(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 1 월 11 일 (11.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/010164 A1

(51) 국제특허분류:
C08F 136/06 (2006.01) *C08F 4/52* (2006.01)
C08F 4/70 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/002203

(22) 국제출원일: 2023 년 2 월 15 일 (15.02.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0081775 2022 년 7 월 4 일 (04.07.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 강석연 (**KANG, Suk Youn**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이태철 (**LEE, Tae Chul**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김동희 (**KIM, Dong Hui**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최서원 (**CHOI, Seo Won**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2024/010164 A1

(54) **Title:** POLYMER COMPOSITION PREPARATION METHOD AND POLYMER COMPOSITION

(54) **발명의 명칭:** 중합체 조성물 제조방법 및 중합체 조성물

(57) **Abstract:** The present invention relates to a polymer composition preparation method, and to a polymer composition preparation method and a polymer composition prepared thereby, the method preventing yellowing of a branched conjugated diene-based polymer having increased branching.

(57) **요약서:** 본 발명은 중합체 조성물 제조방법에 관한 것으로, 분지도가 향상된 분지형 공액디엔계 중합체의 황변 현상을 방지할 수 있는 중합체 조성물 제조방법 및 이로부터 제조된 중합체 조성물에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 중합체 조성물 제조방법 및 중합체 조성물

기술분야

[1] [관련출원과의 상호인용]

[2] 본 발명은 2022년 7월 4일에 출원된 한국 특허 출원 제10-2022-0081775호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 중합체 조성물 제조방법 및 이로부터 제조된 중합체 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[5] 최근 에너지 절약 및 환경 문제에 대한 관심이 높아짐에 따라 자동차의 저연비화가 요구되고 있다. 이를 실현하기 위한 방법 중의 하나로서, 타이어 형성용 고무 조성물 내 폴리부타디엔의 시스 결합 함량을 높이는 방법이 제안되었다.

[6] 폴리부타디엔은 지글러-나타계 촉매를 이용하여 제조될 수 있다. 상기 지글러-나타계 촉매는 유기 금속 화합물, 예를 들어 유기 니켈 화합물을 알킬 알루미늄 화합물 및 불소 화합물로 활성화하여 제조될 수 있고, 제조된 촉매를 1,3-부타디엔 단량체와 반응시켜 폴리부타디엔을 제조한다.

[7] 미국 등록특허공보 제7081504호(특허문헌 1) 및 미국 등록특허공보 제5451646호(특허문헌 2)는 시스 결합 함량이 높은 폴리부타디엔을 제조함에 있어서, 가공성을 향상시키기 위해 폴리부타디엔 제조 시, 알킬화된 디페닐아민 화합물 및 파라-스티렌화된 디페닐아민 화합물을 도입하여 폴리부타디엔의 분자량을 조절하며 분지도를 향상시키는 폴리부타디엔의 제조방법을 개시하고 있다.

[8] 그러나, 특허문헌 1 및 2와 같이 폴리부타디엔 제조 시 투입된 알킬화된 디페닐아민 화합물 및 파라-스티렌화된 디페닐아민 화합물은 폴리부타디엔 내 잔류하게 되고, 폴리부타디엔 내 잔류하는 알킬화된 디페닐아민 화합물 및 파라-스티렌화된 디페닐아민 화합물과 같은 아민계 화합물은 고무 조성물의 황변을 발생시키는 원인이 되기도 한다.

[9] [선행기술문헌]

[10] [특허문헌]

[11] (특허문헌 1) US 7081504 B2

[12] (특허문헌 2) US 5451646 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명에서 해결하고자 하는 과제는 분지도가 향상된 분지형 공액디엔계 중합체의 황변 현상을 개선하는 것이다.

[14] 즉, 본 발명은 상기 발명의 배경이 되는 기술에서 언급한 문제들을 해결하기 위하여, t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 분지형 공액디엔계 중합체와 혼합함으로써, 디페닐아민 화합물을 포함하는 촉매 조성물로부터 제조된 공액디엔계 중합체의 황변 현상을 방지할 수 있는 중합체 조성물 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[15] 또한, 본 발명은 상기 중합체 조성물 제조방법에 의해 제조되어, 분지형 공액디엔계 중합체를 포함하여 가공성이 우수하면서도, 황변 현상이 개선된 중합체 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[16] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 중합체 조성물 제조방법 및 중합체 조성물을 제공한다.

[17] (1) 본 발명은 유기 금속 화합물, 유기 알루미늄 화합물, 불소계 화합물 및 디페닐아민계 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 공액디엔계 단량체를 중합하여 분지형 공액디엔계 중합체를 제조하는 단계(S10); 및 상기 (S10) 단계의 중합 전 단량체, 중합 중 중합 용액, 또는 중합 후 분지형 공액디엔계 중합체와, t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 혼합하는 단계(S20)를 포함하는 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[18] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 유기 금속 화합물은 유기 니켈 화합물인 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[19] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 유기 금속 화합물은 니켈 벤조에이트, 니켈 아세테이트, 니켈 나프테네이트, 니켈 옥타노에이트, 니켈 네오데카노에이트, 비스(α-퓨릴 다이옥심) 니켈, 니켈 팔미테이트, 니켈 스테아레이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 살리칼데이드, 비스(사이클로펜타다이엔) 니켈, 비스(살리실알데하이드) 에틸렌 다이이민 니켈, 사이클로펜타다이에닐-니켈 나이트로실, 비스(π-알릴 니켈), 비스(π-사이클로옥타-1,5-다이엔)니켈, 비스(π-알릴 니켈 트라이플루오로아세테이트) 및 니켈 테트라카보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[20] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기 알루미늄 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 알킬 알루미늄 화합물인 것인 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[21] [화학식 1]

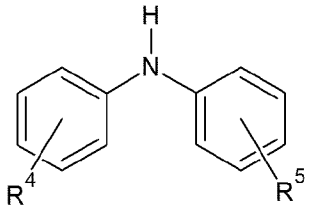
[22] $AlR^1R^2R^3$

[23] 상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이되, R^1 내지 R^3이 모두 수소는 아니다.

[24] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 불소계 화합물은 불화수소 및 삼불화붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[25] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 디페닐아민계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[26] [화학식 2]

[27] 

[28] 상기 화학식 2에서, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 18의 알킬기이다.

[29] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 t-부틸카테콜, 부티레이티드 히드록시톨루엔 또는 이들의 혼합물인 것인 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[30] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 (S20) 단계에서 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 상기 공액디엔계 단량체 또는 분지형 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.0001 중량부 내지 0.005 중량부의 함량으로 혼합되는 것인 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[31] (9) 본 발명은 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체 및 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 포함하는 중합체 조성물을 제공한다.

[32] (10) 본 발명은 상기 (9)에 있어서, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물의 함량은 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.0001 중량부 내지 0.005 중량부인 중합체 조성물을 제공한다.

발명의 효과

[33] 본 발명의 중합체 조성물 제조방법에 따라 제조된 중합체 조성물은 분지형 공액디엔계 중합체를 포함하여 가공성이 우수하면서도, 황변 현상이 개선된다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[35] 본 발명의 설명 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.

[36] 본 발명은 중합체 조성물 제조방법 및 이로부터 제조된 중합체 조성물에 관한 것으로, 분지형 공액디엔계 중합체에 대해 미국 등록특허공보 제7081504호(특허문헌 1) 및 미국 등록특허공보 제5451646호(특허문헌 2)에 기재된 내용 전체를 그대로 포함한다. 따라서, 분지형 공액디엔계 중합체의 제조와 관련하여 본 발명

의 설명에 기재되어 있지 않는 사항이 있더라도, 미국 등록특허공보 제7081504호(특허문헌 1) 및 미국 등록특허공보 제5451646호(특허문헌 2)에 기재되어 있는 사항은 모두 본 발명의 분지형 공액디엔계 중합체에 대한 사항에 해당하고, 본 발명의 분지형 공액디엔계 중합체의 제조에 대해서는 미국 등록특허공보 제7081504호(특허문헌 1) 및 미국 등록특허공보 제5451646호(특허문헌 2)에 기재되어 있는 사항을 그대로 적용할 수 있다.

[37] 이하, 미국 등록특허공보 제7081504호(특허문헌 1) 및 미국 등록특허공보 제5451646호(특허문헌 2)에 개시된 내용에 더하여, 미국 등록특허공보 제7081504호(특허문헌 1) 및 미국 등록특허공보 제5451646호(특허문헌 2)의 문제를 해결하기 위한 본 발명의 기술적 특징을 아래에서 상세히 설명한다.

[38]

[39] **중합체 조성물 제조방법**

[40] 본 발명은 중합체 조성물 제조방법을 제공한다.

[41] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합체 조성물 제조방법은 유기 금속 화합물, 유기 알루미늄 화합물, 불소계 화합물 및 디페닐아민계 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 공액디엔계 단량체를 중합하여 분지형 공액디엔계 중합체를 제조하는 단계(S10); 및 상기 (S10) 단계의 중합 전 단량체, 중합 중 중합 용액, 또는 중합 후 분지형 공액디엔계 중합체와, t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 혼합하는 단계(S20)를 포함하는 것일 수 있다.

[42] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계는 분지형 공액디엔계 중합체를 제조하기 위한 단계로서, 촉매 조성물의 존재 하에, 공액디엔계 단량체를 중합하여 실시될 수 있다.

[43] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매 조성물은 공액디엔계 단량체를 중합하기 위한 유기 알루미늄 화합물 및 불소계 화합물로 활성화된 유기 금속 화합물과, 공액디엔계 중합체의 분지화를 유도하기 위한 디페닐아민계 화합물을 포함할 수 있다. 여기서, 공액디엔계 중합체의 분지화란, 공액디엔계 단량체로부터 형성된 주쇄(main chain)에 가지(branch)가 형성된 분지쇄(side chain)가 형성되도록 유도하는 것을 의미하고, 분지형(branched) 공액디엔계 중합체는 선형(linear) 공액디엔계 중합체와 구별하기 위한 것으로서, 분지쇄를 포함하는 공액디엔계 중합체를 의미한다.

[44] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 금속 화합물은 유기 니켈 화합물일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 유기 금속 화합물은 니켈 벤조에이트, 니켈 아세테이트, 니켈 나프테네이트, 니켈 옥타노에이트, 니켈 네오데카노에이트, 비스(α-퓨릴 다이옥심) 니켈, 니켈 팔미테이트, 니켈 스테아레이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 살리칼데이드, 비스(사이클로펜타다이엔) 니켈, 비스(살리실알데하이드) 에틸렌 다이이민 니켈, 사이클로펜타다이에닐-니켈 나이트로실, 비스(π-알릴 니켈), 비스(π-사이클로옥타-1,5-다이엔)니켈, 비스(π-알릴 니켈 트라이플루오

로아세테이트) 및 니켈 테트라카보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 구체적인 예로, 니켈 옥타노에이트일 수 있다.

[45] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 알루미늄 화합물은 유기 금속 화합물을 활성화시키기 위한 것으로서, 하기 화학식 1로 표시되는 알킬 알루미늄 화합물일 수 있다.

[46] [화학식 1]

[47] $AlR^1R^2R^3$

[48] 상기 화학식 1에서, R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이되, R^1 내지 R^3이 모두 수소는 아니다.

[49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 알루미늄 화합물은 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리-n-프로필 알루미늄, 트리이소프로필 알루미늄, 트리-n-부틸 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 트리-t-부틸 알루미늄, 트리펜틸 알루미늄, 트리헥실 알루미늄, 트리시클로헥실 알루미늄, 트리옥틸 알루미늄 등의 알킬 알루미늄; 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필 알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필 알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 디-n-옥틸 알루미늄 하이드라이드, 디페닐 알루미늄 하이드라이드, 디-p-톨릴 알루미늄 하이드라이드, 디벤질 알루미늄 하이드라이드, 페닐에틸 알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필 알루미늄 하이드라이드, 페닐이소프로필 알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-부틸 알루미늄 하이드라이드, 페닐이소부틸 알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-옥틸 알루미늄 하이드라이드, p-톨릴에틸 알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-프로필 알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소프로필 알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-부틸 알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소부틸 알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-옥틸 알루미늄 하이드라이드, 벤질에틸 알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-프로필 알루미늄 하이드라이드, 벤질이소프로필 알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-부틸 알루미늄 하이드라이드, 벤질이소부틸 알루미늄 하이드라이드 또는 벤질-n-옥틸 알루미늄 하이드라이드 등의 디히드로카르빌알루미늄 하이드라이드; 에틸 알루미늄 디하이드라이드, n-프로필 알루미늄 디하이드라이드, 이소프로필 알루미늄 디하이드라이드, n-부틸 알루미늄 디하이드라이드, 이소부틸 알루미늄 디하이드라이드 또는 n-옥틸 알루미늄 디하이드라이드 등과 같은 히드로카르빌알루미늄 디하이드라이드 등일 수 있다.

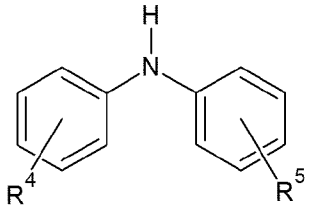
[50] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 불소계 화합물은 유기 금속 화합물을 활성화시키기 위한 것으로서, 불화수소 및 삼불화붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 불소계 화합물은 필요에 따라 착체의 형태일 수 있고, 상기 착체는 불화수소 또는 삼불화붕소에 전자를 제공하거나, 전자를 공유할 수 있는 원자 또는 라디칼을 포함하는 에테르계 화합물, 알코올계 화합물, 케톤

계 화합물, 에스테르계 화합물, 니트릴계 화합물, 아민계 화합물 및 물 등으로부터 형성될 수 있다.

[51] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매 조성물에 있어서, 상기 유기 금속 화합물:유기 알루미늄 화합물의 몰비는 1:0.3 내지 300일 수 있고, 상기 유기 금속 화합물:불소계 화합물의 몰비는 1:0.5 내지 200일 수 있으며, 상기 유기 알루미늄 화합물:불소계 화합물의 몰비는 1:0.7 내지 7일 수 있다.

[52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디페닐아민계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[53] [화학식 2]

[54] 

[55] 상기 화학식 2에서, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 18의 알킬기이다.

[56] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 오쏘(ortho), 메타(meta), 또는 파라(para) 위치에 존재할 수 있고, 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 이상, 3 이상, 4 이상의 알킬기일 수 있으며, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 18 이하, 16 이하, 14 이하, 또는 12 이하의 알킬기일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 파라(para) 위치에 존재할 수 있다. 또한, 상기 알킬기가 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환되는 경우, 상기 알킬기는 탄소수 2의 알킬기일 수 있고, 더욱 구체적인 예로, 상기 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 탄소수 2의 알킬기는 스티렌 유도체일 수 있다. 즉, 상기 디페닐아민계 화합물은 탄소수 2 내지 18의 알킬기로 알킬화된 디페닐아민 화합물 또는 파라-스티렌화된 디페닐아민 화합물일 수 있다.

[57] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 디페닐아민계 화합물의 함량은 공액디엔계 단량체 100 중량부에 대하여, 0.25 중량부 내지 1.5 중량부, 또는 0.5 중량부 내지 0.75 중량부일 수 있다.

[58] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계는 탄화수소 용매 중에서, 상기 촉매 조성물의 존재 하에, 공액디엔계 단량체를 중합하여 실시될 수 있다.

[59] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 탄화수소 용매는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 시클로 헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[60] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔 등으

로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적인 예로 1,3-부타디엔일 수 있다.

[61] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계의 중합은 배위 음이온 중합을 이용하여 실시될 수 있고, 중합 환경은 벌크중합, 용액중합, 현탁중합 또는 유화중합일 수 있으며, 구체적인 예로 용액중합일 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계의 중합은 -20 ℃ 이상, -10 ℃ 이상, 0 ℃ 이상, 10 ℃ 이상, 20 ℃ 이상, 30 ℃ 이상, 40 ℃ 이상, 50 ℃ 이상, 또는 60 ℃ 이상의 온도에서 실시될 수 있고, 또한, 200 ℃ 이하, 150 ℃ 이하, 120 ℃ 이하, 또는 90 ℃ 이하의 온도에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 중합 반응을 원활히 제어하면서도, 생성된 공액디엔계 중합체의 시스-1,4 결합 함량을 확보할 수 있다.

[63] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계의 중합은 15 분 이상, 20 분 이상, 30 분 이상, 40 분 이상, 50 분 이상, 또는 1 시간 이상 실시될 수 있고, 또한, 3 시간 이하, 2 시간 30 분 이하, 2 시간 이하 실시될 수 있다.

[64] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S10) 단계의 중합에 의해 형성된 공액디엔계 중합체는 촉매 조성물에 의해 활성화된 부위를 포함하는 활성 중합체일 수 있다.

[65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합체 조성물 제조방법은 상기 활성 중합체와 변성제를 반응시키는 단계(S11)를 포함하는 것일 수 있다. 상기 변성제는 유기 금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용한 공액디엔계 중합체 제조 시, 이용될 수 있는 공지된 변성제일 수 있다.

[66] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계는 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 (S10) 단계의 중합 전 단량체, 중합 중 중합 용액, 또는 중합 후 분지형 공액디엔계 중합체와 혼합하여 실시될 수 있다. 이 때, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물의 혼합 방법은 특별히 제한되지 않으며, 상기 (S10) 단계에서 단량체 또는 용매에 미리 혼합하여 투입할 수도 있고, 상기 (S10) 단계에서 중합 중 투입할 수도 있으며, 상기 (S10) 단계에서 제조된 분지형 공액디엔계 중합체의 용액 상에서 직접 투입하여 혼합할 수도 있고, 상기 (S10) 단계에서 용매 제거 시 혼합할 수도 있으며, 상기 (S10) 단계에서 제조된 분지형 공액디엔계 중합체를 고무 상으로 수득한 후 혼합할 수도 있고, 상기 (S10) 단계에서 제조된 분지형 공액디엔계 중합체를 고무 상으로 수득한 후, 고무 배합 시 투입하여 혼합할 수도 있다. 즉, 상기 (S20) 단계는 반드시 (S10) 단계 이후에 실시될 필요는 없고, (S10) 단계와 동시에, 또는 (S10) 단계 이후에 필요에 따라 적절한 시점에 실시될 수 있다.

[67] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 페놀기에 t-부틸기를 치환기로 갖는 화합물이라면 모두 적용 가능하고, 이 때, t-부틸기는 오쏘, 메타, 또는 파라 위치에 존재할 수 있다. 또한, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 페놀기에 t-부틸기 이외에 다른 치환기를 더 포함(최대 4개)할 수 있고, 이 때, 다른 치환기는 탄소수 1 내지 30, 1 내지 20, 또는 1 내지 10의 알킬기

일 수 있다. 구체적인 예로, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 t-부틸카테콜, 부티레이티드 히드록시톨루엔 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S20) 단계에서 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 상기 공액디엔계 단량체 또는 분지형 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.0001 중량부 내지 0.005 중량부의 함량으로 혼합될 수 있다. 구체적인 예로, 상기 (S20) 단계에서 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 상기 분지형 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.0001 중량부 이상, 0.0005 중량부 이상, 0.001 중량부 이상, 0.0015 중량부 이상, 0.002 중량부 이상, 0.0025 중량부 이상, 0.003 중량부 이상, 0.0035 중량부 이상, 또는 0.004 중량부 이상일 수 있고, 또한, 0.005 중량부 이하, 또는 0.004 중량부 이하일 수 있으며, 이 범위 내에서 중합체 조성물의 물성을 저하시키지 않으면서도, 황변 현상을 현저히 개선할 수 있는 효과가 있다.

[69]

[70] <u>중합체 조성물</u>

[71] 본 발명은 중합체 조성물을 제공한다.

[72] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합체 조성물은 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체 및 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[73] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합체 조성물은 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체를 포함하는 것일 수 있다. 구체적인 예로, 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체는 상기 중합체 조성물 제조방법의 (S10) 단계에서 제조된 분지형 공액디엔계 중합체로서, 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체일 수 있다.

[74] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 단위를 포함하는 것일 수 있다. 상기 공액디엔계 단량체 단위는 공액디엔계 단량체가 중합에 의해 형성하는 반복 단위를 의미한다.

[75] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체는 1,3-부타디엔 단량체 단량체 단위 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상, 또는 100 중량%를 포함하는 것일 수 있고, 선택적으로 1,3-부타디엔 단량체와 공중합 가능한 그외의 공액디엔계 단량체 단위 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 또는 5 중량% 이하를 포함할 수 있으며, 이 범위 내에서 공액디엔계 중합체 내 시스-1,4 결합 함량의 저하를 방지할 수 있다. 상기 1,3-부타디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 또는 2-에틸-1,3-부타디엔 등의 1,3-부타디엔 또는 그 유도체일 수 있고, 상기 1,3-부타디엔과 공중합 가능한 그 외의 공액디엔계 단량체로는 2-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔 또는 2,4-헥사디엔 등일 수 있다.

[76] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체는 유기 금속 화합물을 포함하는 촉매 조성물로부터 촉매화된 공액디엔계 중합

체일 수 있다. 즉, 상기 공액디엔계 중합체는 유기 니켈 화합물을 포함하는 촉매 조성물로부터 활성화된 유기금속 부위를 포함하는 공액디엔계 중합체일 수 있다.

[77] 본 발며의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량(Mw)이 1.0 X 10^5 g/mol 이상, 2.0 X 10^5 g/mol 이상, 3.0 X 10^5 g/mol 이상, 4.0 X 10^5 g/mol 이상, 5.0 X 10^5 g/mol 이상, 6.0 X 10^5 g/mol 이상, 7.0 X 10^5 g/mol 이상, 8.0 X 10^5 g/mol 이상 또는 9.0 X 10^5 g/mol 이상인 것일 수 있고, 또한, 1.0 X 10^6 g/mol 이하, 9.0 X 10^5 g/mol 이하, 8.0 X 10^5 g/mol 이하, 7.0 X 10^5 g/mol 이하, 6.0 X 10^5 g/mol 이하, 5.0 X 10^5 g/mol 이하, 4.0 X 10^5 g/mol 이하, 또는 3.0 X 10^5 g/mol 이하인 것일 수 있다. 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 1.0 X 10^5 g/mol 이상, 2.0 X 10^5 g/mol 이상, 3.0 X 10^5 g/mol 이상, 4.0 X 10^5 g/mol 이상, 또는 5.0 X 10^5 g/mol 이상인 것일 수 있고, 또한, 6.0 X 10^5 g/mol 이하, 5.0 X 10^5 g/mol 이하, 4.0 X 10^5 g/mol 이하, 3.0 X 10^5 g/mol 이하, 2.0X 10^5 g/mol 이하, 또는 1.0 X 10^5 g/mol 이하인 것일 수 있다. 이 범위 내에서 중합체 조성물에 적용 시 인장특성이 뛰어나고, 가공성이 우수하여 중합체 조성물의 작업성 개선으로 인해 혼반죽이 용이해, 중합체 조성물의 기계적 물성 및 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[78] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0 이상, 1.5 이상, 2.0 이상, 2.1 이상, 2.2 이상, 또는 2.3 이상일 수 있고, 또한, 4.0 이하, 3.5 이하, 3.0 이하, 또는 2.5 이하일 수 있다. 상기 분자량 분포는 중량평균 분자량(Mw) 대 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)로부터 계산될 수 있다. 이 때, 상기 수평균 분자량(Mn)은 n개의 중합체 사슬의 분자량을 측정하고 이들 분자량의 총합을 구하여 n으로 나누어 계산한 개별 중합체 분자량의 공통 평균(common average)이며, 상기 중량평균 분자량(Mw)은 고분자 조성물의 분자량 분포를 나타낸다. 모든 분자량 평균은 몰당 그램(g/mol)으로 표현될 수 있다. 또한, 상기 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량을 의미할 수 있다.

[79] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체가 상기 분자량 분포와 함께 중량평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량 조건을 동시에 충족하는 경우, 중합체 조성물에 적용 시 중합체 조성물에 대한 인장특성, 점탄성 및 가공성이 우수하고, 이들 간의 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[80] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체는 시스-1,4 결합 함량이 95.0 중량% 이상, 95.5 중량% 이상, 96.0 중량% 이상, 96.5 중량% 이상, 97.0 중량% 이상, 또는 97.5 중량% 이상인 것일 수 있고, 또한, 100.0 중량% 이하, 99.5 중량% 이하, 99.0 중량% 이하인 것일 수 있다.

[81] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체는 무니점도(ML1+4, @100 ℃)가 30 이상, 35 이상, 40 이상, 또는 45 이상일 수 있고, 또한, 70 이하, 65 이하, 60 이하, 55 이하, 또는 50 이하일 수 있다.

[82] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합체 조성물은 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체를 0.1 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상으로 포함하는 것일 수 있고, 또한, 100 중량% 이하, 95 중량% 이하, 또는 90 중량% 이하로 포함하는 것일 수 있으며, 이 범위 내에서 상기 중합체 조성물을 이용하여 제조된 성형품, 예를 들어 타이어의 내마모성 및 내균열성 등을 충분히 확보할 수 있다.

[83] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 앞서 중합체 조성물 제조방법에서 기재한 것과 동일한 것일 수 있고, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 중합체 조성물 내에서 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물로부터 유래된 유도체의 형태로 존재할 수 있다.

[84] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물의 함량은 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.0001 중량부 이상, 0.0005 중량부 이상, 0.001 중량부 이상, 0.0015 중량부 이상, 0.002 중량부 이상, 0.0025 중량부 이상, 0.003 중량부 이상, 0.0035 중량부 이상, 또는 0.004 중량부 이상일 수 있고, 또한, 0.005 중량부 이하, 또는 0.004 중량부 이하일 수 있으며, 이 범위 내에서 중합체 조성물의 물성을 저하시키지 않으면서도, 황변 현상을 현저히 개선할 수 있는 효과가 있다.

[85]

[86] <u>고무 조성물</u>

[87] 본 발명은 고무 조성물을 제공한다.

[88] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무 조성물은 상기 중합체 조성물을 포함하는 것일 수 있다.

[89] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무 조성물은 상기 중합체 조성물 외에 필요에 따라 다른 고무 성분을 더 포함할 수 있다. 이 때, 상기 고무 성분은 고무 조성물 총 중량에 대하여 90 중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 구체적으로는 상기 중합체 조성물 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 900 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[90] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무 성분은 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 예를 들어 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, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[91] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무 조성물은 상기 중합체 조성물 100 중량부에 대하여 20 중량부 이상 90 중량부 이하의 충전제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 충전제는 실리카계 충전제, 카본블랙계 충전제 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적인 예로 상기 충전제는 카본블랙계 충전제일 수 있다.

[92] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 카본블랙계 충전제는 질소 흡착 비표면적(N2SA, JIS K 6217-2:2001에 준거해서 측정함)이 20 m^2/g 내지 250 m^2/g인 것일 수 있고, 이 범위 내에서 고무 조성물의 가공성이 우수하면서도 충전제에 의한 보강 성능을 충분히 확보할 수 있다. 또한, 상기 카본블랙계 충전제는 디부틸프탈레이트 흡유량(DBP)이 80 cc/100g 내지 200 cc/100g인 것일 수 있고, 이 범위 내에서 고무 조성물의 가공성이 우수하면서도 충전제에 의한 보강 성능을 충분히 확보할 수 있다.

[93] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 실리카계 충전제는 습식 실리카(함수규산), 건식 실리카(무수규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 또는 콜로이드 실리카 등일 수 있다. 구체적인 예로 상기 실리카계 충전제는 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 그립성(wet grip)의 양립 효과가 가장 현저한 습식 실리카일 수 있다. 또한, 상기 실리카계 충전제는 질소흡착 비표면적(nitrogen surface area per gram, N2SA)이 120 m^2/g 내지 180 m^2/g이고, CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide) 흡착 비표면적이 100 m^2/g 내지 200 m^2/g일 수 있고, 이 범위 내에서 고무 조성물의 가공성이 우수하면서도 충전제에 의한 보강 성능을 충분히 확보할 수 있다.

[94] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 충전제로서 실리카계 충전제가 사용될 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위해 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있다. 상기 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술피드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술피드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술피드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술피드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술피드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필벤졸릴테트라술피드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술피드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술피드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술피드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드 또는 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술피드 등일

수 있다. 구체적인 예로, 상기 실란커플링제는 보강성 개선 효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술피드 또는 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술피드일 수 있다.

[95] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무 조성물은 황 가교성일 수 있고, 이에 따라 가황제를 더 포함할 수 있다. 상기 가황제는 구체적으로 황분말일 수 있으며, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 이 범위 내에서 가황 고무 조성물의 필요한 탄성률 및 강도를 확보할 수 있으며, 동시에 저연비성을 확보할 수 있다.

[96] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무 조성물은 상기 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.

[97] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가황 촉진제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 M(2-머캅토벤조티아졸), DM(디벤조티아질디술피드), 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.

[98] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공정유는 고무 조성물내 연화제로서 작용하는 것으로, 구체적인 예로 파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있으며, 보다 구체적인 예로 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, 이 범위 내에서 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지할 수 있다.

[99] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 노화방지제는 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 등일 수 있다. 상기 노화방지제는 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

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

[101] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고무 조성물은 타이어 트레드, 언더 트레드, 사이드 월, 카카스 코팅 고무, 벨트 코팅 고무, 비드 필러, 췌이퍼, 또는 비드 코팅 고무 등의 타이어의 각 부재나, 방진고무, 벨트 컨베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품의 제조에 유용할 수 있다. 구체적인 예로, 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품은 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.

[102]

[103] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[104]

[105] **제조예**

[106] **제조예 1: 촉매 조성물 제조**

[107] 미국 등록특허공보 제7081504호(특허문헌 1)에 기재된 실시예 10 내지 22과 동일한 방법으로 촉매 조성물을 제조하였다.

[108]

[109] **실시예**

[110] **실시예 1**

[111] 20 L 오토클레이브 반응기에 1,3-부타디엔 500 g 및 n-헥산 4.2 kg을 투입한 후, 반응기 내부 온도를 70 ℃로 승온하였다. 상기 반응기에, 상기 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물을 투입한 후, 중합을 실시하였고, 중합 전환율이 98 % 이상되었을 때, 중합 정지제 1.0 g이 포함된 n-헥산 용액과 산화방지제 Irganox 1520(BASF社)가 n-헥산에 30 중량%로 용해된 용액을 첨가하여 반응을 종결시키고, t-부틸카테콜(TBC)이 n-헥산에 0.5 중량%로 용해된 용액을, t-부틸카테콜(TBC)의 함량이 반응기에 투입된 1,3-부타디엔 함량 대비 1 ppm의 함량이 되도록 첨가하였다. 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[112]

[113] **실시예 2**

[114] 상기 실시예 1에서, t-부틸카테콜이 n-헥산에 0.5 중량%로 용해된 용액을, t-부틸카테콜(TBC)의 함량이 반응기에 투입된 1,3-부타디엔 함량 대비 1 ppm의 함량 대신 5 ppm의 함량이 되도록 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[115]

[116] **실시예 3**

[117] 상기 실시예 1에서, t-부틸카테콜이 n-헥산에 0.5 중량%로 용해된 용액을, t-부틸카테콜(TBC)의 함량이 반응기에 투입된 1,3-부타디엔 함량 대비 1 ppm의 함량 대신 15 ppm의 함량이 되도록 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[118]

[119] **실시예 4**

[120] 상기 실시예 1에서, t-부틸카테콜이 n-헥산에 0.5 중량%로 용해된 용액을, t-부틸카테콜(TBC)의 함량이 반응기에 투입된 1,3-부타디엔 함량 대비 1 ppm의 함량

대신 20 ppm의 함량이 되도록 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[121]

[122] **실시예 5**

[123] 상기 실시예 1에서, t-부틸카테콜이 n-헥산에 0.5 중량%로 용해된 용액을, t-부틸카테콜(TBC)의 함량이 반응기에 투입된 1,3-부타디엔 함량 대비 1 ppm의 함량 대신 40 ppm의 함량이 되도록 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[124]

[125] **실시예 6**

[126] 20 L 오토클레이브 반응기에 1,3-부타디엔 500 g 및 n-헥산 4.2 kg을 투입한 후, 반응기 내부 온도를 70 ℃로 승온하였다. 상기 반응기에, 상기 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물을 투입한 후, 중합을 실시하였고, 중합 전환율이 98 % 이상되었을 때, 중합 정지제 1.0 g이 포함된 n-헥산 용액과 산화방지제 Irganox 1520(BASF社)가 n-헥산에 30 중량%로 용해된 용액을 첨가하여 반응을 종결시키고, 부티레이티드 히드록시톨루엔(BHT)이 n-헥산에 10 중량%로 용해된 용액을, 부티레이티드 히드록시톨루엔(BHT)의 함량이 반응기에 투입된 1,3-부타디엔 함량 대비 10 ppm의 함량이 되도록 첨가하였다. 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[127]

[128] **실시예 7**

[129] 20 L 오토클레이브 반응기에 1,3-부타디엔 500 g 및 n-헥산 4.2 kg을 투입한 후, 반응기 내부 온도를 70 ℃로 승온하였다. 상기 반응기에, t-부틸카테콜(TBC)이 n-헥산에 0.5 중량%로 용해된 용액을 t-부틸카테콜(TBC)의 함량이 반응기에 투입된 1,3-부타디엔 함량 대비 10 ppm의 함량이 되도록 첨가하였다. 이어서, 상기 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물을 투입한 후, 중합을 실시하였고, 중합 전환율이 98 % 이상되었을 때, 중합 정지제 1.0 g이 포함된 n-헥산 용액과 산화방지제 Irganox 1520(BASF社)가 n-헥산에 30 중량%로 용해된 용액을 첨가하여 반응을 종결시켰다. 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[130]

[131] **실시예 8**

[132] 상기 실시예 7에서, t-부틸카테콜이 n-헥산에 0.5 중량%로 용해된 용액을, t-부틸카테콜(TBC)의 함량이 반응기에 투입된 1,3-부타디엔 함량 대비 10 ppm의 함량 대신 20 ppm의 함량이 되도록 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[133]

[134] **비교예 1**

[135] 20 L 오토클레이브 반응기에 1,3-부타디엔 500 g 및 n-헥산 4.2 kg을 투입한 후, 반응기 내부 온도를 70 ℃로 승온하였다. 상기 반응기에, 상기 제조예 1에서 제조된 촉매 조성물을 투입한 후, 중합을 실시하였고, 중합 전환율이 98 % 이상되었을 때, 중합 정지제 1.0 g이 포함된 n-헥산 용액과 산화방지제 Irganox 1520(BASF社)가 n-헥산에 30 중량%로 용해된 용액을 첨가하여 반응을 종결시켰다. 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여 부타디엔 중합체 조성물을 제조하였다.

[136]

[137] **실험예 1: 중합체 조성물 물성 평가**

[138] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에서 제조된 부타디엔 중합체 조성물에 대해, 아래와 같은 방법으로 무니점도 및 시스-1,4 결합 함량을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[139]

[140] * 무니점도(ML1+4, @100℃): 각 중합체에 대해 Monsanto사 MV2000E로 Large Rotor를 사용하여 100 ℃에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm의 조건에서 무니점도를 측정하였다. 이 때 사용된 시료는 실온(23±3℃)에서 30 분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래턴(Platen)을 작동시켜 토크를 인가하면서 무니점도를 측정하였다.

[141]

[142] * 시스-1,4 결합 함량: 푸리에 변환 적외 분광법(FT-IR)으로 공액디엔부의 시스-1,4 결합 함량을 측정하였다. 구체적으로, 동일 셀의 이황화탄소를 블랭크로 하여 5 mg/mL의 농도로 조제한 공액디엔계 중합체의 이황화탄소 용액의 FT-IR 투과율 스펙트럼을 측정한 후, 측정 스펙트럼의 1130 cm^{-1}부근의 최대 피크값(a, 베이스라인), 트랜스-1,4 결합을 나타내는 967 cm^{-1} 부근의 최소 피크값(b), 비닐 결합을 나타내는 911 cm^{-1} 부근의 최소 피크값(c), 그리고 시스-1,4 결합을 나타내는 736 cm^{-1} 부근의 최소 피크 값(d)을 이용하여 각각의 함량을 구하였다.

[143]

[144] [표1]

구분	실시예								비교예
	1	2	3	4	5	6	7	8	1
무니점도(MU)	44.7	45.4	46.5	42.7	49.4	48.4	42.5	49.1	48.5

시스-1,4 결합 함량 (중량%)	96.4	96.5	96.5	96.3	96.8	96.5	96.8	97.0	96.5

[145]

[146] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 8에서 중합체 제조 시, 또는 제조 후 중합체 조성물 내 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 혼합하더라도, 부타디엔 중합체에 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 혼합하지 않은 비교예 1 대비 부타디엔 중합체의 시스-1,4 결합 함량에 영향을 미치지 않으며, 무니점도에 미치는 영향이 크지 않아 무니점도가 동등 수준으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[147]

[148] **실험예 2: Y/I(yellow index) 측정**

[149] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1에서 제조된 중합체 조성물 20 g을 2.0 mm 간격의 롤밀을 통해 얇게 편 후, 5 g을 사각형의 형태로 잘라 시편 몰드에 넣고, 140 ℃의 온도에서 압착하여 두께 5 mm의 시편을 제조하였다. 이 후, 제조된 시편에 대해 색도계(Ultrascan Pro, Hunterlab社)를 이용하여 Y/I를 측정하고, 하기 표 2에 나타내었다.

[150]

[151] **실험예 3: 산화방지제 함량 측정**

[152] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1에서 제조된 중합체 조성물을 클로로포름에 완전히 용해시킨 후, 메탄올을 첨가하여 중합체 성분을 침전시켰다. 이 후, 여액을 걸러내어 시료를 제조하였다. HPLC/UV 기기에 산화방지제 표준시료를 주입하여 검량선을 작성하고, 상기 제조된 시료를 주입하고 검량선을 이용하여 중합체 조성물 내 산화방지제 함량을 계산하여 하기 표 2에 나타내었다.

[153]

[154] [표2]

구분	Yellow index			산화방지제 함량 (ppm)	
	2주 경과	4주 경과	6주 경과	2주 경과	6주 경과
실시예 1	19.2	22.4	25.7	3,028	2,504
실시예 2	18.5	20.9	25.8	3,058	2,805
실시예 3	18.1	14.8	16.8	3,005	2,994
실시예 4	15.2	15.1	12.1	2,983	2,854
실시예 5	14.2	11.4	11.0	3,054	2,985
실시예 6	17.4	19.8	20.1	3,057	2,894
실시예 7	15.1	15.9	16.4	3,091	2,892
실시예 8	15.6	15.4	14.9	3,034	2,877

비교예 1	16.8	23.5	31.8	3,055	2,104

[155]

[156] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 8에서 제조된 중합체 조성물은 비교예 1에서 제조된 중합체 조성물 대비 6주가 경과하더라도 Y/I가 급격히 증가하지 않고, 적정 수준에서 유지되고, 산화방지제도 높은 함량으로 잔류되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[157] 또한, 중합 종결 후 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 혼합한 실시예 2 내지 4와, 중핮 개시 전 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 혼합한 실시예 7 및 8에서 확인할 수 있는 바와 같이, t-부틸페놀기를 포함하는 화합물의 투입 시점과 관계 없이, 황변 현상이 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[158]

[159] 이러한 결과로부터, 본 발명의 중합체 조성물 제조방법에 따라 제조된 중합체 조성물은 분지형 공액디엔계 중합체를 포함하여 가공성이 우수하면서도, 황변 현상이 개선된 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 유기 금속 화합물, 유기 알루미늄 화합물, 불소계 화합물 및 디페닐아민계 화합물을 포함하는 촉매 조성물의 존재 하에, 공액디엔계 단량체를 중합하여 분지형 공액디엔계 중합체를 제조하는 단계(S10); 및
상기 (S10) 단계의 중합 전 단량체, 중합 중 중합 용액, 또는 중합 후 분지형 공액디엔계 중합체와, t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 혼합하는 단계(S20)를 포함하는 중합체 조성물 제조방법.

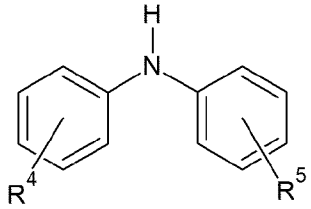
[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 유기 금속 화합물은 유기 니켈 화합물인 중합체 조성물 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 유기 금속 화합물은 니켈 벤조에이트, 니켈 아세테이트, 니켈 나프테네이트, 니켈 옥타노에이트, 니켈 네오데카노에이트, 비스(α-퓨릴 다이옥심) 니켈, 니켈 팔미테이트, 니켈 스테아레이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 살리칼데이드, 비스(사이클로펜타다이엔) 니켈, 비스(살리실알데하이드) 에틸렌 다이이민 니켈, 사이클로펜타다이에닐-니켈 나이트로실, 비스(π-알릴 니켈), 비스(π-사이클로옥타-1,5-다이엔)니켈, 비스(π-알릴 니켈 트라이플루오로아세테이트) 및 니켈 테트라카보닐로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 중합체 조성물 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 유기 알루미늄 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 알킬 알루미늄 화합물인 것인 중합체 조성물 제조방법:
[화학식 1]
$AlR^1R^2R^3$
상기 화학식 1에서,
R^1 내지 R^3은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이되,
R^1 내지 R^3이 모두 수소는 아니다.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 불소계 화합물은 불화수소 및 삼불화붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 중합체 조성물 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 디페닐아민계 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 중합체 조성물 제조방법:
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 18의 알킬기이다.

[청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 t-부틸카테콜, 부티레이티드 히드록시톨루엔 또는 이들의 혼합물인 것인 중합체 조성물 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 (S20) 단계에서 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물은 공액디엔계 단량체 또는 상기 분지형 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.0001 중량부 내지 0.005 중량부의 함량으로 혼합되는 것인 중합체 조성물 제조방법.

[청구항 9] 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체 및 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물을 포함하는 중합체 조성물.

[청구항 10] 제9항에 있어서,

상기 t-부틸페놀기를 포함하는 화합물의 함량은 상기 금속 촉매화된 분지형 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.0001 중량부 내지 0.005 중량부인 중합체 조성물.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/002203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 136/06(2006.01)i; **C08F 4/70**(2006.01)i; **C08F 4/52**(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 136/06(2006.01); C08F 10/08(2006.01); C08F 2/06(2006.01); C08F 2/34(2006.01); C08F 4/60(2006.01); C08F 4/70(2006.01)

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

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 유기니켈화합물(organic nickel compound), 디페닐아민(diphenylamine), 공액디엔(conjugated diene), t-부틸페놀(t-butyl phenol), 분지(branched)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
DY	US 7081504 B2 (RACHITA, M. M. et al.) 25 July 2006 (2006-07-25) See columns 3-5 and 11-14; and claims 1-19.	1-10
Y	US 5859156 A (CALDERON, N. et al.) 12 January 1999 (1999-01-12) See abstract; columns 5, 6 and 26-29; table 1; and claims 27-68.	1-10
DY	US 5451646 A (CASTNER, K. T.) 19 September 1995 (1995-09-19) See abstract; and claims 1-20.	1-10
Y	KR 10-2010-0065559 A (LG CHEM, LTD.) 17 June 2010 (2010-06-17) See claims 1-14.	1-10
A	US 3006888 A1 (REYNOLDS, R. J. et al.) 31 October 1961 (1961-10-31) See entire document.	1-10

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
18 May 2023	**19 May 2023**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/002203

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 7081504 B2	25 July 2006	DE 602005004215 T2	24 December 2008
		EP 1637549 A1	22 March 2006
		EP 1637549 B1	09 January 2008
		KR 10-2006-0050770 A	19 May 2006
		US 2006-0047033 A1	02 March 2006
US 5859156 A	12 January 1999	EP 0805823 A1	12 November 1997
		EP 0805823 B1	31 October 2001
		EP 1116729 A2	18 July 2001
		EP 1116729 A3	26 March 2003
		EP 1116730 A2	18 July 2001
		EP 1116730 A3	26 March 2003
		KR 10-1997-0010793 A	27 March 1997
		US 5652304 A	29 July 1997
		US 5919876 A	06 July 1999
		US 6066705 A	23 May 2000
		WO 97-08211 A1	06 March 1997
US 5451646 A	19 September 1995	CA 2144004 A1	06 June 1996
		CA 2144004 C	14 March 2006
		JP 08-208740 A	13 August 1996
		JP 3741760 B2	01 February 2006
		KR 10-0338903 B1	09 October 2002
		KR 10-1996-0022609 A	18 July 1996
KR 10-2010-0065559 A	17 June 2010	KR 10-1154473 B1	13 June 2012
US 3006888 A1	31 October 1961	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/002203

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 136/06(2006.01)i; **C08F 4/70**(2006.01)i; **C08F 4/52**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 136/06(2006.01); C08F 10/08(2006.01); C08F 2/06(2006.01); C08F 2/34(2006.01); C08F 4/60(2006.01); C08F 4/70(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

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

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 유기니켈화합물(organic nickel compound), 디페닐아민(diphenylamine), 공액디엔(conjugated diene), t-부틸페놀(t-butyl phenol), 분지(branched)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
DY	US 7081504 B2 (RACHITA, M. M. 등) 2006.07.25 컬럼 3-5, 11-14; 청구항 1-19	1-10
Y	US 5859156 A (CALDERON, N. 등) 1999.01.12 요약; 컬럼 5, 6, 26-29; 표 1; 청구항 27-68	1-10
DY	US 5451646 A (CASTNER, K. T.) 1995.09.19 요약; 청구항 1-20	1-10
Y	KR 10-2010-0065559 A (주식회사 엘지화학) 2010.06.17 청구항 1-14	1-10
A	US 3006888 A1 (REYNOLDS, R. J. 등) 1961.10.31 전문	1-10

☐ 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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년05월18일(18.05.2023)	**2023년05월19일(19.05.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/002203

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 7081504 B2	2006/07/25	DE 602005004215 T2	2008/12/24
		EP 1637549 A1	2006/03/22
		EP 1637549 B1	2008/01/09
		KR 10-2006-0050770 A	2006/05/19
		US 2006-0047033 A1	2006/03/02
US 5859156 A	1999/01/12	EP 0805823 A1	1997/11/12
		EP 0805823 B1	2001/10/31
		EP 1116729 A2	2001/07/18
		EP 1116729 A3	2003/03/26
		EP 1116730 A2	2001/07/18
		EP 1116730 A3	2003/03/26
		KR 10-1997-0010793 A	1997/03/27
		US 5652304 A	1997/07/29
		US 5919876 A	1999/07/06
		US 6066705 A	2000/05/23
		WO 97-08211 A1	1997/03/06
US 5451646 A	1995/09/19	CA 2144004 A1	1996/06/06
		CA 2144004 C	2006/03/14
		JP 08-208740 A	1996/08/13
		JP 3741760 B2	2006/02/01
		KR 10-0338903 B1	2002/10/09
		KR 10-1996-0022609 A	1996/07/18
KR 10-2010-0065559 A	2010/06/17	KR 10-1154473 B1	2012/06/13
US 3006888 A1	1961/10/31	없음	