

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2014년 10월 30일 (30.10.2014)



(10) 국제공개번호  
WO 2014/175562 A1

- (51) 국제특허분류:  
C08C 19/25 (2006.01) C08L 15/00 (2006.01)  
C08F 236/10 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002624
  - (22) 국제출원일: 2014년 3월 27일 (27.03.2014)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보:  
10-2013-0045823 2013년 4월 25일 (25.04.2013) KR  
10-2013-0089221 2013년 7월 29일 (29.07.2013) KR
  - (71) 출원인: (주) 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR];  
150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
  - (72) 발명자: 김진영 (KIM, Jin Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).  
이로미 (LEE, Ro Mi); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이상미 (LEE, Sang Mi); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최홍열 (CHOI, Heung Yeal); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전문석 (CHUN, Moon Seok); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: 조인제 (CHO, Inje); 135-911 서울시 강남구 테헤란로 129 부옥빌딩 3층 301호 뉴코리아국제특허법률사무소, Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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 제 21 조(3))



WO 2014/175562 A1

(54) Title: PROCESS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER, POLYMER PRODUCED BY PROCESS, AND RUBBER COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법, 이로부터 수득된 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a process for continuous production of a modified conjugated diene polymer, a polymer produced by the process, and a rubber composition comprising the same. The present invention provides a process for continuous production of a modified conjugated diene polymer having a high molecular weight and excellent processability by controlling molecular weight distribution.

(57) 요약서: 본 기재는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법, 이로부터 수득된 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것으로, 본 기재에 따르면, 고 분자량을 갖되 분자량 분포도 조절로 인해 가공성이 뛰어난 변성 공액 디엔계 중합체의 연속제조방법 등을 제공하는 효과가 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법, 이로부터 수득된 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물

#### 기술분야

- [1] 본 기재는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법, 이로부터 수득된 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고 분자량을 갖되 분자량 분포도 조절로 인해 가공성이 뛰어난 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법, 이로부터 수득된 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 자동차에 대한 안정성, 내구성 및 저연비화의 요구가 갈수록 높아지고 있다.
- [3] 이에 따라, 자동차용 타이어, 특히 지면과 접하는 타이어 트레드의 재료로서, 젖은 노면 저항성 및 기계적 강도가 뛰어나면서도, 구름 저항(rolling resistance)이 낮은 고무의 개발이 필요한 실정이다.
- [4] 종래 타이어 트레드는 공액 디엔계 고무에 상기와 같은 물성을 보강하기 위해 무기 충전제 등을 배합하여 사용하였으나, 히스테리시스 손실이 크든지 아니면 분산성이 떨어지는 문제가 있었다.

#### 발명의 상세한 설명

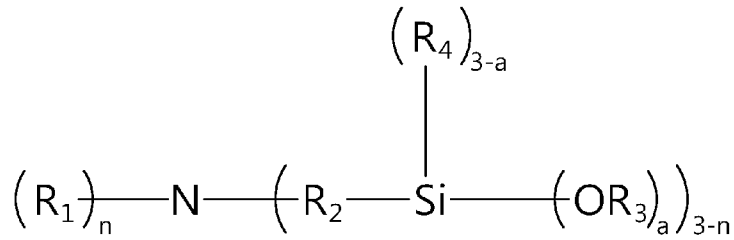
##### 기술적 과제

- [5] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 기재는 고 분자량을 갖으면서 분자량 분포도 조절로 인해 가공성이 뛰어난 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [6] 또한, 본 기재는 상기 제조방법으로 수득된 변성 공액 디엔계 중합체, 및 이를 포함하는 고무 조성물과, 이 고무 조성물을 포함하는 타이어를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [7] 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 기재에 의하여 모두 달성될 수 있다.

##### 과제 해결 수단

- [8] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 기재는 (a) 공액 디엔계 단량체 또는 공액 디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체를 용매 하에서 유기금속 화합물을 이용하여 중합시켜 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 활성 중합체에 하기 화학식 1
- [9] [화학식 1]

[10]



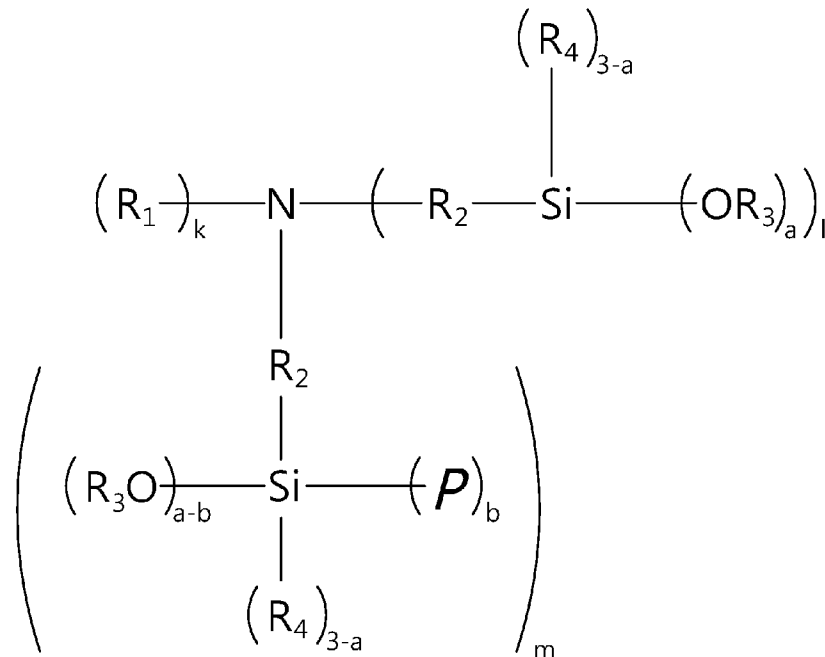
[11] (R<sub>1</sub>은 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R<sub>2</sub>는 알킬기 또는 알킬렌기이며, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 알킬기이고, a는 1 내지 3의 정수이고, n은 0 내지 2의 정수이다. 또한, n이 2인 경우 질소에 결합하는 두 개의 R<sub>1</sub>은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 동일한 방식으로 3-n이 2 이상인 경우에 그에 해당하는 기들(groups)은 서로 동일하거나 다를 수 있다.)로 표시되는 화합물을 투입하여 변성시키는 단계;를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법을 제공한다.

[12]

[13] 또한, 본 기재는 상기 제조 방법으로부터 수득되고, 하기 화학식 2

[14] [화학식 2]

[15]



[16] (R<sub>1</sub>은 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R<sub>2</sub>는 알킬기 또는 알킬렌기, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 알킬기이며, a는 1 내지 3의 정수이고, 1 및 k는 0 내지 2의 정수이며, m은 1 내지 3의 정수이고, 1+k+m은 3을 만족하며, p는 공액 디엔계 폴리머 사슬이고, b는 1 내지 3의 정수이다. 또한, k가 2인 경우 질소에 결합하는 두 개의 R<sub>1</sub>은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 동일한 방식으로 1과 m이 2 이상인 경우에 그에 해당하는 기들(groups)은 서로 동일하거나 다를 수 있다.)로 표시되는 중합체인

변성 공액 디엔계 중합체를 제공한다.

[17]

[18] 또한, 본 기재는 상기 변성 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 무기 충전제 0.1 내지 200 중량부를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물을 제공한다

[19]

[20] 또한, 본 기재는 상기 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물을 포함하여 이루어진 타이어를 제공한다.

**발명의 효과**

[21] 본 기재에 따르면, 고 분자량을 갖되 분자량 분포도 조절로 인해 가공성이 뛰어난 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법, 이로부터 수득된 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 효과가 있다.

**발명의 실시를 위한 최선의 형태**

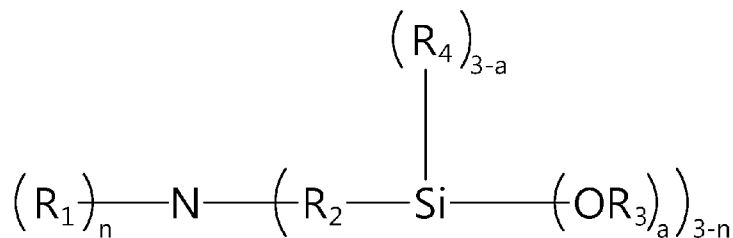
[22] 이하 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법, 이로부터 수득된 변성 공액 디엔계 중합체, 이 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이 고무 조성물을 포함하여 이루어진 타이어 등에 대하여 상세하게 설명한다.

[23]

[24] 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법은 (a) 공액 디엔계 단량체 또는 공액 디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체를 용매 하에서 유기금속 화합물을 이용하여 중합시켜 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 활성 중합체에 하기 화학식 1

[25] [화학식 1]

[26]



[27] (R<sub>1</sub>은 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R<sub>2</sub>는 알킬기 또는 알킬렌기이며, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 알킬기이고, a는 1 내지 3의 정수이고, n은 0 내지 2의 정수이다. 또한, n이 2인 경우 질소에 결합하는 두 개의 R<sub>1</sub>은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 동일한 방식으로 3-n이 2 이상인 경우에 그에 해당하는 기들(groups)은 서로 동일하거나 다를 수 있다.)로 표시되는 화합물을 투입하여 변성시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[28]

일례로, 상기 화합물은 비스(메틸디메톡시실릴프로필)-N-메틸아민, 비스(트리메톡시실릴프로필)-N-메틸아민, 비스(디에톡시메틸실릴

프로필)-N-메틸아민, 혹은 디에틸아미노프로필트리메톡시실란일 수 있다.

[29]

[30] 상기 공액 디엔계 단량체는 일례로 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[31]

상기 비닐 방향족 단량체는 일례로 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-(*p*-메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 또 다른 일례로 스티렌 또는  $\alpha$ -메틸스티렌일 수 있다.

[32]

상기 비닐 방향족 단량체는 공액 디엔 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 0.0001 내지 50 중량%, 10 내지 40 중량% 혹은 20 내지 40 중량%일 수 있다.

[33]

상기 용매는 일례로 탄화수소, 혹은 *n*-펜탄, *n*-헥산, *n*-헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[34]

[35]

상기 유기금속 화합물은 일례로 유기알칼리 금속 화합물, 유기리튬 화합물, 유기나트륨 화합물, 유기칼륨 화합물, 유기 루비듐 화합물 및 유기세슘 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[36]

또 다른 일례로, 상기 유기금속 화합물은 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, *n*-부틸리튬, *sec*-부틸리튬, *tert*-부틸리튬, *n*-데실리튬, *tert*-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, *n*-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-*n*-헵틸사이클로헥실리튬 및 4-사이클로펜틸리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[37]

또 다른 일례로, 상기 유기금속 화합물은 *n*-부틸리튬, *sec*-부틸리튬 혹은 이들의 혼합이다.

[38]

또 다른 일례로, 상기 유기금속 화합물은 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아미드, 나트륨 아미드 및 칼륨 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 또한 다른 유기금속 화합물과 병용하여 사용될 수도 있다.

[39]

상기 유기금속 화합물은 일례로 상기 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 내지 10 mmol, 0.05 내지 5 mmol, 0.1 내지 2 mmol 혹은 0.1 내지 1 mmol로 사용된다.

[40]

상기 유기금속 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 몰비는 일례로 1:0.1 내지 1:10, 혹은 1:0.5 내지 1:2이다.

[41]

본 기재의 금속 말단을 갖는 활성 중합체는 중합체 음이온과 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미한다.

[42]

- [43] 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법은 일례로 상기 (a)의 중합 시 극성첨가제를 더 첨가하여 중합시키는 것이다.
- [44] 상기 극성첨가제는 일례로 염기이고, 또 다른 일례로 에테르, 아민 또는 이들의 혼합이고, 혹은 테트라히드로퓨란, 디테트라히드로프로필프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이며, 또 다른 일례로 디테트라히드로프로필프로판, 트리에틸아민 또는 테트라메틸에틸렌디아민이다.
- [45] 상기 극성첨가제는 일례로, 투입되는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.001 내지 50 g, 0.001 내지 10 g, 0.005 내지 1 g, 혹은 0.005 내지 0.1 g으로 사용될 수 있다.
- [46] 또 다른 일례로, 상기 극성첨가제는 투입되는 유기금속 화합물 총 1 mmol을 기준으로 0.001 내지 10 g, 혹은 0.005 내지 5 g으로 사용될 수 있다.
- [47] 공액 디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이로 인해 대체로 블록 공중합체가 제조되기 쉬우나, 상기 극성첨가제를 첨가하는 경우 반응 속도가 느린 비닐 방향족 화합물의 반응 속도를 증가시켜 이에 상응하는 공중합체의 미세구조, 예를 들어 랜덤 공중합체를 유도하는 효과가 있다.
- [48] 상기 (a)의 중합은 일례로 음이온 중합일 수 있다.
- [49] 또 다른 일례로, 상기 (a)의 중합은 음이온에 의한 성장반응에 의해 활성 말단을 얻는 리빙 음이온 중합일 수 있다.
- [50] 상기 (a)의 중합은 일례로 승온 중합 혹은 정온 중합일 수 있다.
- [51] 상기 승온 중합은 유기금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가해 반응 온도를 높이는 단계를 포함하는 중합방법을 의미하고, 상기 정온 중합은 유기금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않는 중합방법을 의미한다.
- [52] 상기 (a)의 중합 온도는 일례로 -20 내지 200 °C, 0°C 내지 150 °C 혹은 10 내지 120 °C이다.
- [53]
- [54] 상기 (b) 변성시키는 단계는 일례로 비스(메틸디메톡시실릴프로필)-N-메틸아민, 비스(트리메톡시실릴프로필)-N-메틸아민, 비스(디에톡시메틸실릴프로필)-N-메틸아민, 디에틸아미노프로필트리메톡시실란 중에서 선택된 화합물을 1종 이상, 혹은 2 내지 3종 투입할 수 있다.
- [55] 또한, 상기 (b) 변성시키는 단계는 일례로 0 내지 90 °C에서 1분 내지 5 시간 동안 반응시키는 것이다.
- [56]

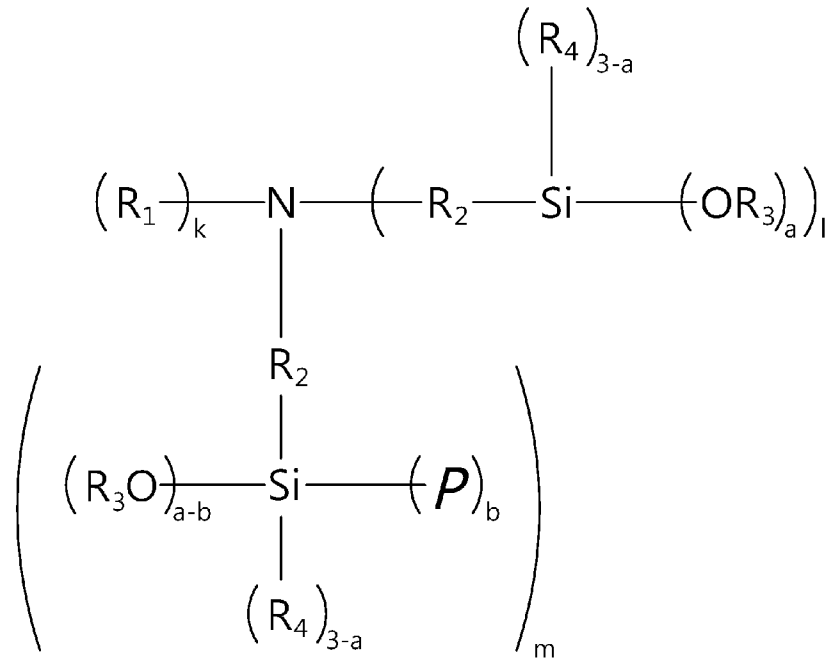
[57] 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법은 일례로 하나 또는 둘 이상의 반응기를 포함하는 연속식 중합방법일 수 있다.

[58]

[59] 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체는 일례로 상기 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법에 따라 제조되며, 하기 화학식 2

[60] [화학식 2]

[61]



[62] ( $R_1$ 은 알킬기 또는 알킬실릴기이고,  $R_2$ 는 알킬기 또는 알킬렌기이고,  $R_3$  및  $R_4$ 는 알킬기이며,  $a$ 는 1 내지 3의 정수이고,  $l$  및  $k$ 는 0 내지 2의 정수이며,  $m$ 은 1 내지 3의 정수이고,  $l+k+m$ 은 3을 만족하며,  $P$ 는 공액 디엔계 폴리머 사슬이고,  $b$ 는 1 내지 3의 정수이다. 또한,  $k$ 가 2 이상인 경우 질소에 결합하는 두개 이상의  $R_1$ 은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 동일한 방식으로  $l$ 과  $m$ 이 2 이상인 경우에 그에 해당하는 기들(groups)은 서로 동일하거나 다를 수 있다.)로 표시되는 중합체인 것을 특징으로 한다.

[63]

[64] 상기  $R_1$ 은 일례로 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬실릴기이다.

[65] 상기  $R_2$ 는 일례로 탄소수 1 내지 12의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 13의 알킬렌기이다.

[66] 상기  $R_3$  및  $R_4$ 는 일례로 탄소수 1 내지 12의 알킬기이다.

[67] 상기  $l$ 는 일례로 0 또는 1일 수 있다.

[68] 상기  $k$ 는 일례로 0 또는 1일 수 있고, 이 범위 내에서 히스테리시스 손실이 적고, 무기 충전제, 특히 실리카와의 상용성이 뛰어난 효과가 있다.

- [69] 상기  $m$ 은 일레로 1 또는 2이고, 또 다른 일레로 2 또는 3일 수 있다.
- [70] 상기  $p$ 는 총 수가 1 내지 9, 1 내지 5, 혹은 1 내지 3일 수 있고, 이 범위 내에서 타이어에 적용 시 젖은 노면 저항성 및 저연비성이 뛰어난 효과를 가져온다.
- [71]
- [72] 상기 화학식 2는 일레로  $k$ 가 1이고, 1이 0이며,  $m$ 이 2일 수 있다.
- [73] 다른 일레로, 상기 화학식 2는  $k$ 가 1이고, 1이 1이며,  $m$ 이 1일 수 있다.
- [74]
- [75] 상기 공액 디엔계 폴리머 사슬은 일레로 공액 디엔계 단량체 단독 혹은 공액 디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체로 이루어진 사슬일 수 있다.
- [76] 또 다른 일레로, 상기 공액 디엔계 폴리머 사슬은 공액 디엔 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 방향족 비닐계 단량체 0.0001 내지 50 중량%, 10 내지 40 중량% 혹은 20 내지 40 중량%를 포함하여 이루어진 폴리머 사슬일 수 있다.
- [77]
- [78] 상기 공액 디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체로 이루어진 폴리머 사슬은 일레로 랜덤 폴리머 사슬일 수 있다.
- [79] 상기 공액 디엔계 단량체는 일레로 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [80] 상기 비닐 방향족 단량체는 일레로 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-( $p$ -메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 또 다른 일레로는 스티렌 또는  $\alpha$ -메틸스티렌일 수 있다.
- [81] 상기 변성 공액 디엔계 중합체는 일레로 PDI가 0.5 내지 10, 0.5 내지 5, 혹은 1.0 내지 4.0일 수 있다.
- [82] 상기 변성 공액 디엔계 중합체는 일레로 무늬점도가 30 이상, 혹은 30 내지 110일 수 있다.
- [83] 또 다른 일레로, 상기 변성 공액 디엔계 중합체는 무늬점도가 40 내지 100, 혹은 45 내지 90일 수 있다.
- [84]
- [85] 상기 변성 공액 디엔계 중합체는 일레로 수평균분자량( $M_n$ )이 1,000 내지 2,000,000 g/mol, 10,000 내지 1,000,000 g/mol, 혹은 100,000 내지 1,000,000 g/mol 일 수 있다.
- [86] 상기 공액 디엔계 중합체는 일레로 비닐 함량이 18% 이상, 20% 이상, 혹은 30 내지 70% 일 수 있고, 이 범위 내에서 중합체의 유리전이온도가 상승되어 타이어에 적용시 주행저항 및 제동력과 같은 타이어에 요구되는 물성을 만족시킬 수 있을 뿐만 아니라, 연료소모를 줄이는 효과가 있다.



- [87] 이때 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단위체의 함량, 혹은 공액 디엔계 단량체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액 디엔계 단량체의 함량을 의미한다.
- [88]
- [89] 상기 변성 공액 디엔계 중합체는 점탄성의 특징에 있어서, 실리카 배합 후 DMA를 통하여 10 Hz로 측정하는 경우, 0 °C에서의 Tan  $\delta$ 값(Tan $\delta$  at 0°C)은 일례로 0.4 내지 1, 혹은 0.5 내지 1이고, 이 범위 내에서 종래 발명에 비해 노면 저항 또는 습윤 저항이 크게 향상되는 효과가 있다.
- [90] 또한, 60°C에서의 Tan  $\delta$ 값(Tan $\delta$  at 60°C)은 일례로 0.30 내지 0.20, 혹은 0.15 내지 0.10일 수 있고, 이 범위 내에서 종래 발명에 비하여 구름저항 또는 회전저항(RR)이 크게 향상되는 효과를 보인다.
- [91]
- [92] 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 무기 충전제 0.1 내지 200 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [93] 상기 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 다른 공액 디엔계 중합체를 더 포함할 수 있다.
- [94] 상기 다른 공액 디엔계 중합체는 일례로 SBR(styrene-butadiene rubber), BR(butadiene rubber), 천연고무 또는 이들의 혼합일 수 있다.
- [95] 상기 SBR은 일례로 SSSBR(solution styrene-butadiene rubber)일 수 있다.
- [96] 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 상기 변성 공액 디엔계 중합체 20 내지 100 중량부 및 이와 다른 공액 디엔계 중합체 0 내지 80 중량부를 포함하여 이루어진 것일 수 있다.
- [97] 또 다른 일례로, 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공액 디엔계 중합체 20 내지 99 중량부 및 이와 다른 공액 디엔계 중합체 1 내지 80 중량부를 포함하여 이루어진 것일 수 있다.
- [98] 또 다른 일례로, 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공액 디엔계 중합체 10 내지 100 중량부, 이와 다른 공액 디엔계 중합체 0 내지 90 중량부, 카본블랙 0 내지 100 중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진 것일 수 있다.
- [99] 또 다른 일례로, 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공액 디엔계 중합체 10 내지 100 중량부, 이와 다른 공액 디엔계 중합체 0 내지 90 중량부, 카본블랙 0 내지 100 중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하되, 상기 변성 공액 디엔계 중합체 및 이와 다른 공액 디엔계 중합체의 중량의 합은 100 중량부인 것일 수 있다.
- [100] 또 다른 일례로, 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공액 디엔계 중합체 10 내지 99 중량%와 이와 다른 공액 디엔계 중합체 1 내지 90 중량%로 이루어진 중합체 혼합물 100 중량부에, 카본블랙 1 내지 100 중량부,

- 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진 것일 수 있다.
- [101] 상기 무기 충전제는 일례로 10 내지 150 중량부, 혹은 50 내지 100 중량부일 수 있다.
- [102] 상기 무기 충전제는 일례로 카본블랙, 실리카계 충전제 또는 이들의 혼합일 수 있다.
- [103] 또 다른 일례로, 상기 무기 충전제는 실리카일 수 있는데, 이 경우 분산성이 크게 개선되고, 또한 실리카 입자가 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체의 말단과 결합(밀봉)함으로써 히스테리시스 손실이 크게 감소되는 효과가 있다.
- [104] 상기 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 오일 1 내지 100 중량부를 더 포함할 수 있다.
- [105] 상기 오일은 일례로 광물유나 연화제 등일 수 있다.
- [106] 상기 오일은 일례로 공액디엔계 공중합체 100 중량부에 대하여 10내지 100 중량부 혹은 20 내지 80 중량부로 사용될 수 있고, 이 범위 내에서 물성 발현이 잘되며, 또한 고무 조성물을 적당히 연화시켜 가공성이 우수한 효과가 있다.
- [107] 상기 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 타이어 혹은 타이어 트레드의 재료로 이용될 수 있다.
- [108]
- [109] 본 기재의 타이어는 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물을 포함하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [110]
- [111] 이하 본 기재의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [112] [실시예]
- [113] 실시예 1
- [114] 세 개의 반응기 중, 1기 및 2기 반응기를 중합 반응기로 하고, 3기 반응기를 변성 반응기로 하였다.
- [115] 구체적으로는, 수분 등의 불순물을 제거한 스티렌 2.373kg/h, 1,3-부타디엔 3.756kg/h, 노말헥산 4.086kg/h의 속도로 반응기에 들어가기 전 미리 혼합하였다. 혼합 용액을 1기 반응기에 연속적으로 공급하고, 이어서 극성첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 4.29g/h, n-부틸리튬 22.32mmol/h의 속도로 1기 반응기에 공급하고 반응기 내부 온도를 80°C가 되도록 조절하였다.
- [116] 상기 1기 반응기의 중합물을 2기 반응기의 상부로 연속적으로 공급하고 온도를 80°C로 유지하였다. 2기 반응기의 중합물을 3기 반응기의 상부로 연속적으로 공급하고, 비스(디에톡시메틸실릴프로필)-N-메틸아민을 10.27mmol/h의 속도로 연속적으로 공급하고 변성반응을 실시하였다. 이후 3기 반응기의 중합물을

이소프로필알코올과 산화방지제(윙스테인-K)가 8:2로 혼합되어있는 용액을 325g/h의 속도로 투입하여 중합을 정지시켰다.

[117] 상기 고무 중합물 100 중량부에 TDAE오일(약 -44 내지 약 -50°C 범위의 유리 전이 온도를 갖는 처리된 증류 방향족 추출물) 37.5phr을 섞은 후, 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 공액 디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공액 디엔계 중합체에 대한 분석결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[118]

[119] 실시에 2

[120] 상기 실시예 1에서 극성첨가제인 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 대신 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 3.9g/h의 속도로 1기 반응기에 연속적으로 공급한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 공액 디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공액 디엔계 중합체에 대한 분석결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[121]

[122] 비교예 1

[123] 상기 실시예 2에서 변성제인 비스(디에톡시메틸실릴프로필)-N-메틸아민 대신 커플링제인 N,N,N',N'-테트라글리시딜-m-크실렌디아민을 1.41mmol/h 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하여, 변성 공액 디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공액 디엔계 중합체에 대한 분석결과는 표 1에 나타내었다.

[124]

[125] 비교예 2

[126] 시판되고 있는 미변성 공액 디엔계 중합체(TUFDENE™ 3835, 아사히 카세이 제조)에 대한 분석결과를 하기 표 1에 나타내었다. 참고로, 상기 미변성 공액 디엔계 중합체(TUFDENE™ 3835)에 대하여는 실시예 1에서 사용한 TDAE 오일 대신 RAE 오일을 사용하였다.

[127]

[128] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 공액 디엔계 중합체의 분석은 하기의 방법으로 측정하여 이루어졌다.

[129] ㄱ) 무니점도: ALPHA Technologies사의 MV-2000을 이용하여 시편 무게 15g 이상 2개를 이용하여 1분 동안 예열한 후 100 °C에서 4분 동안 측정하였다.

[130] ㄴ) 스티렌 모노머 (SM) 및 비닐(Vinyl) 함량: NMR을 이용하여 측정하였다.

[131] ㄷ) 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn) 및 분자량분포도(PDI): 40 °C 조건하에서 GPC 분석으로 측정하였다. 이때 컬럼(Column)은 Polymer Laboratories사의 PLgel Olexis 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C 컬럼 한 자루를 조합하였고, 새로 교체한 컬럼은 모두 mixed bed 타입의 컬럼을 사용하였다. 또한, 분자량 계산시 GPC 기준물질(Standard material)로서 PS(Polystyrene)를

사용하였다.

[132] 표 1

[Table 1]

구분		실시예		비교예	
		1	2	1	2
시료		A	B	C	D
n-부틸리튬(mmol/h)		22.32	22.32	22.32	
극성첨가제(g/h)	a	4.29	-	4.29	
	b	-	3.9	-	-
변성제(mmol/h)		10.27	10.27	-	-
커플링제(g/h)		-	-	1.41	-
오일	종류	TDAE	TDAE	TDAE	RAE
	phr	37.9	37.3	37.2	37.5
무니점도(MV)		70	73	82	53
NMR(%)	SM	36	35	34	36
	Vinyl	28	25	26	26
GPC (x10 <sup>4</sup> )	Mn	54	66	72	33
	Mw	112	116	159	94
	PDI	2.1	1.8	2.2	2.8

[133] a: 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판

[134] b: N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민

[135] c:비스(디에톡시메틸실릴프로필)-N-메틸아민

[136] d: N,N,N',N'-테트라클리시딜-m-크실렌디아민

[137]

[138] 상기 표 1에 나타낸 시료 중 A, B, C 및 D 각각을 원료 고무로 하여, 하기 표 2에 나타낸 배합 조건으로 배합하여 공액 디엔계 중합체 고무 조성물을 제조하였다. 표 2 내 원료의 단위는 고무 100중량부 기준 phr이다.

[139]

[140] 구체적인 상기 공액 디엔계 중합체의 고무 조성물의 혼련방법으로는 온도제어장치를 부착한 반바리 믹서를 사용하여 제 1단의 혼련에서는 원료고무(공액 디엔계 중합체), 충전제, 유기실란 커플링제, 오일, 아연화, 스테아르산 산화방지제, 노화방지제, 왁스 및 촉진제를 혼련하였다. 이때 혼련기의 온도를 제어하고, 145 내지 155°C의 배출온도에서 1차 배합물을

얻었다. 제 2단의 혼련으로서 1차 배합물을 실은까지 냉각한 후 혼련기에 고무, 황 및 가황촉진제를 가하고, 100°C이하의 온도에서 믹싱을 하여 2차 배합물을 얻었다. 마지막으로 100°C에서 20분간 큐어링 킬정을 거쳐 가황 고무를 제조하였다.

[141] 표 2

[Table 2]

구분	물질	함량(단위: 중량부)
1단혼련	고무	137.5
	실리카	70.0
	커플링제	11.2
	오일	-
	아연화	3.0
	스테아르산	2.0
	산화방지제	2.0
	노화방지제	2.0
	왁스	1.0
2단혼련	고무촉진제	1.75
	황	1.5
	가황촉진제	2.0
	총 중량	233.95

[142]

[143] 각 제조된 가황 고무의 물성은 이하의 방법으로 측정하였다.

[144] 1) 인장실험

[145] ASTM 412의 인장시험법에 의해 시험편의 절단시 인장강도 및 300% 신장시 인장응력(300% 모듈러스)을 측정하였다.

[146] 2) 점탄성 특성

[147] TA사의 동적 기계 분석기를 사용하였다. 비틀림 모드로 주파수 10Hz, 각 측정 온도(-60~60°C)에서 변형을 변화시켜서 Tan δ값을 측정하였다. 페이니 효과는 변형 0.28% 내지 40%에서의 최소값과 최대값의 차이로 나타내었다. 페이니 효과가 작을수록 실리카 등 충전제의 분산성이 좋다. 저온 0°C Tanδ 값이 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C의 Tanδ 값이 낮을수록 히스테리시스 손실이 적고, 타이어의 저구름저항성, 즉 저연비성이 우수하다. 표 3에 가황 고무의 물성을 나타내었다.

[148] 표 3

[Table 3]

구분	실시예 3	실시예 4	비교예 3	비교예 4
시료	A	B	C	D
300% 모듈러스(Kgf/cm <sup>2</sup> )	136	126	122	120
인장강도(Kgf/cm <sup>2</sup> )	167	174	198	193
Tanδ at 0°C	0.834	0.686	0.655	0.647
Tanδ at 60°C	0.109	0.106	0.110	0.137
60°C ΔG'(페이니 효과)	0.46	0.43	0.51	0.54

[149]

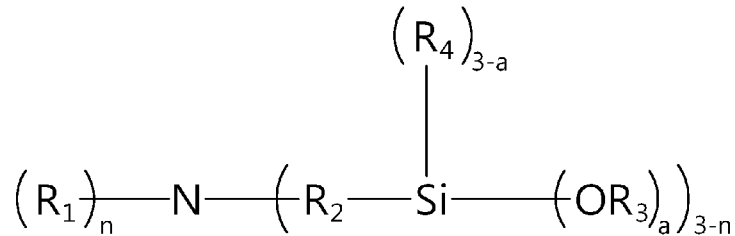
[150] 상기 표 3의 결과에서와 같이, 본 기재에 따른 실시예 3 내지 4의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물의 경우, 비교예 3 및 4에 비하여 300% 모듈러스(인장응력) 및 인장강도가 크게 향상이 되었고, 또한 0°C에서의 Tanδ 값이 높게 나타나 타이어에 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체가 포함되는 경우 젖은 노면에서의 저항성이 높음을 확인할 수 있었다.

[151] 또한, 본 기재에 따른 실시예 3 내지 4의 변성 공액 디엔계 중합체의 경우, 60°C에서의 Tanδ 값이 비교예 3 및 4에 비하여 더 낮게 나타나, 타이어에 본 기재의 변성 공액 디엔계 중합체가 포함되는 경우 구름 저항이 종래 기술에 비하여 낮은 값을 가짐을 확인할 수 있었다.

[152] 또한, 본 기재에 따른 실시예 3 내지 4의 변성 공액 디엔계 고무 공중합체의 경우 60°C에서 ΔG'값이 비교예 3 및 4에 비하여 크게 낮으므로, 실리카의 분산도가 크게 향상됨을 확인할 수 있었다.

### 청구범위

- [청구항 1] (a) 공액 디엔계 단량체 또는 공액 디엔계 단량체와 비닐 방향족 단량체를 용매 하에서 유기금속 화합물을 이용하여 중합시켜 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및  
 (b) 상기 활성 중합체에 하기 화학식 1  
 [화학식 1]



(R<sub>1</sub>은 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R<sub>2</sub>는 알킬기 또는 알킬렌기이며, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 알킬기이고, a는 1 내지 3의 정수이고, n은 0 내지 2의 정수이다. 또한, n이 2인 경우 질소에 결합하는 두 개의 R<sub>1</sub>은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 동일한 방식으로 3-n이 2 이상인 경우에 그에 해당하는 기들(groups)은 서로 동일하거나 다를 수 있다.)로 표시되는 화합물을 투입하여 변성시키는 단계;를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법.

- [청구항 2] 제 1항에 있어서,  
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은  
 비스(메틸디메톡시실릴프로필)-N-메틸아민,  
 비스(트리메톡시실릴프로필)-N-메틸아민,  
 비스(디에톡시메틸실릴 프로필)-N-메틸아민 및  
 디에틸아미노프로필트리메톡시실란 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법.

- [청구항 3] 제 1항에 있어서,  
 상기 유기금속 화합물은, 상기 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 내지 10 mmol로 사용되는 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법.

- [청구항 4] 제 1항에 있어서,  
 상기 유기금속 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의  
 몰비는, 1: 0.1 내지 1: 10인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법.

- [청구항 5] 제 1항에 있어서,

상기 (a)의 중합은, 극성첨가제가 더 투입되는 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법.

[청구항 6]

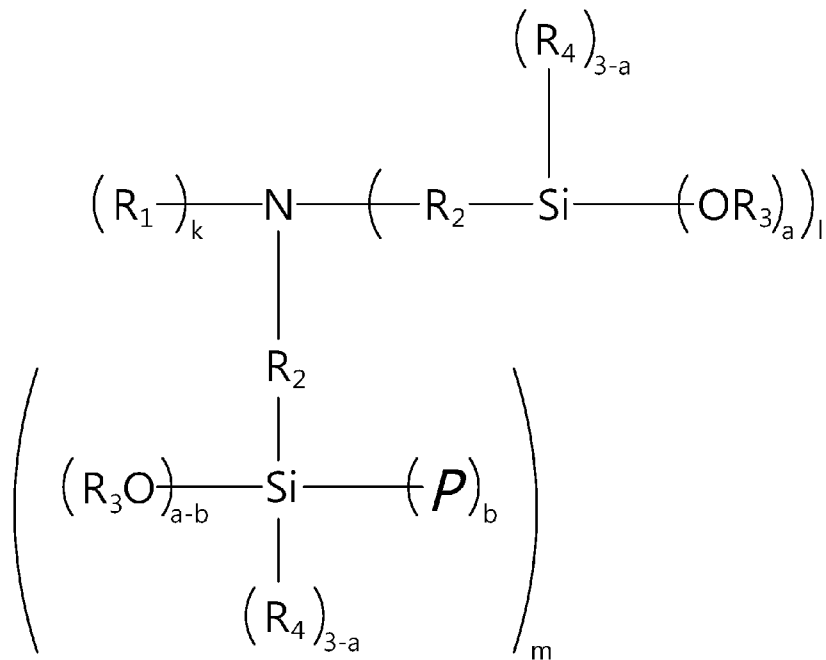
제 5항에 있어서,

상기 극성첨가제는, 상기 유기금속 화합물 총 1 mmol을 기준으로 0.001 내지 50 g으로 투입되는 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법.

[청구항 7]

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항의 변성 공액 디엔계 중합체의 연속 제조방법에 따라 제조되고, 하기 화학식 2

[화학식 2]



(R<sub>1</sub>은 알킬기 또는 알킬실릴기이고, R<sub>2</sub>는 알킬기 또는 알킬렌기이고, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 알킬기이며, a는 1 내지 3의 정수이고, l 및 k는 0 내지 2의 정수이며, m은 1 내지 3의 정수이고, l+k+m은 3을 만족하며, p는 공액 디엔계 폴리머 사슬이고, b는 1 내지 3의 정수이다. 또한, k가 2인 경우 질소에 결합하는 두 개의 R<sub>1</sub>은 서로 동일하거나 다를 수 있고, 동일한 방식으로 l과 m이 2 이상인 경우에 그에 해당하는 기들(groups)은 서로 동일하거나 다를 수 있다.)로 표시되는 중합체인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체.

[청구항 8]

제 7항에 있어서,

상기 화학식 2는, k가 1이고, l이 1이며, m이 1인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체.

[청구항 9]

제 7항에 있어서,



상기 공액 디엔계 폴리머 사슬은, 공액 디엔 단량체 및 비닐 방향족 단량체를 포함하여 이루어진 랜덤 공중합체 사슬인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체.

[청구항 10]

제 7항에 있어서,

상기 변성 공액 디엔계 중합체는, 수평균분자량이 1,000 내지 2,000,000 g/mol인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체.

[청구항 11]

제 7항에 있어서,

상기 변성 공액 디엔계 중합체는, 비닐 함량이 18% 이상인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체.

[청구항 12]

제 7항에 있어서,

상기 변성 공액 디엔계 중합체는, 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 방향족 비닐계 단량체가 10 내지 50 중량%로 포함된 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체.

[청구항 13]

제 7항에 있어서,

상기 변성 공액 디엔계 중합체는, 분자량 분포(PDI)가 1 내지 4인 것을 특징으로 하는 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 14]

제 7항 내지 제 13항 중 어느 한 항의 변성 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 무기 충전제 0.1 내지 200 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 15]

제 14항에 있어서,

상기 변성 공액디엔계 중합체 10 내지 100 중량%와 이와 다른 공액 디엔계 중합체 0 내지 90 중량%로 이루어진 중합체 혼합물 100 중량부에 카본블랙 0 내지 100 중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 16]

제 14항에 있어서,

상기 무기 충전제는, 실리카계 충전제인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 17]

제 14항의 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물을 포함하여 이루어진 타이어.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002624

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08C 19/25(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i*

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08C 19/25; C08K 3/36; C08L 9/06; C08L 15/00; B60C 1/00; C08L 9/00; C08F 236/10

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) &amp; Keywords: denaturation, conjugation, diene, polymerization, aromatic, vinyl, activation, metallic compounds, rubber, tire

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011-125698 A1 (JSR CORPORATION) 13 October 2011 See abstract; claim 1; paragraphs [0013], [0017], [0026], [0049], [0054], [0055] and [0059].	1-10,12-17
Y		11
Y	JP 2010-111753 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 20 May 2010 See abstract; claim 1; paragraphs [0020], [0034], [0050] and [0056].	11
A		1-10,12-17
A	JP 2008-285558 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 27 November 2008 See abstract; claims 1-8.	1-17
A	JP 2011-116823 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 16 June 2011 See abstract; claims 1-3.	1-17
A	JP 2010-116546 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 27 May 2010 See abstract; claims 1-4.	1-17

 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

"I" 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 JUNE 2014 (18.06.2014)

Date of mailing of the international search report

18 JUNE 2014 (18.06.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

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

International application No.

**PCT/KR2014/002624**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2011-125698 A1	13/10/2011	CA 2794701 A1	13/10/2011
		CN 102781968 A	14/11/2012
		EP 2554553 A1	06/02/2013
		EP 2554553 A4	07/08/2013
		JP 05196070 B2	15/05/2013
		KR 10-2013-0018729 A	25/02/2013
		SG 184296 A1	29/11/2012
		TW 201144328 A	16/12/2011
		US 2013-0023623 A1	24/01/2013
		JP 2010-111753 A	20/05/2010
CN 101735498 A	16/06/2010		
CN 101735498 B	13/03/2013		
EP 2184317 A1	12/05/2010		
EP 2184317 B1	18/04/2012		
JP 04881362 B2	22/02/2012		
US 2010-0108213 A1	06/05/2010		
JP 2008-285558 A	27/11/2008		
JP 2011-116823 A	16/06/2011	NONE	
JP 2010-116546 A	27/05/2010	CN 101724185 A	09/06/2010
		CN 101724185 B	23/10/2013
		EP 2184318 A2	12/05/2010
		EP 2184318 A3	04/08/2010
		EP 2184318 B1	19/03/2014
		JP 05394877 B2	22/01/2014
		US 2010-0099795 A1	22/04/2010

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**C08C 19/25(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 C08C 19/25; C08K 3/36; C08L 9/06; C08L 15/00; B60C 1/00; C08L 9/00; C08F 236/10

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: 변성, 공액, 디엔, 중합, 방향족, 비닐, 활성, 금속화합물, 고무, 타이어

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2011-125698 A1 (JSR CORPORATION) 2011.10.13 요약; 청구항 1; 단락 [0013],[0017],[0026],[0049],[0054],[0055] 및 [0059] 참조.	1-10, 12-17
Y		11
Y	JP 2010-111753 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 2010.05.20 요약; 청구항 1; 단락 [0020],[0034],[0050] 및 [0056] 참조.	11
A		1-10, 12-17
A	JP 2008-285558 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 2008.11.27 요약; 청구항 1-8 참조.	1-17
A	JP 2011-116823 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 2011.06.16 요약; 청구항 1-3 참조.	1-17
A	JP 2010-116546 A (SUMITOMO RUBBER IND. LTD.) 2010.05.27 요약; 청구항 1-4 참조.	1-17

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

국제조사의 실제 완료일 2014년 06월 18일 (18.06.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 06월 18일 (18.06.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김은희 전화번호 +82-42-481-5543
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2011-125698 A1	2011/10/13	CA 2794701 A1	2011/10/13
		CN 102781968 A	2012/11/14
		EP 2554553 A1	2013/02/06
		EP 2554553 A4	2013/08/07
		JP 05196070 B2	2013/05/15
		KR 10-2013-0018729 A	2013/02/25
		SG 184296 A1	2012/11/29
		TW 201144328 A	2011/12/16
		US 2013-0023623 A1	2013/01/24
		JP 2010-111753 A	2010/05/20
CN 101735498 A	2010/06/16		
CN 101735498 B	2013/03/13		
EP 2184317 A1	2010/05/12		
EP 2184317 B1	2012/04/18		
JP 04881362 B2	2012/02/22		
US 2010-0108213 A1	2010/05/06		
JP 2008-285558 A	2008/11/27	없음	
JP 2011-116823 A	2011/06/16	없음	
JP 2010-116546 A	2010/05/27	CN 101724185 A	2010/06/09
		CN 101724185 B	2013/10/23
		EP 2184318 A2	2010/05/12
		EP 2184318 A3	2010/08/04
		EP 2184318 B1	2014/03/19
		JP 05394877 B2	2014/01/22
		US 2010-0099795 A1	2010/04/22