

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구

국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 5월 24일 (24.05.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/093027 A1

(51) 국제특허분류:

C08F 8/30 (2006.01)

C08F 36/14 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

C08F 236/14 (2006.01)

C08F 8/42 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/009721

(22) 국제출원일:

2017년 9월 5일 (05.09.2017)

(25) 출원언어:

한국어

공개:

(26) 공개언어:

한국어

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:

10-2016-0155265 2016년 11월 21일 (21.11.2016) KR

10-2017-0094944 2017년 7월 26일 (26.07.2017) KR

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

(72) 발명자: 문민식 (MUN, Min Sik); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김노마 (KIM, No Ma); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 채다원 (CHAI, Da Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이호영 (LEE, Ho Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

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

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

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

(54) Title: MODIFYING AGENT, METHOD FOR PREPARING SAME, AND MODIFIED CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 변성제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체

(57) Abstract: The present invention relates to a modifying agent and, more specifically, the present invention provides a modifying agent comprising a compound represented by chemical formula 1, a method for preparing the same, and a modified conjugated diene-based polymer comprising the same. In addition, the present invention provides: a modifying agent and a preparation method therefor, the modifying agent exhibiting excellent dispersion force by a hydrogen bond when mixed with an inorganic filler; and a modified conjugated diene-based polymer and a preparation method therefor, the modified conjugated diene-based polymer being obtained by modification using the modifying agent and having excellent processability, tensile strength, wear resistance, rolling resistance, and wet surface resistance.

(57) 요약서: 본 발명은 변성제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다. 또한, 본 발명은 무기 충전제와 배합 시 수소 결합으로 인해 우수한 분산력을 나타내는 변성제 및 이의 제조방법과, 이로부터 변성되어 가공성이 우수하고, 인장강도, 내마모성, 구름저항 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법을 제공한다.



WO 2018/093027 A1

명세서

발명의 명칭: 변성제, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2016년 11월 21일자 출원된 한국 특허 출원 제10-2016-0155265호 및 2017년 07월 26일자 출원된 한국 특허 출원 제10-2017-0094944호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 변성제에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고무 중합체 및 무기 충전제와 상호작용이 뛰어난 변성제 및 이의 제조방법과, 상기 변성제로부터 유래된 작용기를 포함함으로써 가공성이 우수하고, 인장강도, 내마모성, 구름저항 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체에 관한 것이다.

배경기술

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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, SBR 이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR 이라 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 SBR이나 BR의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임을 줄이고, 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.

[8] 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.

[9] 한편, 타이어 트레드의 보강성 충전제로서 카본블랙 및 실리카 등이 사용되고 있는데, 보강성 충전제로서 실리카를 이용하는 경우 저히스테리시스 손실성 및 젖은 노면 저항성이 향상된다는 장점이 있다. 그러나, 소수성 표면의 카본블랙 대비 친수성 표면의 실리카는 고무와의 친화성이 낮아 분산성이 나쁘다는 결점을 가지고 있어, 분산성을 개선시키거나 실리카-고무 간의 결합 부여를 행하기 위해 별도의 실란 커플링제를 사용할 필요가 있다. 이에, 고무 분자 말단부에 실리카와의 친화성이나 반응성을 갖는 관능기를 도입하는 방안이 이루어지고 있으나, 그 효과가 충분하지 않은 실정이다.

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] (특허문헌 1) US4397994 A

발명의 상세한 설명

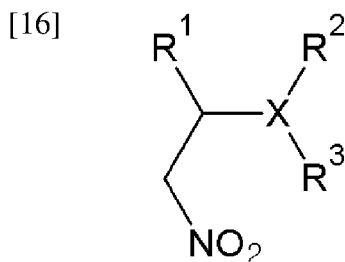
기술적 과제

[13] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 무기 충전제와 배합 시 수소 결합으로 인해 우수한 분산력을 나타내는 변성제 및 이의 제조방법과, 이로부터 변성되어 가공성이 우수하고, 인장강도, 내마모성, 구름저항 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[14] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제를 제공한다:

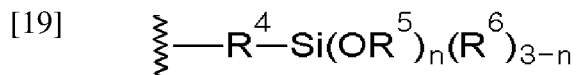
[15] [화학식 1]



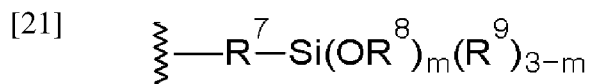
[17] 상기 화학식 1에서, R¹은 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된

탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기일 수 있고, R²는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기일 수 있으며, R³는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기일 수 있고, R¹, R² 및 R³가 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기인 경우, 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기의 치환기는 중수소, 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, X는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자일 수 있고, X가 N인 경우 R² 및 R³ 중 반드시 하나 이상은 하기 화학식 1a 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기일 수 있으며, X가 O 또는 S인 경우 R² 및 R³ 중 하나의 작용기만 존재하되, R²가 존재하는 경우 R²는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기일 수 있고, R³가 존재하는 경우 R³는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기일 수 있으며,

[18] [화학식 1a]



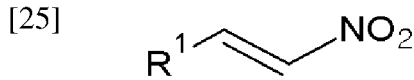
[20] [화학식 1b]



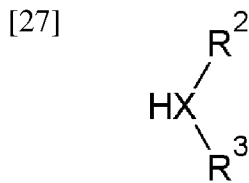
[22] 상기 화학식 1a 및 1b에서, R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기일 수 있으며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, m+n ≥ 1일 수 있고, 상기 화학식 1a 또는 1b 중 하나의 작용기만 존재하는 경우, m 또는 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수일 수 있다.

[23] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 변성제 제조방법을 제공한다:

[24] [화학식 2]



[26] [화학식 3]



[28] 상기 화학식 2 및 3의 각 치환기에 대한 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[29] 또한, 본 발명은 상기 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[30] 본 발명에 따라, 무기 충전제와 배합 시 수소 결합으로 인해 우수한 분산력을 나타내는 변성제로 공액디엔계 중합체를 변성시키는 경우, 중합체의 일측 말단에 상기 변성제로부터 유래된 작용기를 포함함으로써, 무기 충전제와의 수소 결합으로 인해 중합체와 무기 충전제 간의 상호작용이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체의 제조가 가능하고, 이렇게 제조된 변성 공액디엔계 중합체는 가공성이 우수하고, 인장강도, 내마모성, 구름저항 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 형태

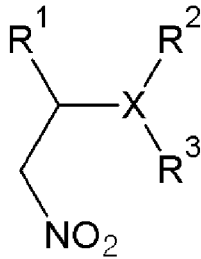
[31] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[32] 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.

[33] 본 발명에 따른 변성제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[34] [화학식 1]

[35]

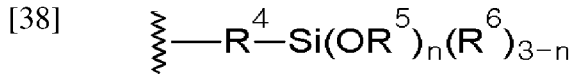


[36]

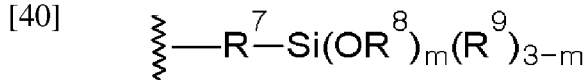
상기 화학식 1에서, R¹은 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기일 수 있고, R²는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기일 수 있으며, R³는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기일 수 있고, R¹, R² 및 R³가 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기인 경우, 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기의 치환기는 중수소, 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, X는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자일 수 있고, X가 N인 경우 R² 및 R³ 중 반드시 하나 이상은 하기 화학식 1a 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기일 수 있으며, X가 O 또는 S인 경우 R² 및 R³ 중 하나의 작용기만 존재하되, R²가 존재하는 경우 R²는 하기

화학식 1a로 표시되는 작용기일 수 있고, R³가 존재하는 경우 R³는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기일 수 있으며,

[37] [화학식 1a]



[39] [화학식 1b]



[41] 상기 화학식 1a 및 1b에서, R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기일 수 있으며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, m+n ≥ 1일 수 있고, 상기 화학식 1a 또는 1b 중 하나의 작용기만 존재하는 경우, m 또는 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수일 수 있다.

[42] 구체적인 예로, 상기 화학식 1에서, R¹은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기일 수 있고, R²는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기일 수 있으며, R³는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기일 수 있고, R¹이 치환된 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기인 경우, 치환된 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기의 치환기는 중수소, 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, X는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자일 수 있고, X가 O 또는 S인 경우 R² 및 R³ 중 하나의 작용기만 존재할 수 있으며,

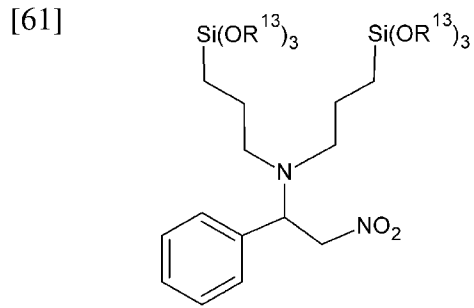
[43] 상기 화학식 1a 및 1b에서, R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있으며, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수일 수 있다.

[44]

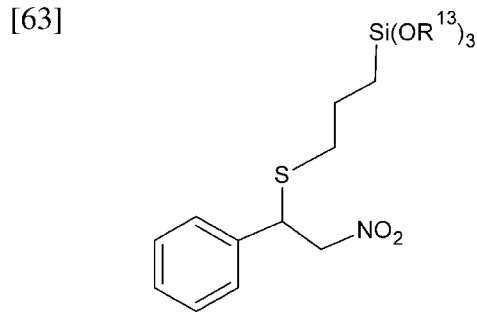
[45] 본 발명에서 용어 '치환'은 작용기, 원자단, 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환된 것을 의미할 수 있고, 작용기, 원자단, 또는 화합물의 수소가

특정 치환기로 치환되는 경우, 작용기, 원자단, 또는 화합물 내에 존재하는 수소의 개수에 따라 1개 또는 2개 이상의 복수의 치환기가 존재할 수 있으며, 복수의 치환기가

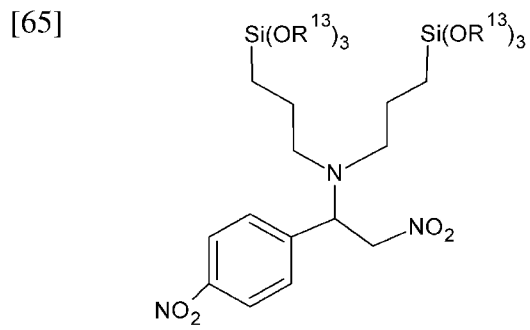
- [46] 존재하는 경우, 각각의 치환기는 서로 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [47] 본 발명에서 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1개의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기 및 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터셔리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neopentyl) 등의 분지형 알킬기를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [48] 본 발명에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2개의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [49] 본 발명에서 용어 '알킬실릴기(alkylsilyl group)'는 모노알킬실릴, 디알킬실릴 및 트리알킬실릴을 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [50] 본 발명에서 용어 '알케닐기(alkenyl group)'는 이중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 알킬기를 의미할 수 있다.
- [51] 본 발명에서 용어 '알카이닐기(alkynyl group)'는 삼중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 알킬기를 의미할 수 있다.
- [52] 본 발명에서 용어 '알콕시기(alkoxy group)'는 메톡시, 에톡시, 프로톡시 및 부톡시 등과 같이 알킬기 말단의 수소가 산소 원자로 치환된 작용기, 원자단, 또는 화합물을 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [53] 본 발명에서 용어 '헤테로알킬기(heteroalkyl group)'는 알킬기 내의 탄소 원자(말단의 탄소 원자는 제외)가 1개 이상의 헤테로 원자로 치환된 알킬기를 의미할 수 있다.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 본 발명에서 용어 '아르알킬기(aralkyl group)'는 1개 이상의 아릴기가 반드시 치환된 알킬기를 의미할 수 있다.
- [57] 본 발명에서 용어 '헤테로고리기(heterocyclic group)'는 시클로알킬기 또는 아릴기 내의 탄소 원자가 1개 이상의 헤테로 원자로 치환된 시클로알킬기 또는 아릴기를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [58]
- [59] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-12로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [60] [화학식 1-1]



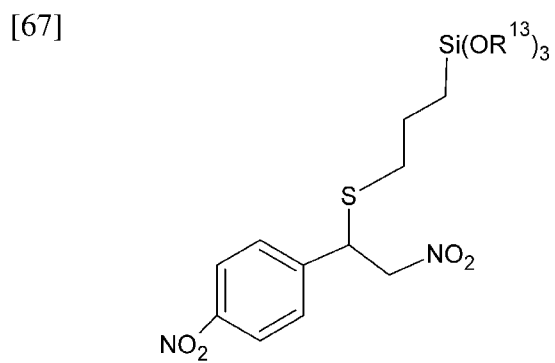
[62] [화학식 1-2]



[64] [화학식 1-3]

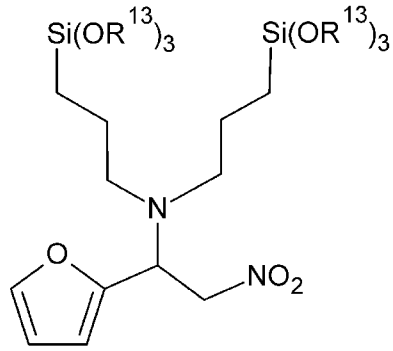


[66] [화학식 1-4]



[68] [화학식 1-5]

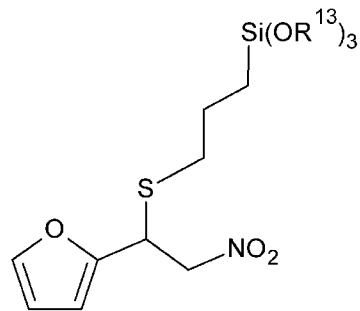
[69]



[70]

[화학식 1-6]

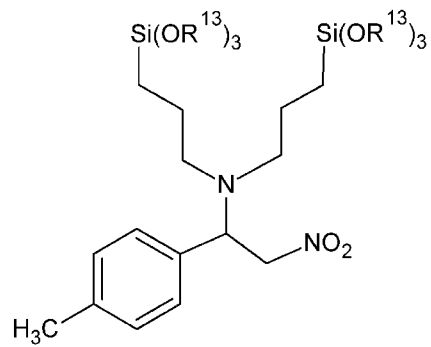
[71]



[72]

[화학식 1-7]

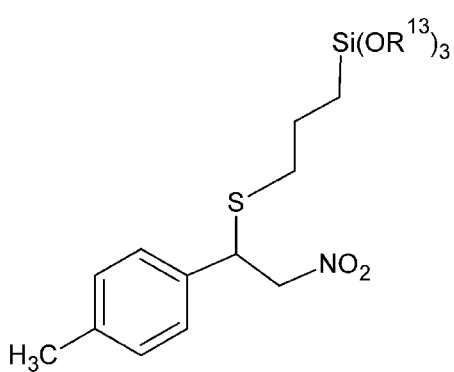
[73]



[74]

[화학식 1-8]

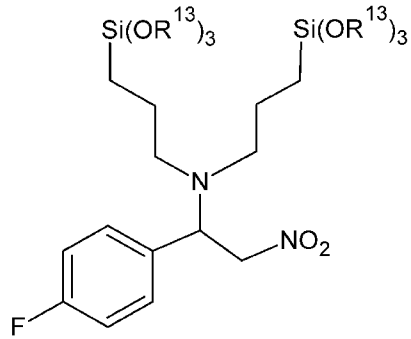
[75]



[76]

[화학식 1-9]

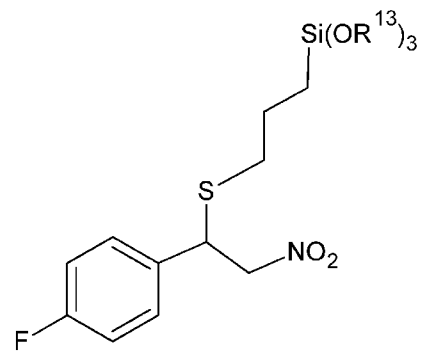
[77]



[78]

[화학식 1-10]

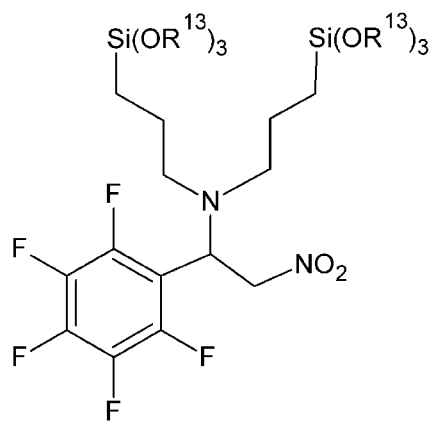
[79]



[80]

[화학식 1-11]

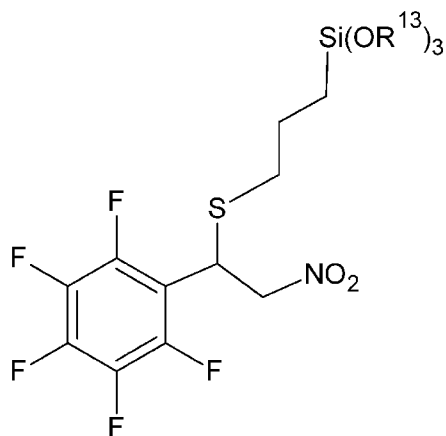
[81]



[82]

[화학식 1-12]

[83]



[84]

상기 화학식 1-1 내지 1-12에서, R¹³는 각각 독립적으로 1 내지 20의 알킬기이며,

바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이다.

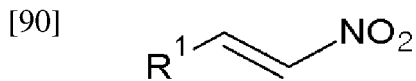
[85] 한편, 상기 화학식 1-1 내지 1-12로 표시되는 화합물은 모두 트리알콕시실릴기의 작용기를 포함하는 것으로 표시되어 있지만, 본 발명에 따르면, 상기 트리알콕시실릴기는 대신 알킬디메톡시실릴, 알킬디에톡시실릴, 디알킬메톡시실릴 및 디알킬에톡시실릴기 등과 같이, 필요에 따라 알킬기와 알콕시기의 개수를 적절히 조합하여 치환된 실릴 작용기로 치환될 수 있다.

[86] 본 발명의 변성제는, 분자 내에 -NO₂를 포함 화합물을 포함함으로써, 무기 충전제, 특히 실리카계 충전제의 표면에 존재하는 -OH 등에 결합된 수소 원자와, -NO₂의 산소 원자 간에 수소 결합이 가능하여, 충전제와 보다 강력한 상호작용이 가능하고, 이에 따라 상기 변성제로부터 변성된 중합체와 충전제 간의 분산력이 증대되는 효과가 있다.

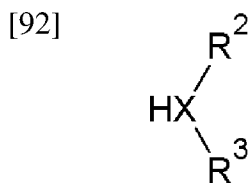
[87]

[88] 본 발명에 따른 변성제 제조방법은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함할 수 있다:

[89] [화학식 2]



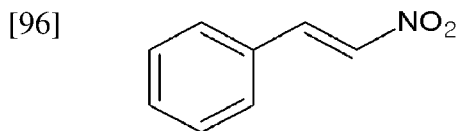
[91] [화학식 3]



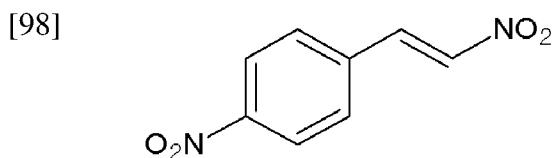
[93] 상기 화학식 2 및 3의 각 치환기에 대한 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[94] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 일례로 하기 화학식 2-1 내지 2-6으로 표시되는 화합물일 수 있다.

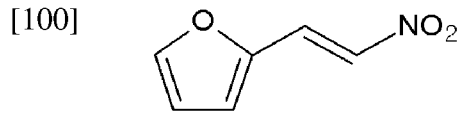
[95] [화학식 2-1]



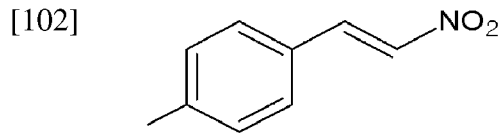
[97] [화학식 2-2]



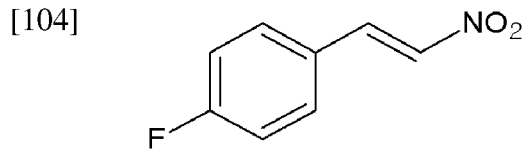
[99] [화학식 2-3]



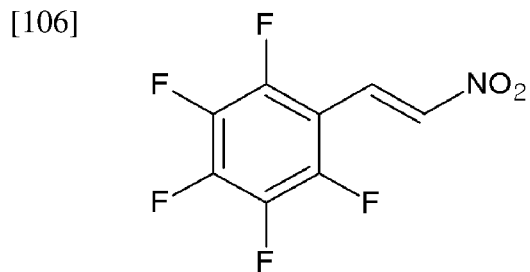
[101] [화학식 2-4]



[103] [화학식 2-5]

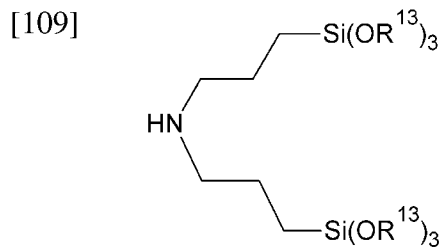


[105] [화학식 2-6]

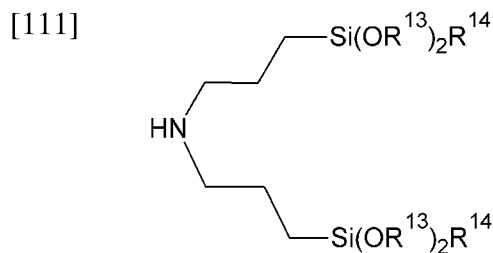


[107] 또 다른 예로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3-1 또는 3-6으로 표시되는 화합물일 수 있다.

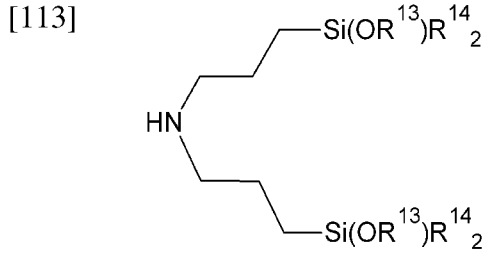
[108] [화학식 3-1]



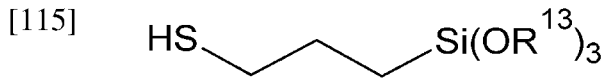
[110] [화학식 3-2]



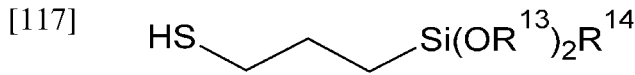
[112] [화학식 3-3]



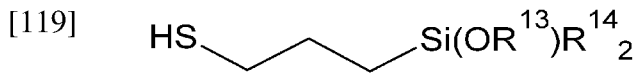
[114] [화학식 3-4]



[116] [화학식 3-5]



[118] [화학식 3-6]

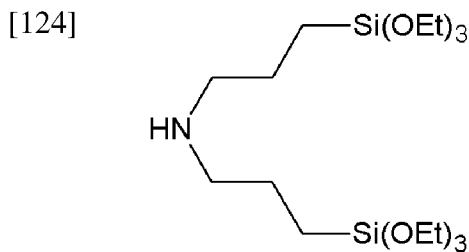


[120] 상기 화학식 3-1 내지 3-6에서 R¹³은 각각 독립적으로 1 내지 20의 알킬기이며, 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이고, R¹⁴는 각각 독립적으로 1 내지 20의 알킬기이며, 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기이다.

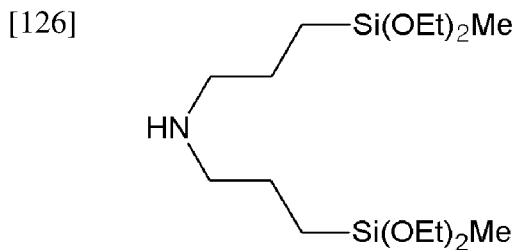
[121] 구체적으로 상기 알콕실릴기는, 트리에톡시실릴, 트리메톡시실릴, 알킬디메톡시실릴, 알킬디에톡시실릴, 디알킬메톡시실릴 및 디알킬에톡시실릴기 등과 같이, 필요에 따라 알킬기와 알콕시기의 개수를 적절히 조합하여 치환된 실릴 작용기로 치환될 수 있다.

[122] 또 다른 예로, 상기 화학식 3-1 내지 3-6으로 표시되는 화합물은 각각 하기 화학식 3-7 내지 3-12로 표시되는 화합물 일 수 있다,

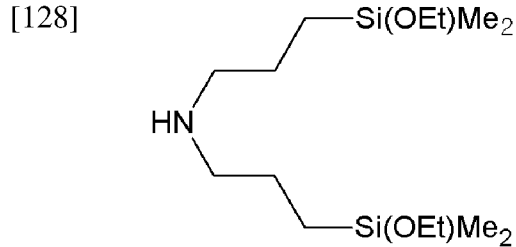
[123] [화학식 3-7]



[125] [화학식 3-8]



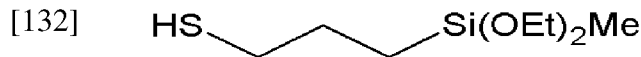
[127] [화학식 3-9]



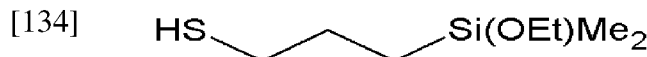
[129] [화학식 3-10]



[131] [화학식 3-11]



[133] [화학식 3-12]



[135] 상기 화학식 3-7 내지 3-12에서, Me는 메틸기이고, Et는 에틸기이다.

[136] 한편, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비(화학식 2:화학식 3)는 화학식 2로 표시되는 화합물의 1몰을 기준으로 화학식 3으로 표시되는 화합물 0.5 내지 2몰, 0.7 내지 1.5 몰, 또는 0.9 내지 1.1 몰일 수 있다.

[137] 다시 말해서, 화학식 2로 표시되는 화합물:화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰비는 1:0.5 내지 1:2, 1:0.7 내지 1:1.5, 또는 1:0.9 내지 1:1.1일 수 있고, 이 범위 내에서 순도와 수율이 우수한 효과가 있다.

[138] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 반응은 10 °C 내지 90 °C, 20 °C 내지 80 °C, 또는 20 °C 내지 60 °C의 반응 온도에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 반응 속도가 우수하고, 생성물의 순도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

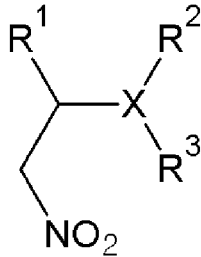
[139] 또 다른 예로, 상기 반응은 염기성 화합물의 존재 하에 실시될 수 있고, 이 경우 염기성 화합물에 의해 화학식 3으로 표시되는 화합물의 양성자가 제거된 후, 음이온화된 X가 화학식 2로 표시되는 화합물의 이중 결합에 첨가되는 첨가 반응을 수행함으로써, 반응 속도가 뛰어난 효과가 있다. 상기 염기성 화합물은 구체적인 예로, 메틸아민(methylamine), 디메틸아민(dimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine), 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine), 리튬디이소프로필아마이드(lithiumdiisopropylamide), 1,8-디아자비시클로운데-7-센(1,8-diazabicycloundec-7-ene), 2,6-디-*t*-부틸피리딘(2,6-di-*tert*-butylpyridine), 리튬테트라메틸피페리딘(lithiumtetramethylpiperidine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[140]

[141] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하고, 일측 말단에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제 유래 작용기를 포함할 수 있다.

[142] [화학식 1]

[143]



[144] 상기 화학식 1의 각 치환기에 대한 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[145] 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위는 공액디엔계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체는 일례로 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.

[146] 한편, 상기 변성 공액디엔계 공중합체는 일례로 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위와 함께 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다.

[147] 상기 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위는 방향족 비닐 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 상기 방향족 비닐 단량체는 일례로 스티렌, α-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-

[148] 사이클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

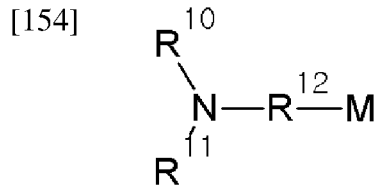
[149] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 50 내지 95 중량%, 55 내지 90 중량%, 혹은 60 내지 90 중량%로, 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 5 내지 50 중량%, 10 내지 45 중량%, 혹은 10 내지 40 중량%로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 구름 저항, 젖은 노면 저항성 및 내마모성이 우수한 효과가 있다.

[150] 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.

[151]

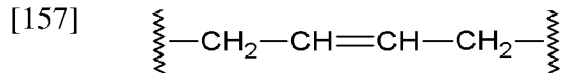
[152] 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제 유래 작용기를 포함하는 일측 말단 이외에, 타측 말단에 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 변성 개시제 유래 작용기를 포함할 수 있다.

[153] [화학식 4]

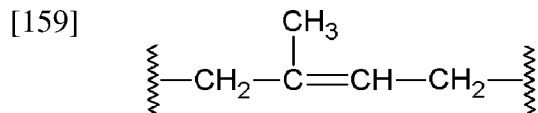


[155] 상기 화학식 4에서, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 5 내지 20의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이거나, R¹⁰ 및 R¹¹이 서로 결합하여 인접한 N 원자와 함께 탄소수 5 내지 20의 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성할 수 있고, 상기 R¹⁰ 및 R¹¹이 환상 구조를 형성하는 경우, 분지 구조를 가질 수 있고, R¹²는 단일 결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 하기 화학식 5 내지 7로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 연결기일 수 있으며, M은 알칼리 금속일 수 있다.

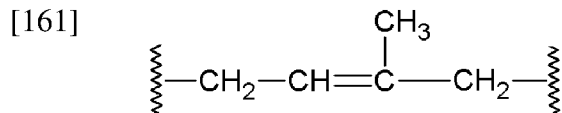
[156] [화학식 5]



[158] [화학식 6]



[160] [화학식 7]



[162] 구체적인 예로, 상기 화학식 4에서, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알킬기, 탄소수 3 내지 14의 시클로알킬기 및 탄소수 5 내지 20의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있고, R¹²는 단일 결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 상기 화학식 5 내지 7로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 연결기일 수 있으며, M은 알칼리 금속일 수 있다.

[163] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 4에서, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 옥틸, 시클로프로필, 시클로헥실, 3-페닐-1-프로필, 이소부틸, 테실, 헵틸 또는 페닐일 수 있고, R¹²는 단일 결합, 탄소수 2 내지 16의 알킬렌기, 또는 상기 화학식 3 내지 5로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 연결기일 수 있으며, M은 Li일 수 있다.

[164] 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 변성 개시제 유래 작용기는 공액디엔계 중합체의 중합을 개시하기 위한 중합 개시제로서 변성 개시제를 이용하는 경우, 중합 개시 부위에 해당하는 공액디엔계 중합체의 일측 말단에 위치한 중합체 내의 작용기를 의미할 수 있고, 공액디엔계 중합체의 분산성, 가공성 개선과 함께, 구름 저항 및 젖은 노면 저항성 등의 기계적 물성을

향상시키는 효과가 있다.

[165] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 50,000 g/mol 내지 1,800,000 g/mol, 또는 120,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol일 수 있고, 중량평균 분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 5,000,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 3,500,000 g/mol, 또는 120,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 구름 저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 있다. 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0 내지 8.0, 1.0 내지 4.0, 또는 1.0 내지 3.5일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 간의 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[166] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무늬 점도(Mooney viscosity)가 100 °C에서 20 내지 150일 수 있고, 140 °C에서 20 내지 150일 수 있으며, 이 범위 내에서 가공성 및 생산성이 우수한 효과가 있다.

[167] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 14 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 유리전이온도가 적절한 범위로 조절될 수 있어 구름 저항, 젖은 노면 저항성 및 저연비성이 우수한 효과가 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.

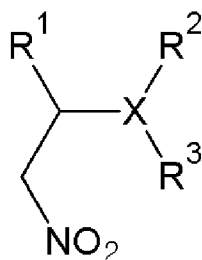
[168] 한편, 본 발명에서 용어 '유래 반복 단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있다.

[169]

[170] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 유기 금속 화합물을 포함하는 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기 활성 중합체 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제와 반응시키는 단계(S2)를 포함할 수 있다.

[171] [화학식 1]

[172]

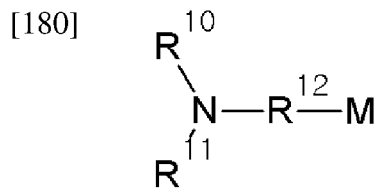


[173] 상기 화학식 1의 각 치환기에 대한 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[174] 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.

- [175] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol, 0.01 mmol 내지 5 mmol, 또는 0.02 mmol 내지 3 mmol의 양으로 사용할 수 있다.
- [176] 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, 또는 0.1 mmol 내지 1 mmol로 사용할 수 있다.
- [177] 상기 유기 금속 화합물은 일례로 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 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.
- [178] 또 다른 예로, 상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[179] [화학식 4]



- [181] 상기 화학식 4에서, 각 치환기에 대한 정의는 앞서 정의한 바와 같다.
- [182] 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 첨가할 수 있다. 또한, 상기 극성 첨가제는 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 트리에틸아민 또는 테트라메틸에틸렌디아민일 수 있으며, 상기 아미노 실란계 화합물의 제조 시 투입될 수 있는 극성 첨가제와 동일하거나 상이할 수 있고, 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.
- [183] 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. 또한, 상기 (S1) 단계의 중합은 일례로 상기 중합은 -20°C 내지 200°C , 0°C 내지 150°C , 또는 10°C 내지 120°C 의 온도범위에서 실시될 수 있다.

- [184] 상기 (S1) 단계에 의해 제조된 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.
- [185]
- [186] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제와 유기 금속 화합물의 몰비는 1:0.1 내지 1:10, 1:0.1 내지 1:5, 또는 1:0.2 내지 1:3일 수 있고, 이 범위 내에서 최적 성능의 변성 반응을 수행할 수 있어, 고변성률의 공액디엔계 중합체를 수득할 수 있다.
- [187] 상기 (S2) 단계의 반응은 활성 중합체에 상기 변성제로부터 유래된 작용기를 도입시키기 위한 변성 반응으로, 0°C 내지 90°C 에서 1분 내지 5시간 동안 반응을 수행하는 것일 수 있다.
- [188] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 회분식(배치식) 또는 1종 이상의 반응기를 포함하는 연속식 중합방법에 의하여 수행하는 것일 수 있다.
- [189] 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 일례로 본 발명의 상기 (S2) 단계에 이어서, 필요에 따라 용매 및 미반응 단량체 회수 및 건조 단계들 중 1 이상의 단계를 더 포함할 수 있다.
- [190]
- [191] 본 발명에 따르면 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물이 제공된다.
- [192] 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.
- [193] 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.

- [194] 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.
- [195] 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.
- [196] 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-머캅토폰에틸트리메톡시실란, 2-머캅토폰에틸트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 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 보강성 개선
 효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드 또는
 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아질테트라술퍼드일 수 있다.

- [197] 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.
- [198] 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.
- [199] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기한 성분들 외에, 통상 고무
 공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제, 공정유, 가소제,
 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white), 스테아르산, 열경화성 수지,
 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.
- [200] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토편조티아졸),
 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.
- [201] 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.
- [202] 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.

[203] 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.

[204] 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.

[205] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.

[206] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.

[207]

[208] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

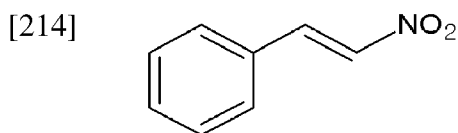
[209]

[210] **제조예**

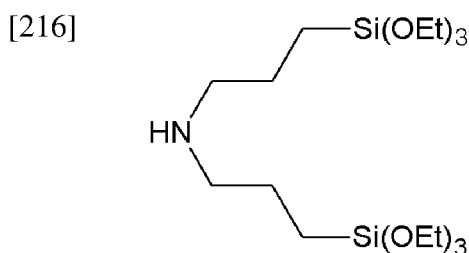
[211] **제조예 1: 화학식 1-13으로 표시되는 화합물의 제조**

[212] 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물 0.1 mol (14.91 g)을 넣고 감압하여 수분을 완전히 제거한 후, 아르곤 분위기 하에서 아세토니트릴(acetonitrile) 500 ml를 넣은 후, 하기 화학식 3-7으로 표시되는 화합물 0.1 mol (42.57 g)과 트리에틸아민(triethylamine) 10.12 g을 투입하고, 40 °C로 가열하고, 4시간 동안 교반시켜, 하기 화학식 1-13으로 표시되는 화합물을 수득하고, ¹H 및 ¹³C 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

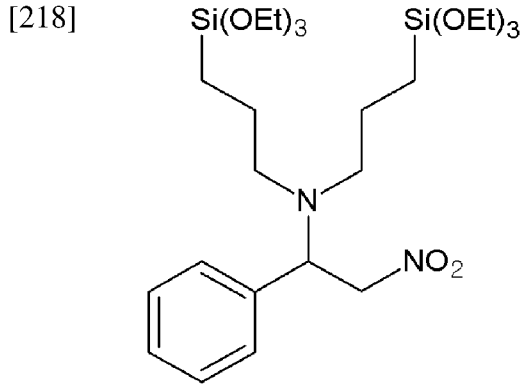
[213] [화학식 2-1]



[215] [화학식 3-7]



[217] [화학식 1-13]



[219] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.27-7.36 (m, 5H), 4.81 (d, 2H), 3.83-3.92 (m, 13H), 2.43 (m, 4H), 1.33 (m, 4H), 1.21 (t, 18H), 0.56 (t, 4H).

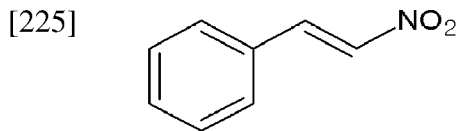
[220] ¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 137.4, 128.8, 128.8, 128.4, 128.4, 127.2, 82.1, 64.7, 58.4, 58.4, 58.4, 58.4, 58.4, 58.4, 56.5, 56.5, 23.9, 23.9, 18.4, 18.4, 18.4, 18.4, 18.4, 14.4, 14.4.

[221]

[222] **제조예 2: 화학식 1-14로 표시되는 화합물의 제조**

[223] 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물 0.1 mol (14.91 g)을 넣고 감압하여 수분을 완전히 제거한 후, 아르곤 분위기 하에서 하기 화학식 3-10으로 표시되는 화합물 0.1 mol (23.84 g)을 투입하고, 25 °C에서, 1시간 동안 교반시켜, 하기 화학식 1-14로 표시되는 화합물을 수득하고, ¹H 및 ¹³C 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

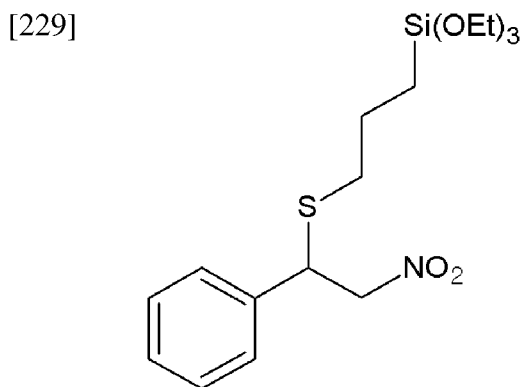
[224] [화학식 2-1]



[226] [화학식 3-10]



[228] [화학식 1-14]



[230] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.20-7.30 (m, 5H), 5.11 (d, 2H), 3.8-3.9 (m, 7H), 2.60

(m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.21 (t, 9H), 0.56 (t, 2H).

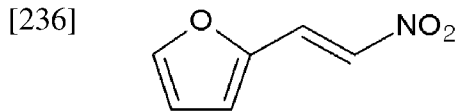
[231] ¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 139.0, 128.7, 128.7, 128.6, 128.6, 84.4, 58.4, 58.4, 58.4, 41.1, 32.5, 18.4, 18.4, 18.4, 17.1, 15.6.

[232]

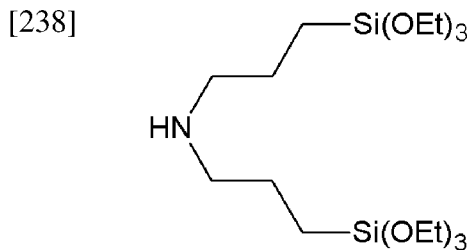
[233] 제조예 3: 화학식 1-15로 표시되는 화합물의 제조

[234] 상기 제조예 1에서, 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 화학식 2-1로 표시되는 화합물 대신, 하기 화학식 2-3으로 표시되는 화합물 0.1 mol (13.91 g)을 넣은 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하고, ¹H 및 ¹³C 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

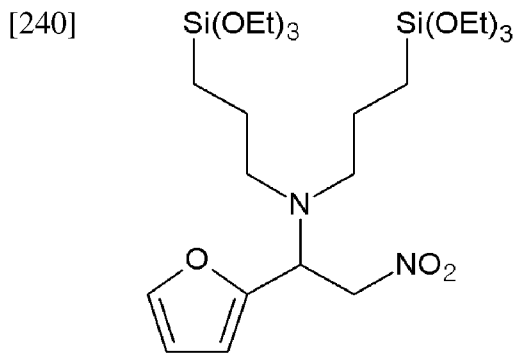
[235] [화학식 2-3]



[237] [화학식 3-7]



[239] [화학식 1-15]



[241] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.32 (m, 1H), 6.39-6.43 (m, 2H), 4.74-4.82 (m, 2H), 4.39 (t, 1H), 3.83-3.92 (m, 12H), 2.43 (m, 4H), 1.35 (m, 4H), 1.21 (t, 18H), 0.56 (t, 4H).

[242] ¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 151.1, 141.5, 110.0, 109.2, 80.3, 65.9, 58.4, 58.4, 58.4, 58.4, 58.4, 54.1, 54.1, 22.3, 22.3, 18.4, 18.4, 18.4, 18.4, 18.4, 18.4, 14.4, 14.4.

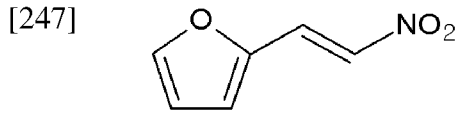
[243]

[244] 제조예 4: 화학식 1-16으로 표시되는 화합물의 제조

[245] 상기 제조예 2에서, 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 화학식 2-1로 표시되는 화합물 대신, 하기 화학식 2-3으로 표시되는 화합물 0.1 mol

(13.91 g)을 넣은 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 제조하고, ^1H 및 ^{13}C 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

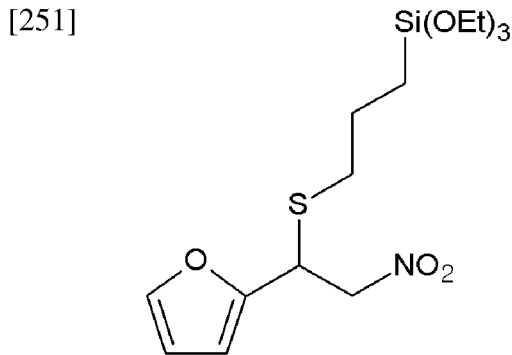
[246] [화학식 2-3]



[248] [화학식 3-10]



[250] [화학식 1-16]



[252] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 7.49 (d, 1H), 6.33 (t, 1H), 6.11 (d, 1H), 4.95-5.1 (m, 2H), 4.00 (m, 1H), 3.83 (m, 6H), 2.60 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.21 (t, 9H), 0.56 (t, 2H).

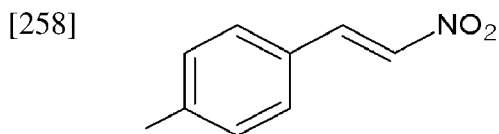
[253] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 151.8, 141.5, 110.0, 107.2, 82.6, 58.4, 58.4, 58.4, 42.3, 30.1, 18.4, 18.4, 18.4, 16.5, 15.6.

[254]

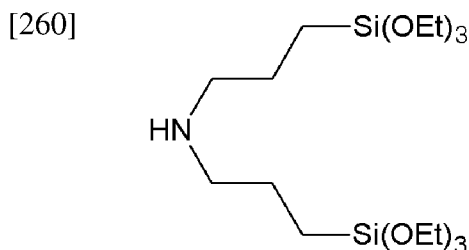
[255] 제조예 5: 화학식 1-17로 표시되는 화합물의 제조

[256] 상기 제조예 1에서, 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 화학식 2-1로 표시되는 화합물 대신, 하기 화학식 2-4로 표시되는 화합물 0.1 mol (16.32 g)을 넣은 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조하고, ^1H 및 ^{13}C 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

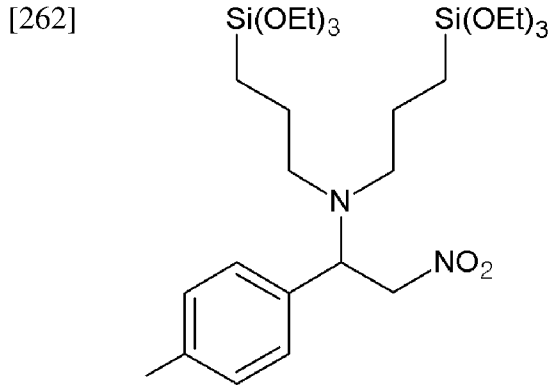
[257] [화학식 2-4]



[259] [화학식 3-7]



[261] [화학식 1-17]



[263] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.06-7.15 (m,4H), 4.66-4.92 (m, 2H), 3.83-3.90 (m, 13H), 2.43 (m, 4H), 2.19 (s, 3H), 1.95 (m, 4H), 1.21 (t, 18H), 0.56 (t, 4H).

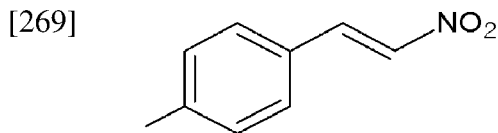
[264] ¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 136.9, 134.4, 128.7, 128.7, 127.2, 127.2, 82.1, 64.7, 58.4, 58.4, 58.4, 58.4, 58.4, 58.4, 56.5, 56.5, 23.9, 23.9, 21.3, 18.4, 18.4, 18.4, 18.4, 18.4, 14.4, 14.4.

[265]

[266] 제조예 6: 화학식 1-18로 표시되는 화합물의 제조

[267] 상기 제조예 2에서, 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 화학식 2-1로 표시되는 화합물 대신, 하기 화학식 2-4로 표시되는 화합물 0.1 mol (16.32 g)을 넣은 것을 제외하고는 상기 제조예 2와 동일한 방법으로 제조하고, ¹H 및 ¹³C 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

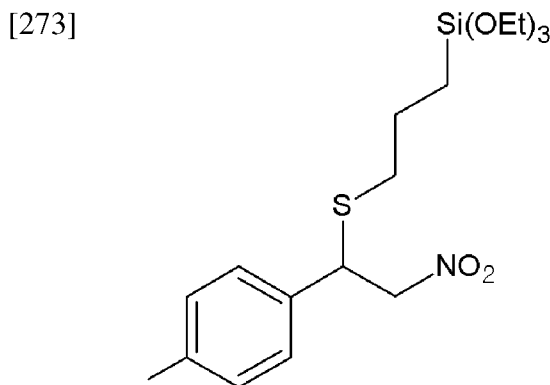
[268] [화학식 2-4]



[270] [화학식 3-10]



[272] [화학식 1-18]



[274] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 7.06-7.15 (m,4H), 4.66-4.91 (m, 2H), 3.80-3.88 (m,

7H), 2.60 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.62 (m, 2H), 1.21 (t, 9H), 0.56 (t, 2H).

[275] ^{13}C NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ 136.8, 136.0, 128.9, 128.9, 127.3, 127.3, 84.4, 58.4, 58.4, 58.4, 41.1, 32.5, 21.3, 18.4, 18.4, 18.4, 17.1, 15.6.

[276]

[277] 실시예

[278] **실시예 1**

[279] 20L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270g, 1,3-부타디엔 710g 및 노말헥산 5,000g, 극성첨가제로 디테트라하이드로퓨릴프로판 0.9 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40 °C로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40 °C에 도달했을 때, n-부틸리튬 4.3mmol을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 단열 승온 반응이 끝난 다음 20 여분 경과 후 1,3-부타디엔 20g을 투입하여 중합체의 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5 분 후 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13으로 표시되는 화합물 2.47g (4.3 mmol)을 투입하고, 15분 간 반응시켰다. 이 후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 BHT(부틸레이티드하이드록시톨루엔)가 헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45ml를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 톨 건조하여 잔량의 용매 와 물을 제거하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공액디엔계 중합체에 대한 분석 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[280]

[281] **실시예 2**

[282] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13으로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 2에서 제조된 화학식 1-14로 표시되는 화합물을 1.67g (4.3 mmol) 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[283]

[284] **실시예 3**

[285] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13으로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 3에서 제조된 화학식 1-15로 표시되는 화합물을 2.42g (4.3 mmol) 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[286]

[287] **실시예 4**

[288] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13으로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 4에서 제조된 화학식 1-16으로 표시되는 화합물을 1.62g (4.3 mmol) 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[289]

[290] 실시예 5

[291] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13으로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 5에서 제조된 화학식 1-17로 표시되는 화합물을 2.53g (4.3 mmol) 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[292]

[293] 실시예 6

[294] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13으로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 6에서 제조된 화학식 1-18로 표시되는 화합물을 1.73g (4.3 mmol) 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[295]

[296] 비교예 1

[297] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13으로 표시되는 화합물을 투입하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[298]

[299] 비교예 2

[300] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13으로 표시되는 화합물 대신 비스(디에톡시메틸실릴프로필)-N-메틸아민을 1.63g (4.3 mmol) 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[301]

[302] 비교예 3

[303] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1-13로 표시되는 화합물 대신 N,N-비스(트리에톡시실릴프로필)아미노프로필-1-이미다졸을 2.30g (4.3 mmol) 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[304]

[305] 실험예

[306] 실험예 1

[307] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체에 대하여 각각 중량평균분자량(M_w , $\times 10^3$ g/mol), 수평균분자량(M_n , $\times 10^3$ g/mol), 분자량 분포(MWD) 및 무늬 점도(MV)를 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[308] 상기 중량평균분자량(M_w), 수평균분자량(M_n)은 GPC(Gel permeation chromatograph) 분석을 통하여 측정하였으며, 분자량 분포(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.

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

[310] [표1]

구분	Mw(X10 ³ g/mol)	Mn(X10 ³ g/mol)	MWD	MV
실시예 1	566	391	1.4	90
실시예 2	456	317	1.4	69
실시예 3	566	392	1.4	90
실시예 4	455	315	1.4	68
실시예 5	559	388	1.4	91
실시예 6	459	317	1.4	69
비교예 1	258	239	1.1	43
비교예 2	390	301	1.3	68
비교예 3	553	384	1.4	88

[311]

[312] **실험예 2**

[313] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 공중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장특성, 내마모성 및 젖은 노면 저항성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[314]

[315] 1) 고무 시편의 제조

[316] 실시예 및 비교예의 각 변성 또는 미변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 원료 고무로 하여 하기 표 2에 나타낸 배합 조건으로 배합하였다. 표 2 내의 원료는 고무 100 중량부 기준에 대한 각 중량부이다.

[317] [표2]

구분	원료	함량(중량부)
제1단 혼련	고무	100
	실리카	70
	커플링제	11.2
	공정유	25
	아연화제	3
	스테아르산	2
	산화 방지제	2
	노화 방지제	2
	왁스	1
	고무촉진제	1.75
제2단 혼련	황	1.5
	가황촉진제	2

[318] 구체적으로 상기 고무시편은 제1단 혼련 및 제2단 혼련을 통해 혼련된다. 제1단 혼련에서는 온도제어장치를 부착한 반바리 믹서를 사용하여 원료 고무(스티렌-부타디엔 공중합체), 충전제, 유기실란 커플링제, 공정유, 아연화, 스테아르산, 산화 방지제, 노화 방지제, 왁스 및 촉진제를 혼련하였다. 이 때, 혼련기의 온도를 제어하고, 150 °C의 배출온도에서 1차 배합물을 얻었다. 제2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉각한 후, 혼련기에 1차 배합물, 황 및 가황촉진제를 가하고, 150 °C에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 고무시편을 제조하였다.

[319]

[320] 2) 인장특성

[321] 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) 인장 시험기를 이용하여 실온에서 50 cm/min의 속도로 측정하였다.

[322]

[323] 3) 내마모성

[324] 상기 제조된 고무시편의 내마모성을 DIN 마모 시험기를 이용하여, 마모지가 붙여진 회전 드럼(Drum)에 10 N의 하중을 부가하고, 고무 시편을 드럼의 회전 방향의 직각 방향으로 이동시킨 후, 마모된 손실무게량을 측정하였고, 비교예 2의 손실무게량을 기준으로 지수화하여 나타내었다. 드럼의 회전 속도는 40

rpm이고, 시험 완료 시 시편의 총 이동 거리는 40 m이다. 손실무게량의 지수값이 작을수록 내마모성이 우수한 것을 나타낸다.

[325]

[326] 4) 점탄성 특성

[327] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(TA社)를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 각 측정온도(-60°C~60°C)에서 변형을 변화시켜 $\tan \delta$ 를 측정하였다. Payne 효과(Payne effect)는 변형 0.28% 내지 40%에서의 최소값과 최대값의 차이로 나타내었다. 저온 0 °C $\tan \delta$ 가 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C $\tan \delta$ 가 낮을수록 히스테리시스 손실이 적고, 저주행저항성(연비성)이 우수함을 나타낸다.

[328]

[329] 5) 가류특성

[330] 가류특성(t90)은 MDF(moving die rheometer)를 이용하여 150 °C에서 50분 동안의 가류 시, MH(최대토크) 값 및 90 % 가류될 때까지의 소요시간(t90)을 측정하였다.

[331] [표3]

구분	인장특성		내마모성	점탄성		가류특성
	300 % 모듈러스(kgf/cm ²)	인장강도(kgf/cm ²)		tan δ@0°C	tan δ@60°C	
실시예 1	155	177	99	1.123	0.094	21.5
실시예 2	154	175	99	1.126	0.099	21.6
실시예 3	155	177	100	1.135	0.089	21.9
실시예 4	156	176	100	1.139	0.091	21.8
실시예 5	155	176	101	1.122	0.095	21.7
실시예 6	154	177	99	1.125	0.100	21.5
비교예 1	121	148	90	0.801	0.131	22.0
비교예 2	151	177	100	0.998	0.108	21.7
비교예 3	156	174	99	1.003	0.109	21.9

[332] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 변성제로 변성된 실시예의 변성 공액디엔계 중합체는 인장특성, 내마모성, 점탄성 특성 및 가류특성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

[333] 특히, 본 발명에 따른 변성제로 변성된 실시예의 변성 공액디엔계 중합체는 변성제 내에 니트로기를 함유함으로써, 무기 충전제와 배합 시 수소 결합으로

인해 분산력 매우 우수하여, 미변성 공액디엔계 중합체인 비교예 1에 비해, 인장특성, 내마모성 및 점탄성 특성이 현저히 개선되었고, 나아가 아민기, 이미다졸기 등의 질소 원자를 함유하되, 니트로기를 포함하지 않는 알콕시 실란계 변성제를 통해 변성을 실시한 비교예 2 및 3의 경우와 비교할 때에도, 점탄성 특성이 현저히 개선되어, 구름저항, 젖은 노면 저항성 및 저주행저항성이 매우 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, X는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자이고,

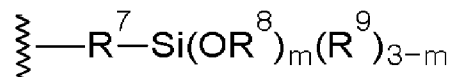
X가 N인 경우 R² 및 R³ 중 반드시 하나 이상은 하기 화학식 1a 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

X가 O 또는 S인 경우 R² 및 R³ 중 하나의 작용기만 존재하되, R²가 존재하는 경우 R²는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이고, R³가 존재하는 경우 R³는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,

R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, m+n ≥ 1이고, 상기 화학식 1a 또는 1b 중 하나의 작용기만 존재하는 경우, m 또는 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R¹은 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기이고,

R²는 상기 화학식 1a로 표시되는 작용기이며,

R³는 상기 화학식 1b로 표시되는 작용기이고,

R¹이 치환된 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기인 경우, 치환된 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기의

치환기는 중수소, 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, X는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자이고,

X가 O 또는 S인 경우 R² 및 R³ 중 하나의 작용기만 존재하며, 상기 화학식 1a 및 1b에서,

R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

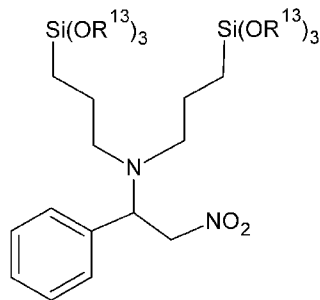
m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수인 변성제.

[청구항 3]

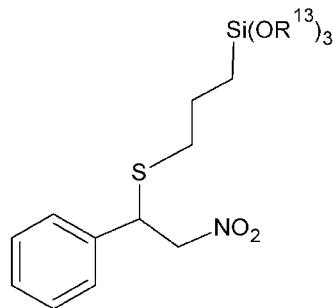
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 1-12로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 변성제.

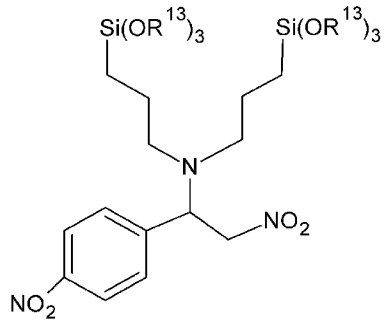
[화학식 1-1]



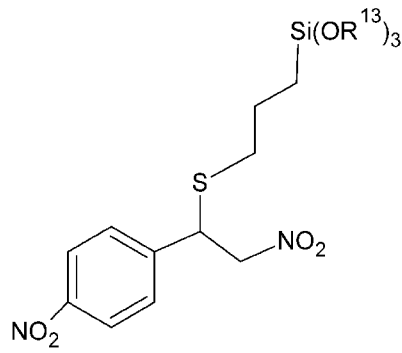
[화학식 1-2]



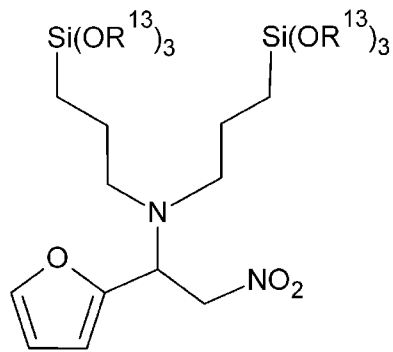
[화학식 1-3]



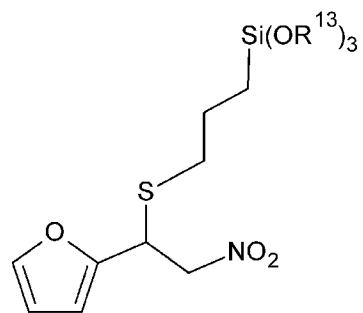
[화학식 1-4]



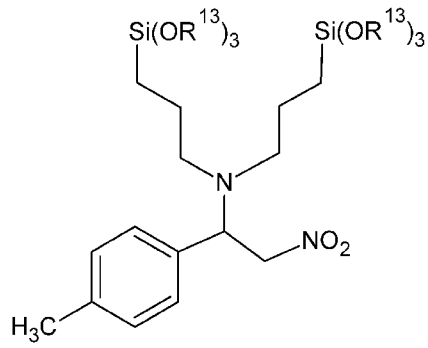
[화학식 1-5]



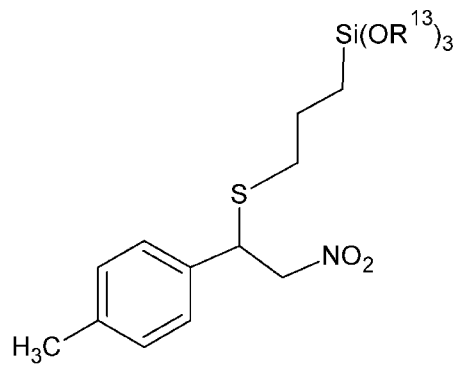
[화학식 1-6]



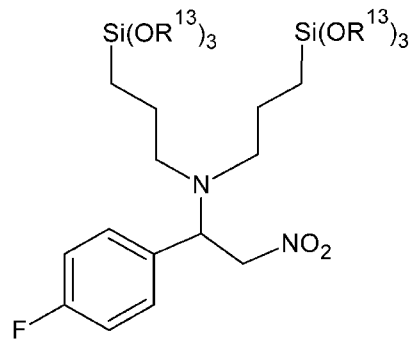
[화학식 1-7]



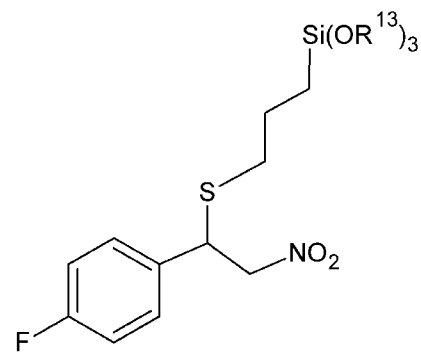
[화학식 1-8]



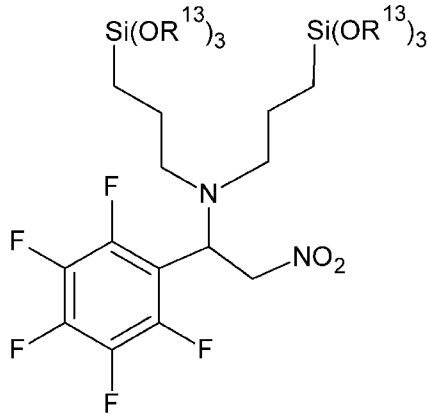
[화학식 1-9]



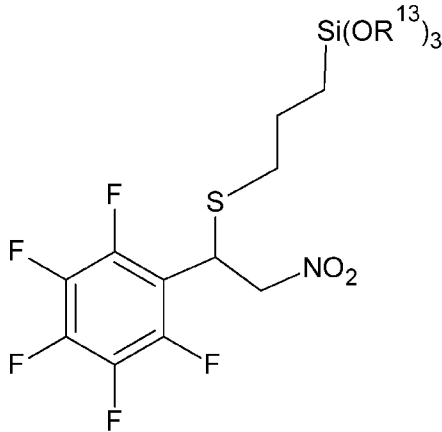
[화학식 1-10]



[화학식 1-11]



[화학식 1-12]

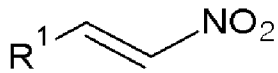


상기 화학식 1-1 내지 1-12에서, R¹³은 각각 독립적으로 1 내지 20의 알킬기이다.

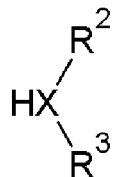
[청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 R¹³은 각각 독립적으로 에틸기 또는 메틸기인 것을 특징으로 하는 변성제.

[청구항 5] 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 변성제 제조방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,
R¹은 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2

내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이고,

R^2 는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이며,

R^3 는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이고,

R^1 , R^2 및 R^3 가 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기인 경우, 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기의 치환기는 중수소, 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, X는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자이고,

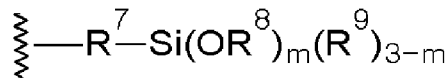
X가 N인 경우 R^2 및 R^3 중 반드시 하나 이상은 하기 화학식 1a 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

X가 O 또는 S인 경우 R^2 및 R^3 중 하나의 작용기만 존재하되, R^2 가 존재하는 경우 R^2 는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이고, R^3 가 존재하는 경우 R^3 는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

[화학식 1a]



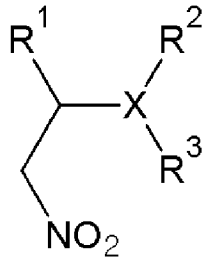
[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,

R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
 R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이며,
 m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, m+n ≥ 1이고,
 상기 화학식 1a 또는 1b 중 하나의 작용기만 존재하는 경우, m 또는 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수이다.

- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비(화학식 2:화학식 3)는 1:0.5 내지 1:2인 변성제 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
 상기 반응은 10 °C 내지 90 °C의 반응 온도에서 실시되는 것인 변성제 제조방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
 상기 반응은 염기성 화합물의 존재 하에 실시되는 것인 변성제 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 염기성 화합물은 메틸아민(methylamine),
 디메틸아민(dimethylamine), 트리에틸아민(triethylamine),
 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine),
 리튬디이소프로필아마이드(lithiumdiisopropylamide),
 1,8-디아자비시클로운데-7-센(1,8-diazabicycloundec-7-ene),
 2,6-디-*t*-부틸피리딘(2,6-di-*tert*-butylpyridine),
 리튬테트라메틸피페리딘(lithiumtetramethylpiperidine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 변성제 제조방법.
- [청구항 10] 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하고, 일측 말단에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체:
 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹은 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이고,

R²는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이며,

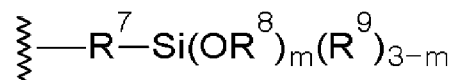
R³는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이고,

R¹, R² 및 R³가 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기인 경우, 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기의 치환기는 중수소, 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의

헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며,
 X는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자이고,
 X가 N인 경우 R² 및 R³ 중 반드시 하나 이상은 하기 화학식 1a 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,
 X가 O 또는 S인 경우 R² 및 R³ 중 하나의 작용기만 존재하되, R²가 존재하는 경우 R²는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이고, R³가 존재하는 경우 R³는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,
 [화학식 1a]



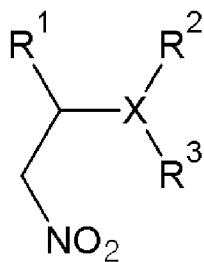
[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,
 R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
 R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이며,
 m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, m+n ≥ 1이고,
 상기 화학식 1a 또는 1b 중 하나의 작용기만 존재하는 경우, m 또는 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수이다.

[청구항 11] 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하고, 일측 말단에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제 유래 작용기를 포함하며, 타측 말단에 하기 화학식 4로 표시되는 변성 개시제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,
 R¹은 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된

탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이고,
 R^2 는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이며,

R^3 는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이고,

R^1 , R^2 및 R^3 가 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기인 경우, 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기의 치환기는 중수소, 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며,
 X 는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자이고,

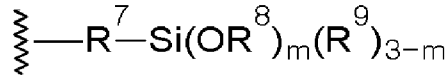
X 가 N인 경우 R^2 및 R^3 중 반드시 하나 이상은 하기 화학식 1a 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

X 가 O 또는 S인 경우 R^2 및 R^3 중 하나의 작용기만 존재하되, R^2 가 존재하는 경우 R^2 는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이고, R^3 가 존재하는 경우 R^3 는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

[화학식 1a]



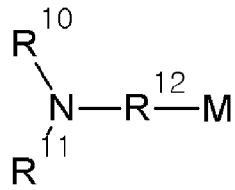
[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,

R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
 R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이며,
 m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, m+n ≥ 1이고,
 상기 화학식 1a 또는 1b 중 하나의 작용기만 존재하는 경우, m 또는 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수이며,

[화학식 4]



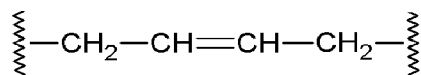
상기 화학식 4에서,

R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 5 내지 20의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이거나, R¹⁰ 및 R¹¹이 서로 결합하여 인접한 N 원자와 함께 탄소수 5 내지 20의 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성하고, 상기 R¹⁰ 및 R¹¹이 환상 구조를 형성하는 경우, 분지 구조를 가질 수 있고,

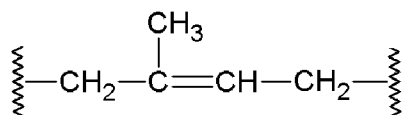
R¹²는 단일 결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 하기 화학식 5 내지 7로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 연결기이며,

M은 알칼리 금속이다.

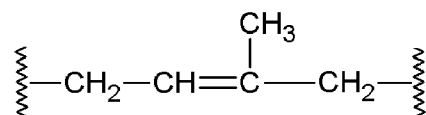
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[청구항 12]

제10항 또는 제11항에 있어서,

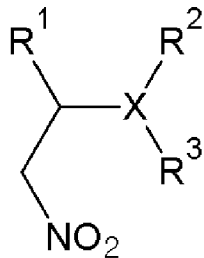
상기 변성 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 13] 제10항 또는 제11항에 있어서,
 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 14] 제10항 또는 제11항에 있어서,
 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0 내지 8.0인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 15] 유기 금속 화합물을 포함하는 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기 활성 중합체 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제를 반응시키는 단계(S2)를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹은 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이고,

R²는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이며,

R³는 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된

탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기, 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이고,

R¹, R² 및 R³가 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기인 경우, 치환된 알킬기, 알킬실릴기, 알케닐기, 알카이닐기, 알콕시기, 헤테로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 또는 헤테로고리기의 치환기는 중수소, 할로젠, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 및 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며, X는 N, O 및 S 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 헤테로 원자이고,

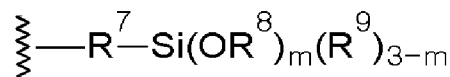
X가 N인 경우 R² 및 R³ 중 반드시 하나 이상은 하기 화학식 1a 또는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

X가 O 또는 S인 경우 R² 및 R³ 중 하나의 작용기만 존재하되, R²가 존재하는 경우 R²는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이고, R³가 존재하는 경우 R³는 하기 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,

R⁴ 및 R⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R⁵, R⁶, R⁸ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이며, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 3에서 선택된 정수이되, m+n ≥ 1이고, 상기 화학식 1a 또는 1b 중 하나의 작용기만 존재하는 경우, m 또는 n은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수이다.

[청구항 16]

제15항에 있어서, 상기 유기 금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체 제조방법.

[청구항 17]

제15항에 있어서,

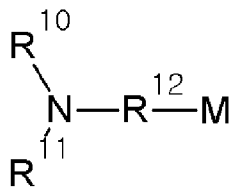
상기 유기 금속 화합물은 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튬, 4-사이클로펜틸리튬, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아마이드, 나트륨 아마이드, 칼륨아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체 제조방법.

[청구항 18]

제15항에 있어서,

상기 유기 금속 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물인 변성 공액디엔계 중합체 제조방법:

[화학식 4]



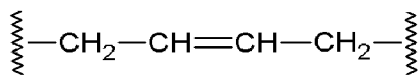
상기 화학식 4에서,

R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 5 내지 20의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이거나, R¹⁰ 및 R¹¹이 서로 결합하여 인접한 N 원자와 함께 탄소수 5 내지 20의 포화 또는 불포화의 환상 구조를 형성하고, 상기 R¹⁰ 및 R¹¹이 환상 구조를 형성하는 경우, 분지 구조를 가질 수 있고,

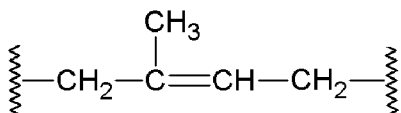
R¹²는 단일 결합, 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 하기 화학식 5 내지 7로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 연결기이며,

M은 알칼리 금속이다.

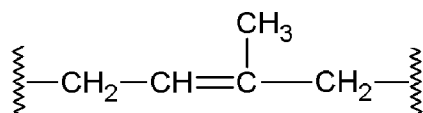
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[청구항 19] 제15항에 있어서,
상기 (S1) 단계의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시되는 것인 변성 공액디엔계 중합체 제조방법.

[청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 극성 첨가제는 테트라하이드로푸란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 변성 공액디엔계 중합체 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/30(2006.01)i, C08F 36/14(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08F 236/14(2006.01)i, C08F 8/42(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F 8/30; C07C 145/00; C08L 15/00; A61K 31/10; A01N 33/20; C07C 149/36; C08C 19/25; B60C 1/00; C08F 36/14; C08F 236/10; C08F 236/14; C08F 8/42; C08F 2/38

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: denaturant, nitro group, silyl group, conjugated diene, alkaline compound, organic metal compound, polarity additive

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-039563 A (HOKKO CHEM. IND. CO., LTD.) 20 February 1987 See claim 1; and page 10, chemical equation (2), examples 2-4.	5-9
A		1-4,10-20
A	KR 10-1586591 B1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 18 January 2016 See claims 1-4, 9; and chemical formulas (3)-(6), (8).	1-20
A	JP 2012-167215 A (UBE INDUSTRIES LTD.) 06 September 2012 See claim 1.	1-20
A	JP 63-278946 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.) 16 November 1988 See claim 1.	1-20
A	JP 52-093730 A (NIPPON SHINYAKU CO., LTD.) 06 August 1977 See the claims; and page 2.	1-20



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

18 DECEMBER 2017 (18.12.2017)

Date of mailing of the international search report

18 DECEMBER 2017 (18.12.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009721

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 62-039563 A	20/02/1987	NONE	
KR 10-1586591 B1	18/01/2016	BR 112014005298 A2	28/03/2017
		CN 103764683 A	30/04/2014
		CN 103764683 B	20/01/2016
		EA 025835 B1	28/02/2017
		EA 201490584 A1	30/07/2014
		EP 2754674 A1	16/07/2014
		EP 2754674 A4	16/07/2017
		EP 2754674 B1	11/03/2015
		ES 2533045 T3	07/04/2015
		IN 1721CHN2014 A	29/05/2015
		JP 5687768 B2	18/03/2015
		KR 10-2014-0028132 A	07/03/2014
		SG 11201400392 A	28/08/2014
		TW 201315749 A	16/04/2013
		TW 1466906 B	01/01/2015
		US 2014-0213721 A1	31/07/2014
		US 9085653 B2	21/07/2015
WO 2013-035589 A1	14/03/2013		
JP 2012-167215 A	06/09/2012	JP 5598365 B2	01/10/2014
JP 63-278946 A	16/11/1988	CA 1303264 C	09/06/1992
		EP 0290883 A1	17/11/1988
		EP 0290883 B1	18/09/1991
		JP 06-057769 B2	03/08/1994
		JP 06-078450 B2	05/10/1994
		JP 63-278947 A	16/11/1988
US 4885338 A	05/12/1989		
JP 52-093730 A	06/08/1977	JP 53-002850 B2	01/02/1978

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08F 8/30(2006.01)i, C08F 36/14(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08F 236/14(2006.01)i, C08F 8/42(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C08F 8/30; C07C 145/00; C08L 15/00; A61K 31/10; A01N 33/20; C07C 149/36; C08C 19/25; B60C 1/00; C08F 36/14; C08F 236/10; C08F 236/14; C08F 8/42; C08F 2/38

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 변성제, 니트로기, 실릴기, 공액디엔계, 염기성 화합물, 유기금속화합물, 극성첨가제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 62-039563 A (HOKKO CHEM. IND. CO., LTD.) 1987.02.20 청구항 1; 및 페이지 10, 반응식 (2), 실시예 2-4 참조.	5-9
A		1-4, 10-20
A	KR 10-1586591 B1 (아사히 가세이 케미칼즈 가부시카가이샤) 2016.01.18 청구항 1-4, 9; 및 화학식 (3)-(6), (8) 참조.	1-20
A	JP 2012-167215 A (UBE INDUSTRIES LTD.) 2012.09.06 청구항 1 참조.	1-20
A	JP 63-278946 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.) 1988.11.16 청구항 1 참조.	1-20
A	JP 52-093730 A (NIPPON SHINYAKU CO., LTD.) 1977.08.06 청구항; 및 페이지 2 참조.	1-20

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
 “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 2017년 12월 18일 (18.12.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 12월 18일 (18.12.2017)
--	---

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
JP 62-039563 A	1987/02/20	없음	
KR 10-1586591 B1	2016/01/18	BR 112014005298 A2 CN 103764683 A CN 103764683 B EA 025835 B1 EA 201490584 A1 EP 2754674 A1 EP 2754674 A4 EP 2754674 B1 ES 2533045 T3 IN 1721CHN2014 A JP 5687768 B2 KR 10-2014-0028132 A SG 11201400392 A TW 201315749 A TW I466906 B US 2014-0213721 A1 US 9085653 B2 WO 2013-035589 A1	2017/03/28 2014/04/30 2016/01/20 2017/02/28 2014/07/30 2014/07/16 2017/07/16 2015/03/11 2015/04/07 2015/05/29 2015/03/18 2014/03/07 2014/08/28 2013/04/16 2015/01/01 2014/07/31 2015/07/21 2013/03/14
JP 2012-167215 A	2012/09/06	JP 5598365 B2	2014/10/01
JP 63-278946 A	1988/11/16	CA 1303264 C EP 0290883 A1 EP 0290883 B1 JP 06-057769 B2 JP 06-078450 B2 JP 63-278947 A US 4885338 A	1992/06/09 1988/11/17 1991/09/18 1994/08/03 1994/10/05 1988/11/16 1989/12/05
JP 52-093730 A	1977/08/06	JP 53-002850 B2	1978/02/01