

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일  
2018년 7월 12일 (12.07.2018) WIPO | PCT

WO 2018/128291 A1

- (51) 국제특허분류:  
C08F 3/04 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)  
C08K 5/5415 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)  
C08L 9/00 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)  
C08L 15/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/014429

(22) 국제출원일: 2017년 12월 8일 (08.12.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2017-0000750 2017년 1월 3일 (03.01.2017) KR  
10-2017-0097190 2017년 7월 31일 (31.07.2017) KR

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

(72) 발명자: 이호영 (LEE, Ho Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 손기석 (SON, Ki Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 채다원 (CHAI, Da Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김노마 (KIM, No Ma); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Dae-

jeon (KR). 김선근 (KIM, Sun Keun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 나옥열 (NA, Youk Reol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이형우 (LEE, Hyoung Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 최흥열 (CHOI, Heung Yeal); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

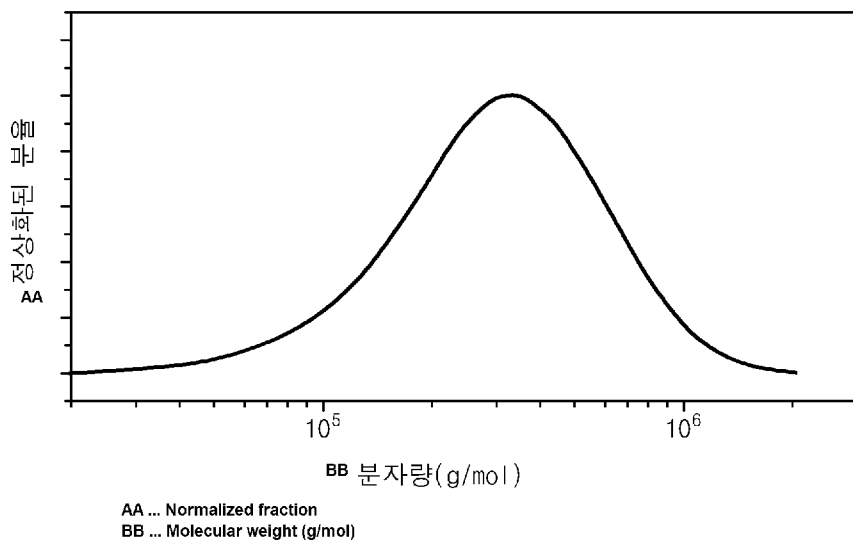
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER AND RUBBER COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물



(57) Abstract: The present invention relates to a modified conjugated diene polymer, more specifically, the invention provides: a modified conjugated diene polymer in which the molecular weight-distribution curve obtained by means of gel permeation chromatography (GPC) has a unimodal form, the molecular weight distribution (PDI;MWD) is less than 1.7 and the Si content is 150 ppm or more based on weight; and a rubber composition comprising the same.

(57) 요약서: 본 발명은 변성 공액디엔계 중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖고, 분자량 분포(PDI; MWD)가 1.7 미만이며, Si 함량이 중량을 기준으로 150 ppm 이상인 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.



WO 2018/128291 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물

#### 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2017.01.03자 한국 특허 출원 제10-2017-0000750호 및 2017.07.31자 한국 특허 출원 제10-2017-0097190에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 변성 공액디엔계 중합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 연속 중합에 의해 제조되어, 가공성이 뛰어나면서도, 분자량 분포가 좁아 물성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.
- [5]

#### 배경기술

- [6] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 구름 저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 젖은 노면 저항성으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.
- [7] 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게 하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50°C 내지 80°C의 반발탄성,  $\tan \delta$ , 굽리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나  $\tan \delta$ , 굽리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.
- [8] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 젖은 노면 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 중합체 또는 공중합체가 유화중합이나 용액중합에 의해 제조되어 타이어용 고무로서 이용되고 있다. 이 중, 유화중합에 비해 용액중합이 갖는 최대의 장점은 고무 물성을 규정하는 비닐 구조 함량 및 스티렌 함량을 임의로 조절할 수 있고, 커플링(coupling)이나, 변성(modification) 등에 의해 분자량 및 물성 등을 조절할 수 있다는 점이다. 따라서, 최종 제조된 SBR 이나 BR의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.
- [9] 이러한 용액중합 SBR이 타이어용 고무 재료로 사용되는 경우, 상기 SBR 내의 비닐 함량을 증가시킴으로써 고무의 유리전이온도를 상승시켜 주행저항 및 제동력과 같은 타이어 요구 물성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도를

적절히 조절함으로써 연료소모를 줄일 수 있다. 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 사용되고 있다. 예를 들어, 미국특허 제4,397,994호에는 일관능성 개시제인 알킬리튬을 이용하여 비극성 용매 하에서 스티렌-부타디엔을 중합하여 얻어진 중합체의 사슬 말단의 활성 음이온을 주석화합물과 같은 결합제를 사용하여 결합시킨 기술을 제시하였다.

- [10] 한편, 상기 SBR 또는 BR의 중합은 회분식(batch) 또는 연속식 중합에 의해 실시될 수 있는데, 회분식 중합에 의하는 경우, 제조된 중합체의 분자량 분포가 좁아 물성 개선 측면에서 장점이 있으나, 생산성이 낮고, 가공성이 열악한 문제점이 있고, 연속식 중합에 의하는 경우, 중합이 연속적으로 이루어져 생산성이 뛰어나고, 가공성 개선 측면에서 장점이 있으나, 분자량 분포가 넓어 물성이 열악한 문제점이 있다. 이에, SBR 또는 BR 제조 시, 생산성, 가공성 및 물성을 모두 동시에 개선시키기 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

[11]

### 발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 연속식 중합에 의해 제조되어 가공성이 뛰어나면서도, 인장 특성 등의 물성이 우수하고, 점탄성 특성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[13]

### 과제 해결 수단

- [14] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖고, 분자량 분포(PDI; MWD)가 1.7 미만이며, Si 함량이 중량을 기준으로 100 ppm 이상인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

- [15] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[16]

### 발명의 효과

- [17] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는, 연속식 중합에 제조되기 때문에, 가공성이 뛰어나면서도, 회분식 중합에 의해 제조된 변성 공액디엔계 중합체와 동등 이상 수준의 좁은 분자량 분포를 가짐으로써, 인장 특성 등의 물성이 우수하고, 점탄성 특성이 뛰어난 효과가 있다.

[18]

### 도면의 간단한 설명

- [19] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안된다.
- [20] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 3의 변성 공액디엔계 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선을 나타낸 것이다.
- [21] 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 6의 변성 공액디엔계 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선을 나타낸 것이다.
- [22] 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 비교예 3의 변성 공액디엔계 중합체의 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선을 나타낸 것이다.

[23]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [25] 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.
- [26]
- [27] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖고, 분자량 분포(PDI; MWD)가 1.7 미만이며, Si 함량이 중량을 기준으로 100 ppm 이상일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위 및 변성제 유래 작용기를 포함할 수 있다. 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위는 공액디엔계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 상기 변성제 유래 작용기는 활성 중합체와 변성제 간의 반응 또는 커플링을 통해 활성 중합체의 일측 말단에 존재하는 변성제로부터 유래된 작용기를 의미할 수 있다.
- [29] 이때, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 포함하지 않는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 단독 중합체일 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔,

2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 2-할로-1,3-부타디엔(할로는 할로젠 원자를 의미한다)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[31] 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 경우에 따라 공액디엔계 유래 반복 단위 및 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있으며, 이 경우 상기 변성 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 0 중량% 초과 내지 10 중량% 미만으로 포함할 수 있다.

[32] 상기 방향족 비닐 단량체는 일레로 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-(*p*-메틸페닐)스티렌, 1-비닐-5-헥실나프탈렌, 3-(2-피롤리디노에틸)스티렌(3-(2-pyrrolidino ethyl)styrene), 4-(2-피롤리디노에틸)스티렌(4-(2-pyrrolidino ethyl)styrene) 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸에틸)- $\alpha$ -메틸스티렌(3-(2-pyrrolidino-1-methyl ethyl)styrene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[33] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는, 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위와 함께 탄소수 1 내지 10의 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 디엔계 단량체 유래 반복 단위는 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체로부터 유래된 반복 단위일 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체는 일레로 1,2-부타디엔일 수 있다. 상기 변성 공액디엔계 중합체가 디엔계 단량체를 더 포함하는 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 0 초과 중량% 내지 1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.01 중량%, 또는 0 초과 중량% 내지 0.001 중량%로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 겔 생성을 방지하는 효과가 있다.

[34] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있고, 이 경우 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복 단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.

[35] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량( $M_n$ )이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 800,000 g/mol일 수 있고, 중량평균 분자량( $M_w$ )가 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있으며, 이 범위 내에서 구름 저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 있다. 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(PDI;  $M_w/M_n$ )가 1.7 미만, 1.0 이상 내지 1.7 미만, 또는 1.1 이상 내지 1.7 미만일 수 있고, 이 범위 내에서 인장특성 및 점탄성 특성이 우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다. 이와 동시에, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖는

것으로, 이는 연속식 중합에 의해 중합된 중합체에서 나타나는 분자량 분포로써, 변성 공액디엔계 중합체가 균일할 특성을 갖는 것을 의미할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 연속식 중합에 의해 제조되어, 유니모달 형태의 분자량 분포 곡선을 가지면서도, 분자량 분포가 1.7 미만인 것일 수 있다.

- [36] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 Si 함량이 중량을 기준으로, 100 ppm 이상, 100 ppm 내지 10,000 ppm, 또는 100 ppm 내지 5,000 ppm일 수 있고, 이 범위 내에서 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장 특성 및 점탄성 특성 등의 기계적 물성이 뛰어난 효과가 있다. 상기 Si 함량은 상기 변성 공액디엔계 중합체 내에 존재하는 Si 원자의 함량을 의미할 수 있다. 한편, 상기 Si 원자는 변성제 유래 작용기로부터 유래된 것일 수 있다.
- [37] 상기 Si 함량은 일례로 ICP 분석 방법을 통해 측정된 것일 수 있고, 상기 ICP 분석 방법은 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES; Optima 7300DV)를 이용하여 산분해 전처리 방법에 의해 측정할 수 있다. 상기 유도 결합 플라즈마 발광 분석기를 이용하는 경우, 시료 약 0.7 g을 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고, 진한 황산(98 중량%, Electronic grade) 약 1 mL를 넣어, 300°C에서 3시간 동안 가열하고, 시료를 전기로(Thermo Scientific, Lindberg Blue M)에서, 하기 스텝(step) 1 내지 3의 프로그램으로 회화를 진행한 후,
- [38] 1) step 1: initial temp 0°C, rate (temp/hr) 180 °C/hr, temp(holdtime) 180°C (1hr)
- [39] 2) step 2: initial temp 180°C, rate (temp/hr) 85 °C/hr, temp(holdtime) 370°C (2hr)
- [40] 3) step 3: initial temp 370°C, rate (temp/hr) 47 °C/hr, temp(holdtime) 510°C (3hr).
- [41] 잔류물에 진한 질산(48 중량%) 1 mL, 진한 불산(50 중량%) 20  $\mu$ l를 가하고, 백금 도가니를 밀봉하여 30분 이상 흔들어(shaking)준 후, 시료에 붕산(boric acid) 1 mL를 넣고 0°C에서 2시간 이상 보관한 후, 초순수(ultrapure water) 30 mL에 희석하여, 회화를 진행하여 측정할 수 있다.
- [42] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산 분자량에 있어서 분자량 100,000 g/mol 이상의 중합체 성분이 유니모달이고, 분자량 분포(PDI; MWD)가 2.0 이하이고, 수평균 분자량(Mn)이 250,000 g/mol 내지 700,000 g/mol이고, 부타디엔 단위의 비닐 함유량이 20 몰% 내지 80 몰% 이하이고, Si 함량이 중량을 기준으로 100 ppm 이상이고, 관능기를 갖는 중합체 성분의 함유량이 50 중량% 이상이며, 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 0 중량% 초과 내지 15 중량% 미만으로 포함하는 것일 수 있다.
- [43] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무니 점도(Mooney viscosity)가 100°C에서, 30 이상, 40 내지 150, 또는 40 내지 140일 수 있고, 이 범위 내에서 가공성 및 생산성이 우수한 효과가 있다.
- [44] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 10 중량% 내지 60 중량%일 수 있다. 여기에서, 상기 비닐 함량은

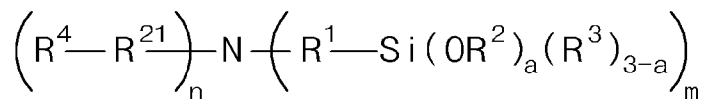
비닐기를 갖는 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 공액디엔계 공중합체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 의미할 수 있다.

[45] 본 발명에 따른 상기 변성제는 공액디엔계 중합체의 말단을 변성시키기 위한 변성제일 수 있고, 구체적인 예로 알콕시 실란계 변성제일 수 있으며, 보다 구체적인 예로 질소 원자를 함유하는 알콕시 실란계 변성제일 수 있다. 상기 알콕시 실란계 변성제를 이용하는 경우, 활성 중합체의 일측 말단에 위치한 음이온 활성 부위와, 알콕시 실란계 변성제의 알콕시기 간의 치환 반응을 통해, 활성 중합체의 일측 말단이 실릴기와 결합한 형태로 변성이 실시될 수 있고, 이에 따라 변성 공액디엔계 중합체의 일측 말단에 존재하는 상기 변성제 유래 작용기로부터 무기 충전제 등과의 친화성이 향상되어 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 기계적 물성이 향상되는 효과가 있다. 아울러, 상기 알콕시 실란계 변성제가 질소 원자를 함유하는 경우에는, 상기 실릴기로부터 유래되는 효과 이외에도, 질소 원자로부터 유래되는 부가적인 물성 상승 효과를 기대할 수 있다.

[46] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[47] [화학식 1]

[48]



[49] 상기 화학식 1에서, R<sup>1</sup>은 단일 결합, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R<sup>4</sup>는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 2가, 3가 또는 4가의 알킬실릴기, 또는 탄소수 2 내지 10의 헤테로 고리기일 수 있고, R<sup>21</sup>은 단일 결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 -[R<sup>42</sup>O]<sub>j</sub>-일 수 있으며, R<sup>42</sup>는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, a 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수일 수 있으며, n은 0, 1, 또는 2의 정수일 수 있고, j는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[50] 구체적인 예로, 상기 화학식 1에서, R<sup>1</sup>은 단일 결합, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있고, R<sup>4</sup>는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환된 4가의 알킬실릴기, 또는 탄소수 2 내지 5의 헤테로 고리기일 수 있으며, R<sup>21</sup>은 단일 결합, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 또는 -[R<sup>42</sup>O]<sub>j</sub>-일 수 있으며, R<sup>42</sup>는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, a는 2 또는 3의 정수일 수 있고, m은 1 내지 3에서 선택된 정수일 수 있으며, n은 0, 1, 또는 2의 정수일 수 있으며, 이 때, m+n=3일 수 있고, j는 1 내지 10에서 선택된 정수일 수 있다.

- [51] 상기 화학식 1에서, R<sup>4</sup>가 헤테로 고리기인 경우, 상기 헤테로 고리기는 3치환 알콕시 실릴기로 치환 또는 비치환된 것일 수 있고, 상기 헤테로 고리기가 3치환 알콕시 실릴기로 치환된 경우, 상기 3치환 알콕시 실릴기는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기에 의해 상기 헤테로 고리기에 연결되어 치환된 것일 수 있으며, 상기 3치환 알콕시 실릴기는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기로 치환된 알콕시 실릴기를 의미할 수 있다. 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은
- N,N-비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine),
- N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine),
- N,N-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)-methyl-1-amine),
- N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-methyl-1-amine),
- N,N-디에틸-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amine),
- N,N-디에틸-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine), 트리(트리메톡시실릴)아민(tri(trimethoxysilyl)amine),
- 트리(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민(tri-(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine),
- N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-1,1,1-트리메틸실란아민(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-1,1,1-trimethylsilanamine),
- N,N-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-(트리에톡시실릴)메탄-1-아민(N,N-bis(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-(triethoxysilyl)methan-1-amine),
- N-(3-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)프로필)-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(N-(3-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)propyl)-3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine),
- 3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-N-(3-(1-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1H-1,2,4-트리아졸-3-일)프로필)프로판-1-아민(3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)propyl)propan-1-amine),
- N,N-비스(2-(2-메톡시에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine),
- N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-아민(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-amine),
- N-(2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-일)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-아민(N-(2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-yl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-amine) 및
- N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라

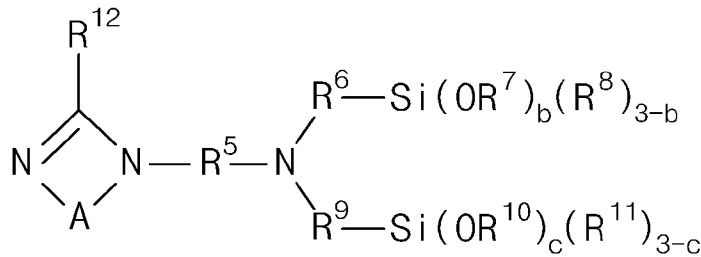
옥사헥사데칸-1-아민(N-(3,6,9,12-tetraoxahexadecyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-3,6,9,12-tetraoxahexadecan-1-amine)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[52]

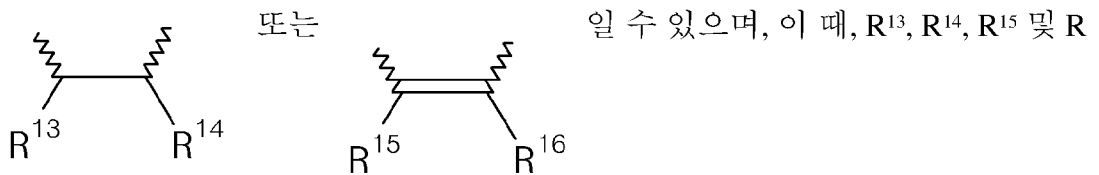
[53] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[54] [화학식 2]

[55]



[56] 상기 화학식 2에서, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R<sup>12</sup>는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, b 및 c는 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, b+c≥1일 수 있으며, A는



R<sup>16</sup>은 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

[57]

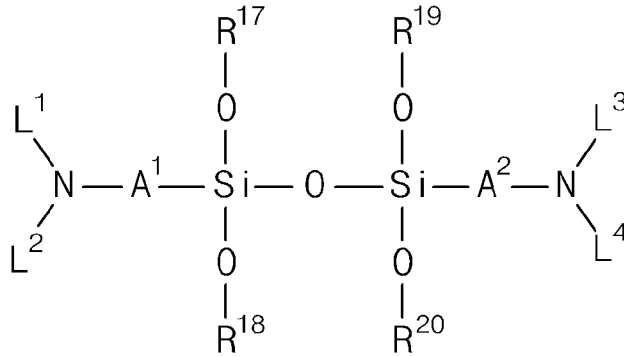
구체적인 예로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 변성제로 N-(3-1H-이미다졸-1-일)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민)(N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-3-(triethoxysilyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine) 및 3-(4,5-디하이드로-1H-이미다졸-1-일)-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3-(4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)-N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[58]

[59] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[60] [화학식 3]

[61]



[62] 상기 화학식 3에서, A<sup>1</sup> 및 A<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 산소원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기일 수 있고, R<sup>17</sup> 내지 R<sup>20</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기일 수 있으며, L<sup>1</sup> 내지 L<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 2가, 3가 또는 4가의 알킬실릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이거나, L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>와, L<sup>3</sup> 및 L<sup>4</sup>는 서로 연결되어 탄소수 1 내지 5의 고리를 형성할 수 있고, L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>와, L<sup>3</sup> 및 L<sup>4</sup>가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, 형성된 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 1개 내지 3개 포함할 수 있다.

[63] 구체적인 예로, 상기 화학식 3에서, A<sup>1</sup> 및 A<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R<sup>17</sup> 내지 R<sup>20</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, L<sup>1</sup> 내지 L<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환된 4가의 알킬실릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>와, L<sup>3</sup> 및 L<sup>4</sup>는 서로 연결되어 탄소수 1 내지 3의 고리를 형성할 수 있고, L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>와, L<sup>3</sup> 및 L<sup>4</sup>가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, 형성된 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 1개 내지 3개 포함할 수 있다.

[64] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(

3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민)(  
 3,3'-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민  
 )(3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylpropan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민)(3,3'-(  
 1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylmethan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민)(3,3'-(  
 1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylmethan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민)(3,3'  
 '-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylmethan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민)(3,3'-(  
 1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylmethan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민)(3,3'  
 '-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylmethan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민)(3,3'  
 '-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylmethan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민)(  
 3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylmethan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민)(3,3'-(  
 1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylmethan-1-amine),  
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민)(3,3'  
 '-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylmethan-1-amine),  
 N,N'-((1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-  
 트리메틸-N-(트리메틸실릴)실란아민(N,N'-((1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)  
 )bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)silanamine),  
 N,N'-((1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-  
 트리메틸-N-(트리메틸실릴)실란아민(N,N'-((1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)  
 )bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)silanamine),  
 N,N'-((1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,  
 1-트리메틸-N-(트리메틸실릴)실란아민(N,N'-((1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)  
 )bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)silanamine),  
 N,N'-((1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-  
 트리메틸-N-페닐실란아민(N,N'-((1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(propa  
 n-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-phenylsilanamine),  
 N,N'-((1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-  
 트리메틸-N-페닐실란아민(N,N'-((1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(propan-  
 3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-phenylsilanamine),

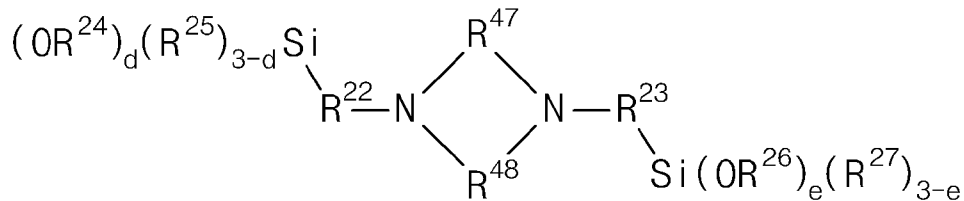
N,N'-((1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-트리메틸-N-페닐실란아민(N,N'-((1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(prop an-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-phenylsilanamine),  
 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)1,1,3,3-테트라메톡시디실록산(1,3-bis(3-(1 H-imidazol-1-yl)propyl)-1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane),  
 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)1,1,3,3-테트라에톡시디실록산(1,3-bis(3-(1 H-imidazol-1-yl)propyl)-1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane), 및  
 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산(1,3-bis(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[65]

[66] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[67] [화학식 4]

[68]



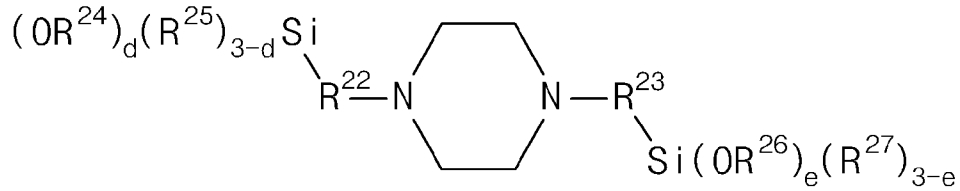
[69] 상기 화학식 4에서, R<sup>22</sup> 및 R<sup>23</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 -R<sup>28</sup>[OR<sup>29</sup>]<sub>f</sub>이고, R<sup>24</sup> 내지 R<sup>27</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있고, R<sup>28</sup> 및 R<sup>29</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기일 수 있고, R<sup>47</sup> 및 R<sup>48</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 탄화수소기일 수 있으며, d 및 e는 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, d+e는 1 이상의 정수이고, f는 1 내지 30의 정수일 수 있다.

[70] 구체적으로, 상기 화학식 4에서, R<sup>22</sup> 및 R<sup>23</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 -R<sup>28</sup>[OR<sup>29</sup>]<sub>f</sub>일 수 있고, R<sup>24</sup> 내지 R<sup>27</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R<sup>28</sup> 및 R<sup>29</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, d 및 e는 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, d+e는 1 이상의 정수일 수 있으며, f는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[71] 보다 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4a, 화학식 4b 또는 화학식 4c로 표시되는 화합물일 수 있다.

[72] [화학식 4a]

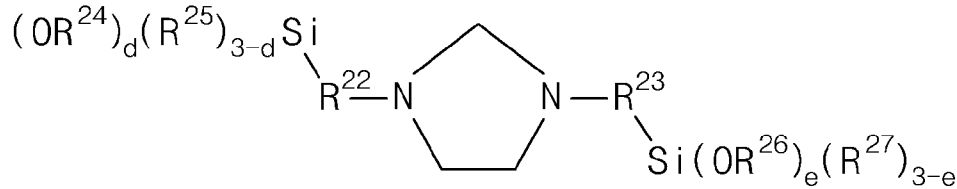
[73]



[74]

[화학식 4b]

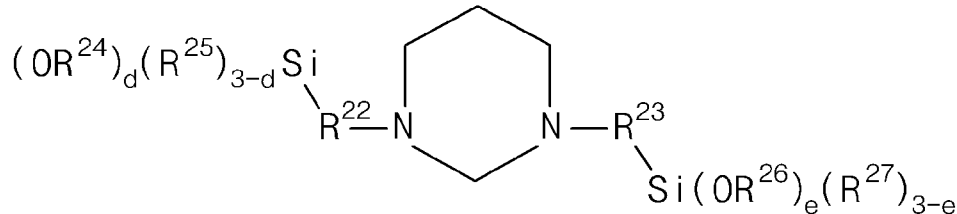
[75]



[76]

[화학식 4c]

[77]



[78]

상기 화학식 4a, 화학식 4b 및 화학식 4c에서 R<sup>22</sup> 내지 R<sup>27</sup>, d 및 e는 전술한 바와 같다.

[79]

보다 구체적인 예로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은

1,4-비스(3-(3-(트리에톡시실릴)프로폭시)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(3-(triethoxy silyl)propoxy)propyl)piperazine),

1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine),

1,4-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)piperazine),

1,4-비스(3-(디메톡시메틸실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(dimethoxymethylsilyl)propyl)piperazine),

1-(3-(에톡시디메틸실릴)프로필)-4-(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1-(3-(ethoxydimethylsilyl)propyl)-4-(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine),

1-(3-(에톡시디메틸)프로필)-4-(3-(트리에톡시실릴)메틸)피페라진(1-(3-(ethoxydimethyl)propyl)-4-(3-(triethoxysilyl)methyl)piperazine),

1-(3-(에톡시디메틸)메틸)-4-(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1-(3-(ethoxydimethyl)methyl)-4-(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine),

1,3-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)이미다졸리딘(1,3-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)imidazolidine)

imidazolidine),

1,3-비스(3-(디메톡시에틸실릴)프로필)이미다졸리딘(1,3-bis(3-(dimethoxyethylsilyl)propyl)imidazolidine),

1,3-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)헥사히드로피리미딘(1,3-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)hexahydropyrimidine),

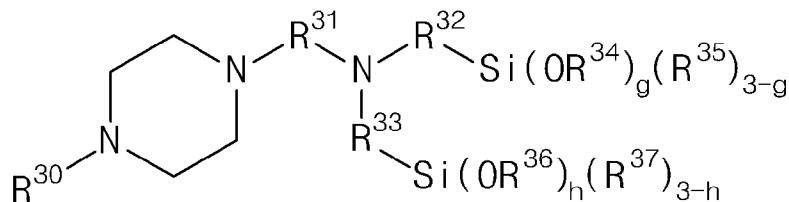
1,3-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)헥사히드로피리미딘(1,3-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)hexahydropyrimidine) 및

1,3-비스(3-(트리부톡시실릴)프로필)-1,2,3,4-테트라히드로피리미딘(1,3-bis(3-(tributoxysilyl)propyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[80] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[81] [화학식 5]

[82]

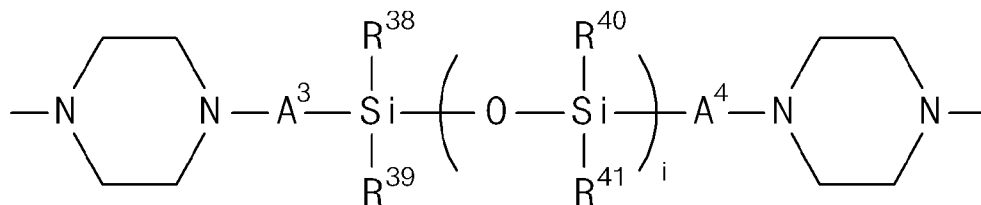


[83] 상기 화학식 5에서, R<sup>30</sup>은 탄소수 1 내지 30의 1가 탄화수소기일 수 있고, R<sup>31</sup> 내지 R<sup>33</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, R<sup>34</sup> 내지 R<sup>37</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, g 및 h는 각각 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, g+h는 1 이상의 정수일 수 있다.

[84] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[85] [화학식 6]

[86]



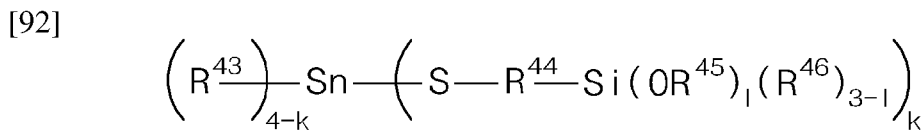
[87]

[88] 상기 화학식 6에서, A<sup>3</sup> 및 A<sup>4</sup>는 각각 독립적으로 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R<sup>38</sup> 내지 R<sup>41</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있으며, i는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[89] 또 다른 예로, 상기 변성제는 3,4-비스(2-메톡시테톡시)-N-(4-(트리에톡시실릴)부틸)아닐린(3,4-bis(2-methoxyethoxy)-N-(4-(trimethylsilyl)butyl)aniline), N,N-디에틸-3-(7-메틸-3,6,8,11-테트라옥사-7-실라트리데칸-7-일)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(7-methyl-3,6,8,11-tetraoxa-7-silatrıdecan-7-yl)propan-1-amine), 2,4-비스(2-메톡시테톡시)-6-((트리메틸실릴)메틸)-1,3,5-트리아진(2,4-bis(2-methoxyethoxy)-6-((trimethylsilyl)methyl)-1,3,5-triazine) 및 3,14-디메톡시-3,8,8,13-테트라메틸-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,8,13-트라실라펜타데칸(3,13-dimethoxy-3,8,8,13-tetramethyl-2,14-dioxa-7,9-dithia-3,8,13-trisilapentadecane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[90] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[91] [화학식 7]



[93] 상기 화학식 7에서, R<sup>43</sup>, R<sup>45</sup> 및 R<sup>46</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, R<sup>44</sup>는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, k는 1 내지 4에서 선택된 정수일 수 있다.

[94] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은 8,8-디부틸-3,13-디메톡시-3,13-디메틸-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜타데칸(8,8-dibutyl-3,13-dimethoxy-3,13-dimethyl-2,14-dioxa-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane), 8,8-디메틸-3,13-디메톡시-3,13-디메틸-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜타데칸(8,8-dimethyl-3,13-dimethoxy-3,13-dimethyl-2,14-dioxa-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane), 8,8-디부틸-3,3,13,13-테트라메톡시-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜타데칸(8,8-dibutyl-3,3,13,13-tetramethoxy-2,14-dioxa-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane) 및 8-부틸-3,3,13,13-테트라메톡시-8-((3-(트리메톡시실릴)프로필)티오)-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜타데칸(8-butyl-3,3,13,13-tetramethoxy-8-((3-(trimethoxysilyl)propyl)thio)-2,14-dioxa-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[95]

[96] 본 발명에서 용어 '1가 탄화수소기'는 1가의 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 시클로알킬기, 불포화 결합을 1 이상 포함하는 시클로알킬기 및 아릴기 등의 탄소와 수소가 결합된 1가의 원자단을 의미할 수 있고, 1가 탄화수소로 표시되는

치환기의 최소 탄소 원자수는 각 치환기의 종류에 따라 결정될 수 있다.

[97] 본 발명에서 용어 '2가 탄화수소기'는 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 알카이닐렌기, 시클로알킬렌기, 불포화 결합을 1 이상 포함하는 시클로알킬렌기 및 아릴렌기 등의 탄소와 수소가 결합된 2가의 원자단을 의미할 수 있고, 2가 탄화수소로 표시되는 치환기의 최소 탄소 원자수는 각 치환기의 종류에 따라 결정될 수 있다.

[98] 본 발명에서 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기 및 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터셔리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기를 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[99] 본 발명에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.

[100] 본 발명에서 용어 '알케닐기(alkenyl group)'는 이중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 알킬기를 의미할 수 있다.

[101] 본 발명에서 용어 '알카이닐기(alkynyl group)'는 삼중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 알킬기를 의미할 수 있다.

[102] 본 발명에서 용어 '시클로알킬기(cycloalkyl group)'는 환형의 포화 탄화수소, 또는 불포화 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 환형의 불포화 탄화수소를 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[103] 본 발명에서 용어 '아릴기(aryl group)'는 환형의 방향족 탄화수소를 의미할 수 있고, 또한 1개의 환이 형성된 단환 방향족 탄화수소(monocyclic aromatic hydrocarbon), 또는 2개 이상의 환이 결합된 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon)을 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[104]

[105] 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위해, 변성 공액디엔계 중합체 제조방법을 제공한다. 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 유기 금속 화합물의 존재 하에, 공액디엔계 단량체, 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐 단량체를 중합 또는 공중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체와 변성제를 반응 또는 커플링시키는 단계(S2)를 포함하고, 상기 (S1) 단계는 2기 이상의 중합 반응기에서 연속적으로 실시되며, 상기 제1 반응기에서의 중합 전환율은 50% 이하인 것일 수 있다.

[106] 상기 탄화수소 용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 사이클로 헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[107] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol, 0.05 mmol 내지 5 mmol, 0.1 mmol 내지 2 mmol, 0.1 mmol 내지 1 mmol, 또는 0.15 내지 0.8 mmol로 사용할 수 있다. 상기

유기 금속 화합물은 일례로 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튬, 4-사이클로펜틸리튬, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[108]

[109]

상기 (S1) 단계의 중합은 일례로 음이온 중합일 수 있고, 구체적인 예로 음이온에 의한 성장 중합 반응에 의해 중합 말단에 음이온 활성 부위를 갖는 리빙 음이온 중합일 수 있다. 또한, 상기 (S1) 단계의 중합은 승온 중합, 등온 중합 또는 정온 중합(단열 중합)일 수 있고, 상기 정온 중합은 유기 금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 의미할 수 있고, 상기 승온 중합은 상기 유기 금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하여 온도를 증가시키는 중합방법을 의미할 수 있으며, 상기 등온 중합은 상기 유기 금속 화합물을 투입한 이후 열을 가하여 열을 증가시키거나 열을 뺏어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 의미할 수 있다.

[110]

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계의 중합은 상기 공액디엔계 단량체 이외에 탄소수 1 내지 10의 디엔계 단량체를 더 포함하여 실시될 수 있고, 이 경우 장시간 운전 시 반응기 벽면에 겔이 형성되는 것을 방지하는 효과가 있다. 상기 디엔계 단량체는 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다.

[111]

상기 (S1) 단계의 중합은 일례로 80°C 이하, -20°C 내지 80°C, 0°C 내지 80°C, 0°C 내지 70°C, 또는 10°C 내지 70°C의 온도범위에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 중합체의 분자량 분포를 좁게 조절하여, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.

[112]

상기 (S1) 단계에 의해 제조된 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.

[113]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계의 중합에 의해 제조되는 활성 중합체는 랜덤 공중합체일 수 있고, 이 경우 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복 단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.

[114]

[115]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 2기 이상의 중합 반응기 및 변성 반응기를 포함하는 복수의 반응기에서 연속식 중합방법에 의해 실시될 수 있다. 구체적인 예로, 상기 (S1) 단계는 2기 이상의 중합 반응기에서 연속적으로 실시될 수 있고, 상기 중합 반응기의 수는 반응 조건 및 환경에 따라 탄력적으로 결정될 수 있다. 상기 연속식 중합방법은

반응기에 반응물을 연속적으로 공급하고, 생성된 반응 생성물을 연속적으로 배출하는 반응 공정을 의미할 수 있다. 상기 연속식 중합방법에 의하는 경우, 생산성 및 가공성이 우수하고, 제조되는 중합체의 균일성이 뛰어난 효과가 있다.

[116] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 중합 반응기에서 연속적으로 활성 중합체 제조 시, 제1 반응기에서의 중합 전환율은 50% 이하, 10% 내지 50%, 또는 20% 내지 50%일 수 있고, 이 범위 내에서 중합 반응이 개시된 후, 중합체가 형성되면서 발생하는 부반응을 억제하여 중합시 선형(linear) 구조의 중합체를 유도할 수 있으며, 이에 따라 중합체의 분자량 분포를 좁게 조절하는 것이 가능하여, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.

[117] 이때, 상기 중합 전환율은 반응 온도, 반응기 체류시간 등에 따라 조절될 수 있다.

[118] 상기 중합 전환율은 일례로 중합체의 중합 시, 중합체를 포함하는 중합체 용액 상의 고체 농도를 측정하여 결정될 수 있고, 구체적인 예로, 상기 중합체 용액을 확보하기 위해 각 중합 반응기의 출구에 실린더형 용기를 장착하여 일정량의 중합체 용액을 실린더형 용기에 채우고, 상기 실린더형 용기를 반응기로부터 분리하여 중합체 용액이 충전되어 있는 실린더의 무게(A)를 측정한 후, 실린더형 용기에 충전되어 있는 중합체 용액을 알루미늄 용기, 일례로 알루미늄 디쉬에 옮기고 중합체 용액이 제거된 실린더형 용기의 무게(B)를 측정하고, 중합체 용액이 담긴 알루미늄 용기를 140°C의 오븐에서 30분간 건조시키고, 건조된 중합체의 무게(C)를 측정한 뒤, 하기 수학적 식 1에 따라 계산한 것일 수 있다.

[119] [수학적 식 1]

[120] 
$$\text{중합 전환율(\%)} = \frac{\text{무게(C)}}{[(\text{무게(A)} - \text{무게(B)}) \times \text{각 반응기의 총 고형분 함량(중량\%, TSC)}]}$$

[121] 한편, 상기 제1 반응기에서 중합된 중합물은 변성 반응기 전의 중합 반응기까지 순차적으로 이송되어 최종적으로 중합 전환율이 95% 이상이 될 때까지 중합이 진행될 수 있고, 제1 반응기에서 중합된 이후, 제2 반응기, 또는 제2 반응기 내지 변성 반응기 전의 중합 반응기까지 각 반응기별 중합 전환율은 분자량 분포의 조절을 위해 각 반응기 별로 적절히 조절하여 실시될 수 있다.

[122] 본 발명에서 용어 '중합물'은 (S1) 단계 또는 (S2) 단계가 완료되어, 활성 중합체, 또는 변성 공액디엔계 중합체를 수득하기에 앞서, (S1) 단계 실시 중, 각 반응기 내에서 중합이 실시되고 있는 중합체 형태의 중간체를 의미할 수 있고, 반응기 내에서 중합이 실시되고 있는 중합 전환율 99% 미만의 중합체를 의미할 수 있다.

[123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체의 분자량 분포(PDI, polydispersed index; MWD, molecular weight distribution; Mw/Mn)는 1.5 미만, 1.0 이상 내지 1.5 미만, 또는 1.1 이상 내지 1.5 미만일 수 있고, 이 범위 내에서 변성제와의 변성 반응 또는 커플링을 통해 제조되는 변성 공액디엔계 중합체의 분자량 분포가 좁아, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.

[124]

- [125] 한편, 상기 (S1) 단계의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시될 수 있고, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.001g 내지 50g, 0.001g 내지 10g, 또는 0.005g 내지 0.1g의 비율로 첨가할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 극성첨가제는 유기 금속 화합물 총 1 mmol을 기준으로 0.001g 내지 10g, 0.005g 내지 5g, 또는 0.005g 내지 4g의 비율로 첨가할 수 있다.
- [126] 상기 극성 첨가제는 일례로 테트라하이드로퓨란, 2,2-디(2-(테트라하이드로퓨릴)프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 및 2-에틸테트라하이드로퓨릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 또는 2-에틸테트라하이드로퓨릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether)일 수 있으며, 상기 극성 첨가제를 포함하는 경우 공액디엔계 단량체, 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도하는 효과가 있다.
- [127]
- [128] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S2) 단계의 반응 또는 커플링은 변성 반응기에서 실시될 수 있고, 이 때, 상기 변성제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol의 양으로 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 (S1) 단계의 유기 금속 화합물 1몰을 기준으로, 1:0.1 내지 10, 1:0.1 내지 5, 또는 1:0.1 내지 1:3의 몰비로 사용할 수 있다.
- [129] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성제는 변성 반응기에 투입될 수 있고, 상기 (S2) 단계는 변성 반응기에서 실시될 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체를 (S2) 단계를 실시하기 위한 변성 반응기로 이송하기 위한 이송부에 투입될 수 있고, 상기 이송부 내에서 활성 중합체와 변성제의 혼합에 의해 반응 또는 커플링이 진행될 수 있다.
- [130]
- [131] 본 발명에 따르면 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물이 제공된다.
- [132] 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 10 중량% 이상, 10 중량% 내지 100 중량%, 또는 20 중량% 내지 90 중량%의 양으로 포함하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 인장 강도, 내마모성 등의 기계적 물성이 우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다.
- [133] 또한, 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 외에 필요에 따라 다른

고무 성분을 더 포함할 수 있고, 이 때 상기 고무 성분은 고무 조성물 총 중량에 대하여 90 중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 구체적인 예로 상기 다른 고무 성분은 상기 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 900 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[134] 상기 고무 성분은 일례로 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 구체적인 예로 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), 폴리실파이드 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, 부틸 고무, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[135] 상기 고무 조성물은 일례로 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 200 중량부, 또는 10 중량부 내지 120 중량부의 충전제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 충전제는 일례로 실리카계 충전제일 수 있고, 구체적인 예로 습식 실리카(함수규산), 건식 실리카(무수규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 또는 콜로이드 실리카 등일 수 있으며, 바람직하게는 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 그립성(wet grip)의 양립 효과가 가장 뛰어난 습식 실리카일 수 있다. 또한, 상기 고무 조성물은 필요에 따라 카본블랙계 충전제를 더 포함할 수 있다.

[136] 또 다른 예로, 상기 충전제로 실리카가 사용되는 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위한 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있고, 구체적인 예로 상기 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술퍼드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토프로필에틸트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드,

3-트리에톡시실릴프로필벤졸릴테트라술퍼드,  
 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드,  
 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드,  
 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술퍼드,  
 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,  
 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드 또는  
 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드 등일 수 있으며, 이들 중  
 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 보장성 개선  
 효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드 또는  
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술퍼드일 수 있다.

- [137] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은, 고무 성분으로서 활성  
 부위에 실리카와의 친화성이 높은 작용기가 도입된 변성 공액디엔계 중합체가  
 사용되고 있기 때문에, 실란 커플링제의 배합량은 통상의 경우보다 저감될 수  
 있고, 이에 따라, 상기 실란 커플링제는 실리카 100 중량부에 대하여 1 중량부  
 내지 20 중량부, 또는 5 중량부 내지 15 중량부로 사용될 수 있으며, 이 범위  
 내에서 커플링제로서의 효과가 충분히 발휘되면서도 고무 성분의 겔화를  
 방지하는 효과가 있다.
- [138] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 황 가교성일 수 있고, 가황제를  
 더 포함할 수 있다. 상기 가황제는 구체적으로 황 분말일 수 있고, 고무 성분 100  
 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서  
 가황 고무 조성물의 필요한 탄성률 및 강도를 확보함과 동시에 저연비성이  
 뛰어난 효과가 있다.
- [139] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기한 성분들 외에, 통상 고무  
 공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제, 공정유, 가소제,  
 산화방지제, 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white), 스테아르산,  
 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.
- [140] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토벤조티아졸),  
 DM(디벤조티아질디술퍼드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드) 등의  
 티아졸계 화합물, 혹은 DPG(디페닐구아니딘) 등의 구아니딘계 화합물이 사용될  
 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수  
 있다.
- [141] 상기 공정유는 고무 조성물 내에서 연화제로서 작용하는 것으로, 일례로  
 파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있고, 인장 강도 및 내마모성을  
 고려할 때 방향족계 공정유가, 히스테리시스 손실 및 저온 특성을 고려할 때  
 나프텐계 또는 파라핀계 공정유가 사용될 수 있다. 상기 공정유는 일례로 고무  
 성분 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하의 함량으로 포함될 수 있고, 이 범위  
 내에서 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지하는 효과가  
 있다.

- [142] 상기 산화방지제는 일례로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸, 디부틸히드록시톨루엔, 2,6-비스((도데실티오)메틸)-4-노닐페놀(2,6-bis((dodecylthio)methyl)-4-nonylphenol) 또는 2-메틸-4,6-비스((옥틸티오)메틸)페놀(2-methyl-4,6-bis((octylthio)methyl)phenol)일 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.
- [143] 상기 노화방지제는 일례로 *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 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.
- [144] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 벤버리믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있고, 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.
- [145] 이에 따라 상기 고무 조성물은 타이어 트레드, 언더 트레드, 사이드 월, 카카스코팅 고무, 벨트 코팅 고무, 비드 필러, 철퍼, 또는 비드 코팅 고무 등의 타이어의 각 부재나, 방진고무, 벨트 컨베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품의 제조에 유용할 수 있다.
- [146]
- [147] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.
- [148] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.
- [149]
- [150] **실시예**
- [151] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [152] **실시예 1**
- [153] 2기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, *n*-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 15.0 g/h, *n*-헥산 48.3 kg/h, *n*-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 36.0 g/h, 극성첨가제로 *n*-헥산에 *N,N,N',N'*-테트라메틸에틸렌디아민이 1 중량%로 용해된 용액을 31.5 g/h, 중합 개시제로 *n*-헥산에 *n*-부틸리튬이 10중량%로 용해된 *n*-부틸리튬 용액을 31.5 g/h의 속도로 주입하였다. 이때, 제1기 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 43%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

- [154] 이어서, 이 때, 제2 반응기의 온도는 70°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때 이송배관을 통해, 제2 반응기에서 blend Tank로 중합물을 이송하였다.
- [155] 상기 제2 반응기에서 blend Tank로 중합물 이송 중에, 변성제로 N-(3-1H-이미다졸-1-일)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민)(N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-3-(triethoxysilyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)이 20 중량%로 용해된 용액을 111.7 g/h의 속도로 투입하였다.
- [156] 이후, 제2 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 170 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[157]

[158] 실시예 2

- [159] 3기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 15.0 kg/h, n-헥산 48.3 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 36.0 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이 1 중량%로 용해된 용액을 31.5 g/h, 중합 개시제로 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 47.9 g/h의 속도로 주입하였다. 이 때, 제1 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 48%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.
- [160] 제2 반응기의 온도는 70°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때 이송 배관을 통해, 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하였다.
- [161] 상기 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물 이송하여, 변성제로 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine)이 20 중량%로 용해된 용액을 170.0 g/h의 속도로 제3 반응기에 투입하였다. 제3 반응기의 온도는 70°C가 되도록 유지하였다.
- [162] 이 후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 170 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[163]

[164] 실시예 3

- [165] 변성제로 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민 대신에 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine)이 20 중량%로 용해된 용액을 135.2 g/h의 속도로 제3 반응기에 연속적으로 투입한

것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[166]

[167] **실시예 4**

[168] 변성제로 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민 대신에 N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라옥사헥사데칸-1-아민(N-(3,6,9,12-tetraoxahexadecyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-3,6,9,12-tetraoxahexadecan-1-amine) 이 20 중량%로 용해된 용액을 218.7 g/h의 속도로 제3 반응기에 연속적으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[169]

[170] **실시예 5**

[171] 3기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 15.0 kg/h, n-헥산 48.3 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 36.0 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 n-헥산에 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이 1 중량%로 용해된 용액을 31.5 g/h, 중합 개시제로 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 58.5 g/h의 속도로 주입하였다. 이때, 제1 반응기의 온도는 55°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 43%가 되었을 때, 이송배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[172] 제2 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때 이송 배관을 통해, 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하였다.

[173] 상기 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물 이송하여, 변성제로 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진이 20 중량%로 용해된 용액을 104.4 g/h의 속도로 제3 반응기에 투입하였다. 제3 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였다.

[174] 이후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 170 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[175]

[176] **실시예 6**

[177] 2기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 15.0 g/h, n-헥산 48.3 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 36.0 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이 1 중량%로 용해된 용액을 98.0 g/h, 중합 개시제로 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된

n-부틸리튬 용액을 31.5 g/h의 속도로 주입하였다. 이때, 제1 반응기의 온도는 60°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 41%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[178] 이때, 제2 반응기의 온도는 70°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때 이송배관을 통해, 제2 반응기에서 blend Tank로 중합물을 이송하였다.

[179] 상기 제2 반응기에서 blend Tank로 중합물 이송 중에, 변성제로 8,8-디부틸-3,13-디메톡시-3,13-디메틸-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜탄데칸(8,8-dibutyl-3,13-dimethoxy-3,13-dimethyl-2,14-dioxa-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane)이 20 중량%로 용해된 용액을 123.8 g/h의 속도로 투입하였다.

[180] 이후, 제2 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 170 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[181]

[182] **실시예 7**

[183] 3기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 15.0 kg/h, n-헥산 48.3 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 36.0 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이 1 중량%로 용해된 용액을 102.0 g/h, 중합 개시제로 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 47.9 g/h의 속도로 주입하였다. 이 때, 제1 반응기의 온도는 60°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 45%가 되었을 때, 이송배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[184] 제2 반응기의 온도는 70°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때 이송배관을 통해, 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하였다.

[185] 상기 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물 이송하여, 변성제로 N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라옥사헥사데칸-1-아민이 20 중량%로 용해된 용액을 218.7 g/h의 속도로 제3 반응기에 투입하였다. 제3 반응기의 온도는 70°C가 되도록 유지하였다.

[186] 이후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 170 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[187]

[188] **실시예 8**

[189] 변성제로

N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라

옥사헥사데칸-1-아민 대신에

3,3'-(1,1,3,3,-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)이 20 중량%로 용해된 용액을 135.2 g/h의 속도로 제3 반응기에 연속적으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[190]

[191] **실시예 9**

[192] 3기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 15.0 kg/h, n-헥산 48.3 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 36.0 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판이 1 중량%로 용해된 용액을 51.0 g/h, 중합 개시제로 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 47.9 g/h의 속도로 주입하였다. 이때, 제1 반응기의 온도는 50°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 42% 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[193] 제2 반응기의 온도는 60°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때 이송배관을 통해, 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하였다.

[194] 상기 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물 이송하여, 변성제로 N,N-디에틸-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine)이 20 중량%로 용해된 용액을 88.2 g/h의 속도로 제3 반응기에 투입하였다. 제3 반응기의 온도는 60°C가 되도록 유지하였다.

[195] 이후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 170 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[196]

[197] **실시예 10**

[198] 변성제로 N,N-디에틸-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민 대신에 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민이 20 중량%로 용해된 용액을 120.0 g/h의 속도로 제3 반응기에 연속적으로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[199]

[200] **비교예 1**

[201] 3기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 15.0 kg/h, n-헥산 48.3 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 36.0 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민이 1 중량%로 용해된 용액을 31.5 g/h, 중합 개시제로 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된

n-부틸리튬 용액을 58.5 g/h의 속도로 주입하였다. 이 때, 제1 반응기의 온도는 55°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 46%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[202] 제2 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때 이송 배관을 통해, 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하였다.

[203] 상기 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물 이송하여, 변성제로 n-헥산에 테트라클로로실란이 20 중량%로 용해된 용액을 50.3 g/h의 속도로 연속적으로 제3 반응기에 투입하였다. 제3 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였다.

[204] 이후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 170 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[205]

[206] **비교예 2**

[207] 반응온도를 제1 반응기에서는 75°C, 제2 반응기에서는 85°C, 제3 반응기에서는 85°C로 유지하고, 중합 전환율이 70%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하고, 변성제로 n-헥산에 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진이 20 중량%로 용해된 용액을 104.4 g/h의 속도로 제3 반응기에 투입하여 중합한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[208]

[209] **비교예 3**

[210] 20 L 오토클레이브 반응기에 1,3 부타디엔 1000 g 및 노말헥산 5000 g, 극성첨가제로 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 0.3 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 50°C로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40°C에 도달했을 때, n-부틸리튬 4.4 mmol을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 25분 후 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민 4.4 mmol을 투입 후 15분간 변성 반응시켰다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제로 IR1520(BASF社)가 헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45 ml를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[211]

[212] **비교예 4**

[213] 반응온도를 제1 반응기에서 85°C, 제2 반응기에서 75°C, 제3 반응기에서 70°C로 유지하고, 중합 전환율이 68%가 되었을 때, 이송 배관을 통해 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하여 중합한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[214]

[215] **비교예 5**

[216] 변성제로 1,4'-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진 대신에 테트라클로로실란(tetrachlorosilane)이 20 중량%로 용해된 용액을 50.3 g/h의 속도로 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[217]

[218] **비교예 6**

[219] 반응온도를 제1 반응기에서 75°C, 제2 반응기에서 75°C, 제3 반응기에서 70°C로 유지하고, 중합 전환율이 68%가 되었을 때, 이송 배관을 통해 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하여 중합한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 실시하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[220]

[221] **비교예 7**

[222] 1기의 중합 반응기와 1기의 변성 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기를 이용하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[223] 구체적으로, 중합 반응기(제1 반응기)에, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 15.0 kg/h, n-헥산 48.3 kg/h, n-헥산에 1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 36.0 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판이 1 중량%로 용해된 용액을 51.0 g/h, 중합 개시제로 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 47.9 g/h의 속도로 주입하였다.

[224] 이때, 중합 반응기의 온도는 50°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 중합 반응기에서 변성 반응기(제2 반응기)로 중합물을 이송하였다.

[225] 상기 중합 반응기에서 변성 반응기로 중합물 이송 중에, 변성제로 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민이 20 중량%로 용해된 용액을 120.0 g/h의 속도로 투입하였다. 이때, 변성 반응기의 온도는 60°C가 되도록 유지하였으며, 이송배관을 통해, 제2 반응기에서 blend Tank로 중합물을 이송하였다.

[226] 이후, blend Tank로 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 170 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[227]

[228] **실험예**[229] **실험예 1**

[230] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체에

대하여 각각 공액디엔계 중합체 내의 스티렌 단위 및 비닐 함량과, 중량평균분자량( $M_w$ ,  $\times 10^3$  g/mol), 수평균분자량( $M_n$ ,  $\times 10^3$  g/mol), 분자량 분포(PDI; MWD), 무니점도(MV), 및 Si 함량을 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

[231]

[232] 1) 스티렌 단위 및 비닐 함량

[233] 상기 변성 공액디엔계 중합체 내의 스티렌 단위(SM, 중량%), 비닐 함량(Vinyl, 중량%)은 Varian VNMRS 500 MHz NMR을 이용하여 측정 및 분석하였다.

[234] NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, solvent peak는 5.97 ppm으로 계산하고, 7.2~6.9 ppm은 랜덤 스티렌, 6.9~6.2 ppm은 블록 스티렌, 5.8~5.1 ppm은 1,4-비닐, 5.1~4.5 ppm은 1,2-비닐의 피크로 하여 스티렌 단위 및 비닐 함량을 계산하였다.

[235]

[236] 2) 중량평균분자량( $M_w$ ,  $\times 10^3$  g/mol), 수평균분자량( $M_n$ ,  $\times 10^3$  g/mol) 및 분자량 분포(PDI; MWD)[237] 상기 중량평균분자량( $M_w$ ), 수평균분자량( $M_n$ )은 GPC(Gel permeation chromatograph) 분석을 통하여 측정하였으며, 분자량 분포(PDI; MWD;  $M_w/M_n$ )는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다. 구체적으로, 상기 GPC는 PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용하고, 새로 교체한 컬럼은 모두 mixed bed 타입의 컬럼을 사용하였으며, 분자량 계산시 GPC 기준물질(Standard material)은 PS(polystyrene)을 사용하여 실시하였다. GPC 측정 용매는 테트라하이드로퓨란에 2 wt%의 아민 화합물을 섞어서 제조하였다. 이때, 얻어진 분자량 분포 곡선은 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[238]

[239] 3) 무니점도

[240] 상기 무니점도(MV, (ML1+4, @100°C) MU)는 MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed  $2\pm 0.02$  rpm, Large Rotorfmf 사용하여 측정하였으며, 이때 사용된 시료는 실온( $23\pm 3^\circ\text{C}$ )에서 30분 이상 방치한 후  $27\pm 3$  g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[241]

[242] 4) Si 함량

[243] 상기 Si 함량은 ICP 분석 방법은 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES; Optima 7300DV)를 이용하여 측정되었다. 상기 유도 결합 플라즈마 발광 분석기를 이용하는 경우, 시료 약 0.7 g을 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고, 진한 황산(98 중량%, Electronic grade) 약 1 mL를 넣어, 300°C에서 3시간 동안 가열하고, 시료를 전기로(Thermo Scientific, Lindberg Blue M)에서, 하기

스텝(step) 1 내지 3의 프로그램으로 회화를 진행한 후,

[244] 1) step 1: initial temp 0°C, rate (temp/hr) 180 °C/hr, temp(holdtime) 180°C (1hr)

[245] 2) step 2: initial temp 180°C, rate (temp/hr) 85 °C/hr, temp(holdtime) 370°C (2hr)

[246] 3) step 3: initial temp 370°C, rate (temp/hr) 47 °C/hr, temp(holdtime) 510°C (3hr).

[247] 잔류물에 진한 질산(48 중량%) 1 mL, 진한 불산(50 중량%) 20  $\mu$ l를 가하고, 백금 도가니를 밀봉하여 30분 이상 흔들어(shaking)준 후, 시료에 붕산(boric acid) 1 mL를 넣고 0°C에서 2시간 이상 보관한 후, 초순수(ultrapure water) 30 mL에 희석하여, 회화를 진행하여 측정하였다.

[248] [표1]

구분		실시에					비교예			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
반응조건	반응기 개수	2	3	3	3	3	3	3	배치	3
	극성첨가제	TME DA	TME DA	TME DA	TME DA	TME DA	TME DA	TME DA	TME DA	TME DA
	변성제	A	B	C	D	F	H	F	B	C
	M:PA	1:0.05					1:0.5	1:0.0 5	1:3	1:0.0 5
	M:PI	1:1					0.1:1	1:1		
	제1 반응기 온도(°C)	65	65	65	65	55	55	75	50->7 5	85
	제1 반응기 중합 전환율(%)	43	48	48	48	43	46	70	-	68
NMR(중량%)	SM	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Vinyl	10	10	10	10	10	10	10	10	10
GPC	Mw(X10 <sup>3</sup> g/mol)	583	352	371	356	537	893	781	505	481
	Mn(X10 <sup>3</sup> g/mol)	351	230	231	230	351	350	350	351	230
	PDI	1.66	1.53	1.61	1.55	1.53	2.55	2.23	1.44	2.09
무니점도(MV)		77	44	34	39	40	43	45	44	35
Si 함량(ppm)		250	191	219	190	230	23	121	179	220

[249]

[250] [표2]

구분		실시예					비교예		
		6	7	8	9	10	5	6	7
반응조건	반응기 개수	2	3	3	3	3	3	3	2
	극성첨가제	TME DA	TME DA	TME DA	DTP	DTP	TME DA	TME DA	DTP
	변성제	E	D	C	G	B	H	C	B
	M:PA	1:0.97			1:0.55		1: 9.7	1:0.97	1:0.55
	M:PI	1:1					0.1:1	1:1	
	제1 반응기 온도(°C)	60	60	60	50	50	60	75	50
	제1 반응기 중합 전환율(%)	41	45	45	42	42	45	74	95
NMR(중량%)	SM	-	-	-	-	-	-	-	-
	Vinyl	40	40	40	40	40	40	40	40
GPC	Mw(X10 <sup>3</sup> g/mol)	585	338	374	329	345	945	490	511
	Mn(X10 <sup>3</sup> g/mol)	350	230	232	230	230	350	230	230
	PDI	1.67	1.47	1.61	1.43	1.50	2.70	2.13	2.22
무니점도(MV)		40	33	35	34	31	42	44	37
Si 함량(ppm)		240	201	220	161	209	40	154	190

[251]

[252] 상기 표 1 및 표 2에서, 극성첨가제 및 변성제의 구체적인 물질 및 사용 비율은 하기와 같다.

[253] \* M:PA=변성제와 극성첨가제의 몰비

[254] \* M:PI=변성제와 중합 개시제(act. Li)의 몰비

[255] \* DTP: 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판

[256] \* TMEDA: N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민

[257] \* 변성제 A:

N-(3-1H-이미다졸-1-일)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민)

[258] \* 변성제 B: N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민

[259] \* 변성제 C:

3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)

[260] \* 변성제 D:

N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라옥사헥사데칸-1-아민

[261] \* 변성제 E:

8,8-디부틸-3,13-디메톡시-3,13-디메틸-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜탄데칸

[262] \* 변성제 F: 1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진

[263] \* 변성제 G: N,N-디에틸-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민

[264] \* 변성제 H: 테트라클로로실란

[265]

[266] 상기 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 10의 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 가지면서(도 1 및 도 2 참고) 모두 PDI(분자량 분포)가 1.7 미만이고, Si 함량이 100 ppm 이상인 것을 확인하였습니다. 반면에, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 4 내지 비교예 7의 변성 공액디엔계 중합체는 모두 PDI가 1.7을 초과하였으며, 비교예 3의 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 트리모달(trimodal) 형태를 나타내었습니다(도 3 참고).

[267]

[268] **실험예 2**

[269] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 공중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장특성, 점탄성 특성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 4 및 표 5에 나타내었다.

[270] 1) 고무 시편의 제조

[271] 실시예 및 비교예의 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체를 원료 고무로 하여 하기 표 3에 나타낸 배합 조건으로 배합하였다. 표 3 내의 원료는 고무 100 중량부 기준에 대한 각 중량부이다.

[272] [표3]

구분	원료	함량(중량부)
제1단 혼련	고무	100
	실리카	70
	커플링제(X50S)	11.2
	공정유	37.5
	아연화제	3.0
	스테아르산	2.0
	산화 방지제	2.0
	노화 방지제	2.0
	왁스	1.0
제2단 혼련	황	1.5
	고무촉진제	1.75
	가황촉진제	2

[273]

[274] 구체적으로 상기 고무시편은 제1단 혼련 및 제2단 혼련을 통해 혼련된다. 제1단 혼련에서는 온도제어장치를 부착한 반바리 믹서를 사용하여 원료 고무, 실리카(충진제), 유기실란 커플링제, 공정유, 아연화제, 스테아르산, 산화 방지제, 노화 방지제 및 왁스를 혼련하였다. 이때, 혼련기의 초기 온도를 70°C로 제어하고, 배합 완료 후 145°C 내지 155°C의 배출온도에서 1차 배합물을 얻었다. 제2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉각한 후, 혼련기에 1차 배합물, 황, 고무촉진제 및 가황촉진제를 가하고, 100°C 이하의 온도에서 믹싱하여 2차 배합물을 얻었다. 이후, 160°C에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 고무시편을 제조하였다.

[275]

[276] 2) 인장특성

[277] 인장특성은 ASTM 412의 인장시험법에 준하여 각 시험편을 제조하고 상기 시험편의 절단시의 인장강도 및 300% 신장시의 인장응력(300% 모듈러스)를 측정하였다. 구체적으로, 인장특성은 Universal Test Machin 4204(Instron 社) 인장시험기를 이용하여 실온에서 50 cm/min의 속도로 측정하였다.

[278]

[279] 3) 점탄성 특성

[280] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(GABO 社)를 이용하여 Film Tension 모드로 주파수 10 Hz, 각 측정온도(-60°C~60°C)에서 동적 변형에 대한 점탄성 거동을

측정하여  $\tan \delta$  값을 확인하였다. 결과값에서 저온 0°C  $\tan \delta$ 의 지수값이 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C  $\tan \delta$ 의 지수값이 높을수록 히스테리시스 손실이 적고, 저주행저항성(연비성)이 우수함을 나타낸다. 이때, 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 2 내지 비교예 4의 결과값은 비교예 1의 결과값을 100으로하여 지수화하여 나타내었고, 실시예 6 내지 실시예 10, 비교예 6 및 비교예 7의 각 결과값은 비교예 5의 결과값을 100으로하여 지수화하여 나타내었다.

[281]

[282] 4) 가공성 특성

[283] 상기 1) 고무 시편 제조 시 얻어진 2차 배합물의 무늬 점도(MV, (ML1+4, @100°C) MU)를 측정하여 각 중합체의 가공성 특성을 비교분석하였으며, 이때 무늬점도 측정값이 낮은 것일수록 가공성 특성이 우수함을 나타낸다.

[284] 구체적으로, MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여, 각 2차 배합물은 실온(23±3°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[285] [표4]

구분		실시예					비교예			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
가공성 특성		74	62	63	66	71	73	73	85	69
인장특 성	인장강도( kgf/cm <sup>2</sup> , index)	208	202	206	205	200	188	190	201	197
	300% 모듈러스( kgf/cm <sup>2</sup> , index)	65	59	62	62	57	35	50	60	54
점탄성 특성	$\tan \delta$ (at 0°C, Index)	104	103	105	105	103	100	101	103	101
	$\tan \delta$ (at 60°C, Index)	128	124	131	130	123	100	111	112	110

[286]

[287] [표5]

구분		실시예					비교예		
		6	7	8	9	10	5	6	7
가공성 특성		66	59	62	63	60	74	72	68
인장특 성	인장강도(k gf/cm <sup>2</sup> )	201	208	209	206	205	189	204	200
	300% 모듈러스(k gf/cm <sup>2</sup> )	57	63	64	59	60	37	60	57
점탄성 특성	tan δ(at 0°C, Index)	101	105	105	103	104	100	105	104
	tan δ(at 60°C, Index)	120	124	125	122	121	100	110	107

[288]

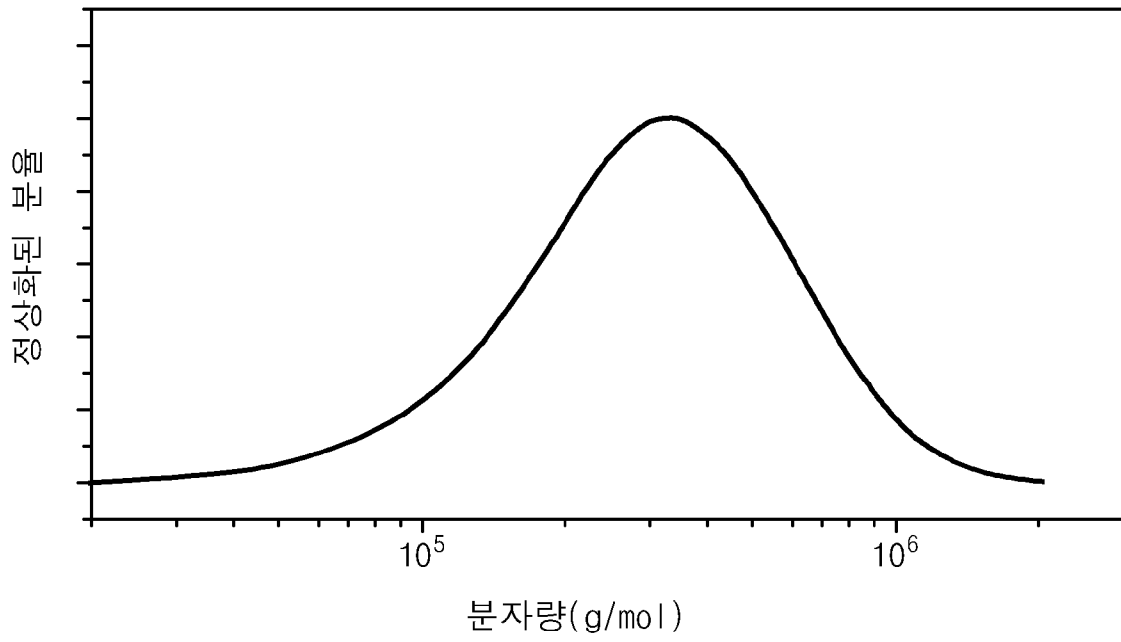
[289] 상기 표 4 및 표 5에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 실시예 10이 비교예 1 내지 비교예 7 대비 인장특성, 점탄성 특성 및 가공성 특성이 개선된 것을 확인하였다.

[290] 한편, 점탄성 특성에 있어서 통상 0°C에서의 tan δ 값이 향상되면서 동시에 60°C에서의 tan δ 값이 향상되는 특성을 갖는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서, 비교예 1 내지 비교예 7 대비 0°C에서의 tan δ 값은 동등 이상의 우수한 수준을 나타내면서 60°C에서의 tan δ 값에서 현저한 개선효과를 나타내는 실시예 1 내지 실시예 10은 점탄성 특성이 매우 우수한 것을 알 수 있다.

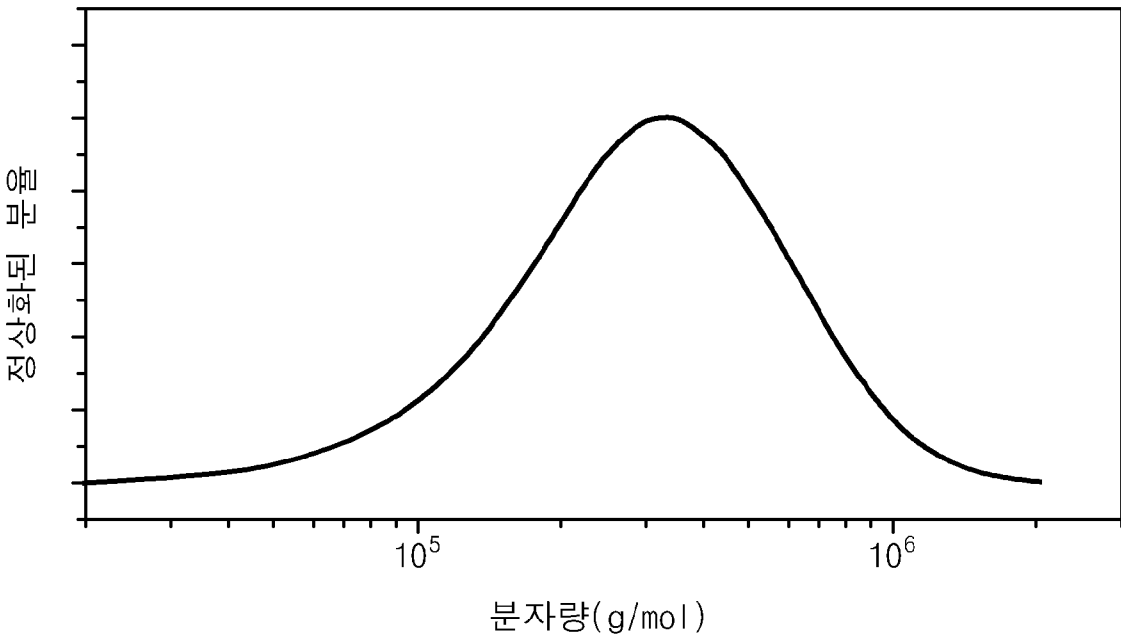
## 청구범위

- [청구항 1] 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖고, 분자량 분포(PDI; MWD)가 1.7 미만이며, Si 함량이 중량을 기준으로 100 ppm 이상인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위 및 변성제 유래 작용기를 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 변성제는 알콕시 실란계 변성제인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol이고, 중량평균 분자량(Mw)이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 분자량 분포(PDI; MWD)는 1.0 이상 1.7 미만인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100°C에서의 무니점도(Mooney viscosity)가 30 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 7] 겔 투과 크로마토그래피에 의한 표준 폴리스티렌 환산 분자량에 있어서 분자량 100,000 g/mol 이상의 중합체 성분이 유니모달이고, 분자량 분포(PDI; MWD)가 2.0 이하이고, 수평균 분자량(Mn)이 250,000 g/mol 내지 700,000 g/mol이고, 부타디엔 단위의 비닐 함유량이 20 몰% 내지 80 몰% 이하이고, Si 함량이 중량을 기준으로 100 ppm 이상이고, 관능기를 갖는 중합체 성분의 함유량이 50 중량% 이상인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 8] 제1항 또는 제7항에 따른 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는 고무 조성물.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여, 0.1 중량부 내지 200 중량부의 충전제를 포함하는 것인 고무 조성물.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 충전제는 실리카계 충전제 또는 카본블랙계 충전제인 고무 조성물.

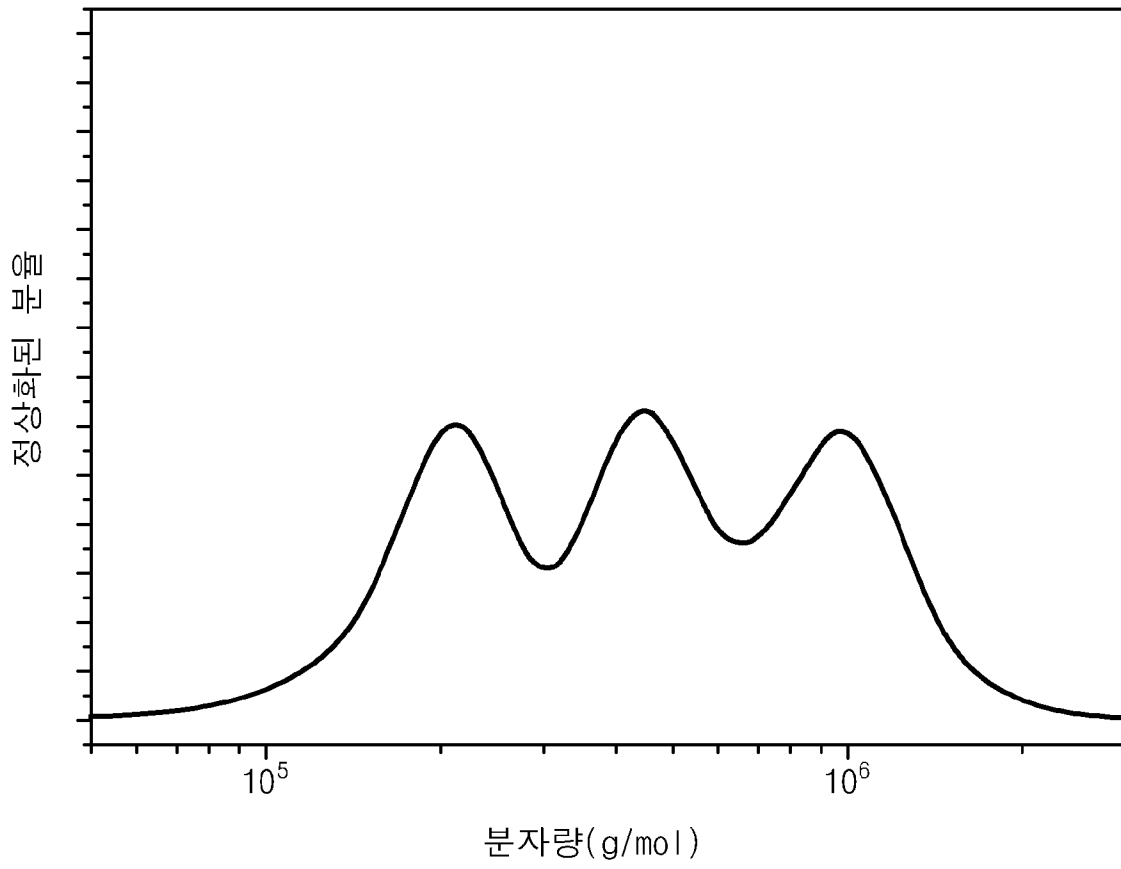
[도1]



[도2]



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/014429

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08F 36/04(2006.01)i, C08K 5/5415(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08K 3/04(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)

C08F 36/04; C08F 297/04; C08F 4/48; C08C 19/22; C08C 19/25; C08C 19/02; B60C 1/00; C08K 5/5415; C08L 9/00; C08L 15/00; C08K 3/36; C08K 3/04

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: unimodal form, molecular weight distribution, Si content, repeating unit derived from aromatic vinyl monomer, modified conjugated diene polymer, number average molecular weight, weight average molecular weight, rubber composition

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0932356 B1 (JSR CORPORATION) 16 December 2009 See paragraphs [0045], [0050], [0081]-[0082], [0091], [0095], [0158], [0207], [0363], [0367], [0383]; examples 1, 3-4; and tables 3, 5-8.	1-10
Y	KR 10-2009-0031933 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 30 March 2009 See paragraphs [0037], [0064]-[0070]; claim 5; and table 1.	1-6,8-10
Y	JP 2016-037543 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 22 March 2016 See paragraphs [0095], [0109]-[0110]; examples 1-13; and claim 4.	1-6,8-10
A	KR 10-1600722 B1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 07 March 2016 See paragraphs [0044], [0114], [0117], [0133]-[0134], [0146], [0281], [0313], [0431], [0461]-[0468]; claims 1-2, 8-14; and table 1.	1-10
A	WO 2009-060931 A1 (JSR CORPORATION) 14 May 2009 See the 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

"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

22 FEBRUARY 2018 (22.02.2018)

Date of mailing of the international search report

22 FEBRUARY 2018 (22.02.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/014429**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0932356 B1	16/12/2009	AT 427969 T	15/04/2009
		CA 2461259 A1	10/04/2003
		CA 2461259 C	04/01/2011
		CN 100347208 C	07/11/2007
		CN 1578790 A	09/02/2005
		CN 1578790 C	13/09/2006
		CN 1789293 A	21/06/2006
		EP 1457501 A1	15/09/2004
		EP 1457501 B1	08/04/2009
		ES 2336899 T3	19/04/2010
		JP 2003-171418 A	20/06/2003
		JP 2004-018795 A	22/01/2004
		JP 2004-051757 A	19/02/2004
		JP 2004-067982 A	04/03/2004
		JP 2004-067987 A	04/03/2004
		JP 4092557 B2	28/05/2008
		JP 4126533 B2	30/07/2008
		JP 4129619 B2	06/08/2008
		JP 4139949 B2	27/08/2008
		US 2004-0254301 A1	16/12/2004
US 7342070 B2	11/03/2008		
WO 03-029299 A1	10/04/2003		
KR 10-2009-0031933 A	30/03/2009	CN 101501090 A	05/08/2009
		CN 101501090 B	31/08/2011
		EP 2058345 A1	13/05/2009
		EP 2058345 B1	20/02/2013
		EP 2452962 A1	16/05/2012
		EP 2452962 B1	22/03/2017
		ES 2401803 T3	24/04/2013
		ES 2623158 T3	10/07/2017
		TW 200811207 A	01/03/2008
		TW 1343393 B	11/06/2011
		US 2010-0016508 A1	21/01/2010
		US 8138270 B2	20/03/2012
WO 2008-020476 A1	21/02/2008		
JP 2016-037543 A	22/03/2016	NONE	
KR 10-1600722 B1	07/03/2016	BR 112014003857 A2	07/03/2017
		CN 103764682 A	30/04/2014
		CN 103764682 B	20/01/2016
		EA 201490496 A1	29/08/2014
		EP 2749575 A1	02/07/2014
		EP 2749575 B1	13/05/2015
		JP 5898212 B2	06/04/2016
		SG 2014014575 A	27/06/2014
		TW 201313745 A	01/04/2013
		TW 1476208 B	11/03/2015

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2017/014429**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2014-0371383 A1	18/12/2014
		US 9315600 B2	19/04/2016
		WO 2013-031599 A1	07/03/2013
WO 2009-060931 A1	14/05/2009	NONE	

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b>		
C08F 36/04(2006.01)i, C08K 5/5415(2006.01)i, C08L 9/00(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b>		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 36/04; C08F 297/04; C08F 4/48; C08C 19/22; C08C 19/25; C08C 19/02; B60C 1/00; C08K 5/5415; C08L 9/00; C08L 15/00; C08K 3/36; C08K 3/04		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유니모달 형태, 분자량 분포, Si 함량, 방향족 비닐 단량체 유래 반복단위, 변성 공액디엔계 중합체, 수 평균분자량, 중량 평균분자량, 고무 조성물		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0932356 B1 (제이에스알 가부시끼가이샤) 2009.12.16 단락 [0045], [0050], [0081]-[0082], [0091], [0095], [0158], [0207], [0363], [0367], [0383]; 실시예 1, 3-4; 및 표 3, 5-8 참조.	1-10
Y	KR 10-2009-0031933 A (아사히 가세이 케미칼즈 가부시끼가이샤) 2009.03.30 단락 [0037], [0064]-[0070]; 청구항 5; 및 표 1 참조.	1-6, 8-10
Y	JP 2016-037543 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 2016.03.22 단락 [0095], [0109]-[0110]; 실시예 1-13; 및 청구항 4 참조.	1-6, 8-10
A	KR 10-1600722 B1 (아사히 가세이 케미칼즈 가부시끼가이샤) 2016.03.07 단락 [0044], [0114], [0117], [0133]-[0134], [0146], [0281], [0313], [0431], [0461]-[0468]; 청구항 1-2, 8-14; 및 표 1 참조.	1-10
A	WO 2009-060931 A1 (JSR CORPORATION) 2009.05.14 전체 문헌 참조.	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 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 신구성 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 2018년 02월 22일 (22.02.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 02월 22일 (22.02.2018)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0932356 B1	2009/12/16	AT 427969 T	2009/04/15
		CA 2461259 A1	2003/04/10
		CA 2461259 C	2011/01/04
		CN 100347208 C	2007/11/07
		CN 1578790 A	2005/02/09
		CN 1578790 C	2006/09/13
		CN 1789293 A	2006/06/21
		EP 1457501 A1	2004/09/15
		EP 1457501 B1	2009/04/08
		ES 2336899 T3	2010/04/19
		JP 2003-171418 A	2003/06/20
		JP 2004-018795 A	2004/01/22
		JP 2004-051757 A	2004/02/19
		JP 2004-067982 A	2004/03/04
		JP 2004-067987 A	2004/03/04
		JP 4092557 B2	2008/05/28
		JP 4126533 B2	2008/07/30
		JP 4129619 B2	2008/08/06
		JP 4139949 B2	2008/08/27
		US 2004-0254301 A1	2004/12/16
		US 7342070 B2	2008/03/11
		WO 03-029299 A1	2003/04/10
		KR 10-2009-0031933 A	2009/03/30
CN 101501090 B	2011/08/31		
EP 2058345 A1	2009/05/13		
EP 2058345 B1	2013/02/20		
EP 2452962 A1	2012/05/16		
EP 2452962 B1	2017/03/22		
ES 2401803 T3	2013/04/24		
ES 2623158 T3	2017/07/10		
TW 200811207 A	2008/03/01		
TW I343393 B	2011/06/11		
US 2010-0016508 A1	2010/01/21		
US 8138270 B2	2012/03/20		
WO 2008-020476 A1	2008/02/21		
JP 2016-037543 A	2016/03/22		
KR 10-1600722 B1	2016/03/07	BR 112014003857 A2	2017/03/07
		CN 103764682 A	2014/04/30
		CN 103764682 B	2016/01/20
		EA 201490496 A1	2014/08/29
		EP 2749575 A1	2014/07/02
		EP 2749575 B1	2015/05/13
		JP 5898212 B2	2016/04/06
		SG 2014014575 A	2014/06/27
		TW 201313745 A	2013/04/01
		TW I476208 B	2015/03/11

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

**PCT/KR2017/014429**

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2014-0371383 A1	2014/12/18
		US 9315600 B2	2016/04/19
		WO 2013-031599 A1	2013/03/07
WO 2009-060931 A1	2009/05/14	없음	