)i, C08C 19/22(2006.01)i, C08C 19/25(2006.01)i, C08C 19/26(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08C 19/00; C08F 8/42; C08K 3/36; C08L 9/06; C08L 15/00; C08F 212/04; C08C 19/25; C08C 19/22; C08C 19/26; C08F 236/10; C08L 9/00; C08K 3/04; B60C 1/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 공역디엔, 변성제, 개질제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2013-139491 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 2013.07.18 요약, [0006]-[0008], [0013]-[0015], [0018]-[0021], [0093], [0094], [0113], [0128], [0132], 실시예, 표1 참고.	1-16, 18
Y	WO 2007-114203 A1 (ZEON CO. 외 3명) 2007.10.11 요약, [0001], [0009], [0010], [0014], [0016], [0022], [0023], [0027], [0029], [0071], [0108], 실시예 B1, 실시예 B2 참고.	1-16, 18
X		17
Y	JP 2013-133387 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 2013.07.08 요약, [0008], [0018], [0020], [0021], [0039], [0069], [0075], [0131], [0132], [0139], [0190]-[0194], 실시예, 표1 참고.	1-16, 18
Y	KR 10-2012-0130253 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CO.) 2012.11.29 요약, 페이지 3, 10, 실시예, 비교예, 청구항 제7항 참고.	1-16, 18
A	JP 5394877 B2 (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 2014.01.22 [0001]-[0064], 청구항 1-6 참고.	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 02월 09일 (09.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 02월 13일 (13.02.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



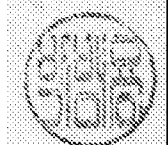
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

박범용

전화번호 +82-42-481-5598



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-139491 A	2013/07/18	없음	
WO 2007-114203 A1	2007/10/11	EP 2003146 A2 EP 2003146 A4 EP 2003146 A9 EP 2003146 B1 JP 05568860 B2 WO 2007-114203 A1	2008/12/17 2009/11/04 2009/05/06 2012/12/26 2014/08/13 2007/10/11
JP 2013-133387 A	2013/07/08	없음	
KR 10-2012-0130253 A	2012/11/29	CN 102791743 A CN 102791743 B EP 2559709 A1 EP 2700658 A1 JP 05584288 B2 JP 2014-159579 A TW 201204746 A US 2013-0023624 A1 WO 2011-129425 A1	2012/11/21 2014/10/08 2013/02/20 2014/02/26 2014/09/03 2014/09/04 2012/02/01 2013/01/24 2011/10/20
JP 5394877 B2	2014/01/22	CN 101724185 A CN 101724185 B EP 2184318 A2 EP 2184318 A3 EP 2184318 B1 JP 2010-116546 A US 2010-0099795 A1	2010/06/09 2013/10/23 2010/05/12 2010/08/04 2014/03/19 2010/05/27 2010/04/22