



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2021-0147979  
 (43) 공개일자 2021년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 36/04* (2006.01) *C08F 4/14* (2006.01)  
*C08F 4/54* (2006.01) *C08F 8/30* (2006.01)  
*C08F 8/42* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C08F 36/04* (2013.01)  
*C08F 4/14* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2021-0069437  
 (22) 출원일자 2021년05월28일  
 심사청구일자 없음  
 (30) 우선권주장  
 1020200065109 2020년05월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**최수영**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
**이태철**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인태평양**

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **변성 공액디엔계 중합체의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 배합 물성이 우수하고 가공성이 개선된 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 4/545* (2013.01)

*C08F 8/30* (2013.01)

*C08F 8/42* (2013.01)

(72) 발명자

**박성호**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**최서원**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

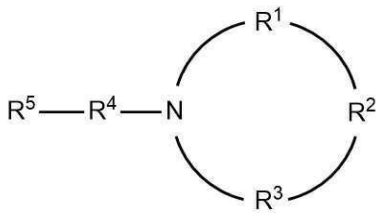
#### 청구항 1

(S1) 탄화수소 용매 중에서, 네오디뮴 화합물을 포함하는 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 포함하는 중합물을 제조하는 단계;

(S2) 상기 중합물을 하기 화학식 1로 표시되는 변성제와 반응시켜 변성 중합물을 제조하는 단계; 및

(S3) 상기 변성 중합물을 탈용매시키고 130℃ 이상의 온도에서 건조하는 단계;를 포함하는, 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$R^1$  내지  $R^3$ 은 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및  $-R^6COOR^7$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환된 3가 탄화수소기; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기이고,

단,  $R^1$  내지  $R^3$ 이 모두 동시에 3가 탄화수소기; 또는 2가 탄화수소기는 아니며,

$R^4$ 는 단일 결합; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기이고,

$R^5$ 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기; 할로젠; 시아노기; 또는  $-COR^8$ 이고,

$R^6$ 은 단일 결합; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기이고,

$R^7$ 은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고,

$R^8$ 은 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로아민기 및 탄소수 3 내지 10의 디실릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이다.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (S3)의 건조는 130 내지 170℃의 온도에서 수행되는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (S3)의 건조는 롤-밀(roll-mill), 익스펠러(expeller) 및 익스펜더(expende)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 수행되는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (S3)의 건조는 3 내지 20분 동안 수행되는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 단계 (S3)의 탈용매는 스팀 스트리핑으로 수행되는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서,

$R^1$  내지  $R^3$ 은 각각 독립적으로  $-R^6COOR^7$ 로 치환된 3가 탄화수소기; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기이고,

단,  $R^1$  내지  $R^3$ 이 모두 동시에 3가 탄화수소기; 또는 2가 탄화수소기는 아니며,

$R^4$ 는 단일 결합; 또는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기고,

$R^5$ 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환된 실릴기; 할로젠; 시아노기; 또는  $-COR^8$ 이며,

$R^6$ 은 단일 결합이고,

$R^7$ 은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기이며,

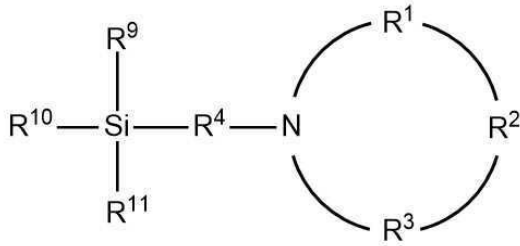
$R^8$ 은 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로아민기 및 탄소수 3 내지 10의 디실릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 하기 화학식 2로 표시되는 변성제인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환된 3가 탄화수소기; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기이고,

R<sup>2</sup>는 -R<sup>6</sup>COOR<sup>7</sup>로 치환된 3가 탄화수소기이며,

R<sup>4</sup> 및 R<sup>6</sup>은 단일 결합이고,

R<sup>7</sup>은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기며,

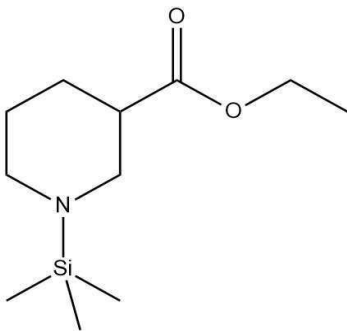
R<sup>9</sup> 내지 R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 수소; 또는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

#### 청구항 8

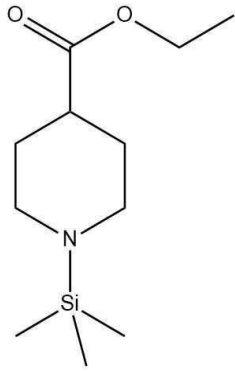
청구항 7에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 변성제는 하기 화학식 2-1 내지 2-3로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

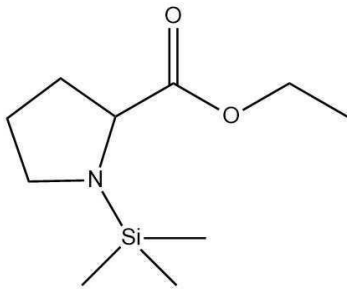
[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



[화학식 2-3]



### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 촉매 조성물은 네오디뮴 화합물, 제1 알킬화제, 제2 알킬화제 및 할로겐 화합물을 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

### 청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 배합 물성이 우수하고 가공성이 개선된 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 주행저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 웨트 스키드 저항으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다. 타이어의 주행저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50 내지 80℃의 반발탄성, Tan δ, 굽리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 Tan δ 또는 굽리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.

- [0004] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 웨트 스키드 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 (공)중합체가 유화중합이나 용액 중합에 의해 제조되어 타이어용 고무로서 이용되고 있다.
- [0005] 상기의 BR 또는 SBR을 타이어용 고무 재료로 이용하는 경우에는, 타이어 요구 물성을 얻기 위하여 통상적으로 실리카나 카본블랙 등의 충전제를 함께 블렌딩하여 사용하고 있다. 그러나, 상기 BR 또는 SBR과 충전제의 친화성이 좋지 못하여 오히려 내마모성, 내크랙성 또는 가공성 등을 비롯한 물성이 저하되는 문제가 있다.
- [0006] 이에, SBR과 실리카나 카본블랙 등의 충전제의 분산성을 높이기 위한 방법으로서, 유기 리튬을 이용한 음이온 중합으로 얻어지는 공액디엔계 중합체의 중합활성 부위를 충전제와 상호작용 가능한 관능기로 변성하는 방법이 제안되었다. 예컨대, 공액디엔계 중합체의 중합활성 말단을 주석계 화합물로 변성하거나, 아미노기를 도입하는 방법 또는 알콕시실란 유도체로 변성하는 방법 등이 제안되었다.
- [0007] 또한, BR과 실리카나 카본블랙 등의 충전제의 분산성을 높이기 위한 방법으로서 란탄 계열 희토류 원소 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 이용한 배위 중합에 의해 얻어지는 리빙 중합체에 있어서, 리빙 활성 말단을 특정의 커플링제나 변성제에 의해 변성하는 방법이 개발되었다. 한편, 말단이 변성된 중합체의 경우 충전제와의 친화성이 개선되어 배합 물성, 예컨대 인장 특성 및 점탄성 특성이 향상되는 장점이 있으나, 그에 반해 배합 가공성이 크게 감소되어 가공성이 좋지 못한 문제가 있다.
- [0008] 또한, 용액 중합에 의해 제조하는 경우, 용액 중합에 의해 생성된 중합체 용액에 함유되어 있는 중합체를 회수하기 위해서는 중합체 용액을 수세하고 촉매 잔사 등을 분해하여 제거한 후, 탈휘처리하여 중합체 용액으로부터 용매 및 미반응 단량체, 또는 잔류하는 소량의 물 등의 휘발 성분을 제거해야 한다. 이러한, 탈휘처리로는 스티프 스트리핑과 같은 스트리핑에 의한 탈용매가 주로 이용되고 있다.
- [0009] 상기 스트리핑은 스트리핑 용액(예컨대, 스트리핑 스티프)을 중합체 용액에 접촉시켜 탈용매시키는 방법으로, 계내가 평형상태가 되어 효율적인 탈용매를 할 수 없는 경향이 있으며, 이에 기액 혼합기 등을 이용하여 중합체 용액과 스트리핑 용액을 접촉시키는 방법이 제안된바 있으나 원활한 탈용매가 이루어지지 않은 문제가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0011] (특허문헌 0001) JP 3175350 B2

**발명의 내용**

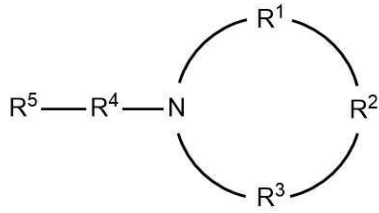
**해결하려는 과제**

- [0012] 본 발명의 목적은 용액 중합으로 제조된 변성 중합체로부터 용매를 효율적으로 제거하고 높은 온도에서 건조시킴으로써, 가공성과 인장 특성, 점탄성 특성이 모두 우수하게 나타나는 변성 공액디엔계 중합체를 제조하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 (S1) 탄화수소 용매 중에서, 네오디뮴 화합물을 포함하는 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 포함하는 중합물을 제조하는 단계; (S2) 상기 중합물을 하기 화학식 1로 표시되는 변성제와 반응시켜 변성 중합물을 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 변성 중합물을 탈용매시키고 130℃ 이상의 온도에서 건조하는 단계;를 포함하는, 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서,

[0018]  $R^1$  내지  $R^3$ 은 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및  $-R^6COOR^7$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환된 3가 탄화수소기; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기이고,

[0019] 단,  $R^1$  내지  $R^3$ 이 모두 동시에 3가 탄화수소기; 또는 2가 탄화수소기는 아니며,

[0020]  $R^4$ 는 단일 결합; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기이고,

[0021]  $R^5$ 는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기; 할로젠; 시아노기; 또는  $-COR^8$  이고,

[0022]  $R^6$ 은 단일 결합; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기이고,

[0023]  $R^7$ 은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고,

[0024]  $R^8$ 은 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로아민기 및 탄소수 3 내지 10의 디실릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이다.

### 발명의 효과

[0026] 본 발명의 제조방법으로 제조된 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 변성제를 이용하여 충전제와 친화력이 우수하여 배합 물성이 향상되면서도 높은 온도에서의 건조를 통해 분지화도가 높게 제조되어 가공성 또한 우수한 특징이 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

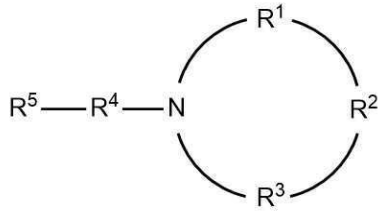
[0028] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0029] 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.

[0031] 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은, (S1) 탄화수소 용매 중에서, 네오디뮴 화합물을 포함하는 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 포함하는 중합물을 제조하는 단계; (S2) 상기 중합물을 하기 화학식 1로 표시되는 변성제와 반응시켜 변성 중합물을 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 변성 중합물을 탈용매시키고 130℃ 이상의 온도에서 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.



[0032] [화학식 1]



[0033]

[0034] 상기 화학식 1에서,

[0035] R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 -R<sup>6</sup>COOR<sup>7</sup>로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환된 3가 탄화수소기; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기이고,

[0036] 단, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>이 모두 동시에 3가 탄화수소기; 또는 2가 탄화수소기는 아니며,

[0037] R<sup>4</sup>는 단일 결합; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기이고,

[0038] R<sup>5</sup>는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기; 할로젠; 시아노기; 또는 -COR<sup>8</sup>이고,

[0039] R<sup>6</sup>는 단일 결합; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기이고,

[0040] R<sup>7</sup>는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기이고,

[0041] R<sup>8</sup>는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로아민기 및 탄소수 3 내지 10의 디실릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종이다.

[0043] 단계 (S1)

[0044] 탄화수소 용매 중에서, 네오디뮴 화합물을 포함하는 촉매 조성물 존재 하에 공액디엔계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 포함하는 중합물을 제조하는 단계로, 여기에서 활성 중합체는 공액디엔계 단량체의 중합체로서 유기금속 부위를 포함하는 것을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 중합은 탄화수소 용매 중에서 용액 중합으로 수행되었기에 상기 중합물에는 활성 중합체 뿐만 아니라 탄화수소 용매, 미반응 단량체 등이 포함되어 있을 수 있다.

[0045] 상기 유기금속 부위는 중합체의 말단의 활성화된 유기금속 부위(분자쇄 말단의 활성화된 유기금속 부위), 주 사슬 중의 활성화된 유기금속 부위 또는 측쇄(결사슬) 중의 활성화된 유기금속 부위일 수 있으며, 이 중에서도 음이온 중합 또는 배위 음이온 중합에 의해 공중합체의 활성화된 유기금속 부위를 얻는 경우 상기 유기금속 부위는 말단의 활성화된 유기금속 부위를 나타내는 것일 수 있다.

[0046] 상기 중합은 배치(batch)법, 연속법, 또는 반연속법으로 수행될 수 있다. 구체적인 예로, 상기 활성 중합체 제조를 위한 중합은 탄화수소 용매 중에서 상기 촉매 조성물에 대해 공액디엔계 단량체를 투입하여 접촉시킴으로써 실시될 수 있다.

[0047] 또한, 상기 중합은 승온 중합, 등온 중합 또는 정온 중합(단열 중합)일 수 있다.

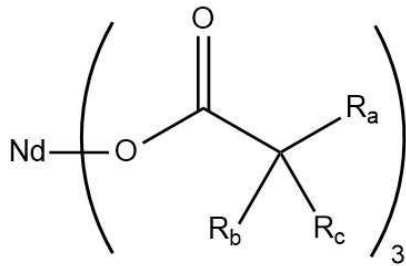
[0048] 여기에서, 정온 중합은 촉매 조성물의 투입 후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 나타내는 것이고, 상기 승온 중합은 촉매 조성물의 투입 후 임의로 열을 가하여 온도를 증가시키는 중합방법을 나타내는 것이며, 상기 등온 중합은 촉매 조성물의 투입 후 열을 가하여 열을 증가시키거나 열을 뺀 반응물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 나타내는 것이다.

- [0050] 상기 중합은 -20 내지 200℃의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 50 내지 150℃, 더욱 구체적으로는 10 내지 120℃, 또는 60 내지 90℃의 온도범위에서 15분 내지 3시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 만약, 상기 중합 시 온도가 200℃를 초과하는 경우에는 중합 반응을 충분히 제어하기 어렵고, 생성된 공액디엔계 중합체의 시스-1,4 결합 함량이 낮아질 우려가 있으며, 온도가 -20℃ 미만이면 중합반응 속도 및 효율이 저하될 우려가 있다.
- [0051] 또한, 상기 중합은 공액디엔계 중합체 100% 전환율에 이를 때까지 상기한 온도 범위 내에서 5분 내지 1시간 동안 수행될 수 있으며, 구체적으로 15분 내지 1시간 동안 수행될 수 있다.
- [0053] 상기 공액디엔계 단량체로는 통상 공액디엔계 중합체의 제조에 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 상기 공액디엔계 단량체는 구체적으로 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 또는 2,4-헥사디엔 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔일 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 중합반응시 최종 제조되는 활성 중합체의 물성적 특성을 고려하여 상기 공액디엔계 단량체와 공중합 가능한 그 외의 단량체를 더 사용할 수도 있으며, 구체적으로 스티렌, p-메틸 스티렌, α-메틸스티렌, 1-비닐나프탈렌, 3-비닐톨루엔, 에틸비닐벤젠, 디비닐벤젠, 4-시클로헥실스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌 등과 같은 방향족 비닐 단량체 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 그 외의 단량체는 중합반응에 사용되는 단량체 총 중량에 대하여 20중량% 이하의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0055] 이 때, 상기 공액디엔계 단량체는 공액디엔계 중합체 제조를 위해 사용되는 양이 전체로 용매에 용해되어 사용되는 것이 아니라, 전체 사용량의 일부가 중합 용매에 용해되어 중합된 후, 중합 전환율에 따라 1회 이상, 구체적으로는 2회 이상, 보다 구체적으로는 2회 내지 4회 분할투입될 수 있다.
- [0057] 상기 탄화수소 용매는 비극성 용매일 수 있다. 구체적으로 상기 탄화수소 용매는 펜탄, 헥산, 이소펜탄, 헵탄, 옥탄, 이소옥탄 등과 같은 지방족 탄화수소 용매; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등과 같은 시클로지방족 탄화수소 용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소 용매 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 구체적인 예로 상기 탄화수소 용매는 헥산 등과 같은 지방족 탄화수소 용매일 수 있다. 상기 중합 용매의 사용시 단량체의 농도는 특별히 한정되지 않으나, 3중량% 내지 80중량%, 보다 구체적으로는 10중량% 내지 30중량%일 수 있다.
- [0059] 상기 촉매 조성물은 공액디엔계 단량체 총 100 g 기준으로 네오디뮴 화합물이 0.03 내지 0.15 mmol이 되게 하는 양으로 사용하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 상기 네오디뮴 화합물이 공액디엔계 단량체 총 100 g 기준으로 0.05 내지 0.15 mmol이 되게 하는 양으로 사용하는 것일 수 있다.
- [0060] 상기 네오디뮴 화합물은 후술하는 제1 알킬화제 및 제2 알킬화제에 의해 활성화된 후, 공액디엔계 단량체의 중합을 위한 촉매 활성종을 형성한다.
- [0061] 상기 네오디뮴 화합물은 이의 카르복실산염(예를 들면, 네오디뮴 초산염, 네오디뮴 아크릴산염, 네오디뮴 메타크릴산염, 네오디뮴 글루콘산염, 네오디뮴 구연산염, 네오디뮴 푸마르산염, 네오디뮴 유산염, 네오디뮴 말레산염, 네오디뮴 옥살산염, 네오디뮴 2-에틸헥사노에이트, 네오디뮴 네오 데카노에이트 등); 유기인산염(예를 들면, 네오디뮴 디부틸 인산염, 네오디뮴 디펜틸 인산염, 네오디뮴 디헥실 인산염, 네오디뮴 디헵틸 인산염, 네오디뮴 디옥틸 인산염, 네오디뮴 비스(1-메틸 헵틸) 인산염, 네오디뮴 비스(2-에틸헥실) 인산염, 또는 네오디뮴 디데실 인산염 등); 유기 포스폰산염(예를 들면, 네오디뮴 부틸 포스폰산염, 네오디뮴 펜틸 포스폰산염, 네오디뮴 헥실 포스폰산염, 네오디뮴 헵틸 포스폰산염, 네오디뮴 옥틸 포스폰산염, 네오디뮴(1-메틸 헵틸) 포스폰산염, 네오디뮴(2-에틸헥실) 포스폰산염, 네오디뮴 디실 포스폰산염, 네오디뮴 도데실 포스폰산염 또는 네오디뮴 옥타데실 포스폰산염 등); 유기 포스핀산염(예를 들면, 네오디뮴 부틸포스핀산염, 네오디뮴 펜틸포스핀산염, 네오디뮴 헥실 포스핀산염, 네오디뮴 헵틸 포스핀산염, 네오디뮴 옥틸 포스핀산염, 네오디뮴(1-메틸 헵틸) 포스핀산염 또는 네오디뮴(2-에틸헥실) 포스핀산염 등); 카르밤산염(예를 들면, 네오디뮴 디메틸 카르밤산

염, 네오디뮴 디에틸 카르밤산염, 네오디뮴 디이소프로필 카르밤산염, 네오디뮴 디부틸 카르밤산염 또는 네오디뮴 디벤질 카르밤산염 등); 디티오 카르밤산염(예를 들면, 네오디뮴 디메틸디티오카르바민산염, 네오디뮴 디에틸디티오카르바민산염, 네오디뮴 디이소프로필 디티오 카르밤산염 또는 네오디뮴 디부틸디티오카르바민산염 등); 크산토겐산염(예를 들면, 네오디뮴 메틸 크산토겐산염, 네오디뮴 에틸 크산토겐산염, 네오디뮴 이소프로필 크산토겐산염, 네오디뮴 부틸 크산토겐산염, 또는 네오디뮴 벤질 크산토겐산염 등); β-디케토네이트(예를 들면, 네오디뮴 아세틸아세토네이트, 네오디뮴 트리플루오로아세틸 아세토네이트, 네오디뮴 헥사플루오로아세틸 아세토네이트 또는 네오디뮴 벤조일 아세토네이트 등); 알콕시드 또는 알릴옥시드(예를 들면, 네오디뮴 메톡사이드, 네오디뮴 에톡시드, 네오디뮴 이소프로폭사이드, 네오디뮴 페녹사이드 또는 네오디뮴 노닐 페녹사이드 등); 할로겐화물 또는 의사 할로겐화물(네오디뮴 불화물, 네오디뮴 염화물, 네오디뮴 브롬화물, 네오디뮴 요오드화물, 네오디뮴 시안화물, 네오디뮴 시안산염, 네오디뮴 티오시안산염, 또는 네오디뮴 아지드 등); 옥시할라이드(예를 들면, 네오디뮴 옥시플루오라이드, 네오디뮴 옥시 클로라이드, 또는 네오디뮴 옥시 브로마이드 등); 또는 1 이상의 네오디뮴 원소-탄소 결합을 포함하는 유기 네오디뮴 함유 화합물(예를 들면, Cp<sub>3</sub>Nd, Cp<sub>2</sub>NdR, Cp<sub>2</sub>NdCl, CpNdCl<sub>2</sub>, CpNd(시클로옥타테트라엔), (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NdR, NdR<sub>3</sub>, Nd(알릴)<sub>3</sub>, 또는 Nd(알릴)<sub>2</sub>Cl 등, 상기 R은 하이드로카르빌기이다) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0063] 구체적으로, 상기 네오디뮴 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것일 수 있다.

[0064] [화학식 3]



[0065]

[0066] 상기 화학식 3에서,

[0067] R<sub>a</sub> 내지 R<sub>c</sub>는 서로 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬기이고, 단, R<sub>a</sub> 내지 R<sub>c</sub>가 모두 동시에 수소는 아니다.

[0068] 또한, 올리고머화에 대한 우려 없이 용매에 대한 우수한 용해도, 촉매 활성종으로의 전환율 및 이에 따른 촉매 활성 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 네오디뮴 화합물은 보다 구체적으로 상기 화학식 3에서 R<sub>a</sub>가 탄소수 4 내지 12의 알킬기이고, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 2 내지 8의 알킬기이되, 단 R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>가 동시에 수소가 아닌 것일 수 있다.

[0069] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 3에서 상기 R<sub>a</sub>는 탄소수 6 내지 8의 알킬기이고, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 2 내지 6의 알킬기일 수 있으며, 이때 상기 R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 동시에 수소가 아닐 수 있다.

[0070] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 3에서, 상기 R<sub>a</sub>는 탄소수 6 내지 8의 알킬기이고, R<sub>b</sub> 및 R<sub>c</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 6의 알킬기일 수 있다.

[0071] 이와 같이, 상기 화학식 3로 표시되는 네오디뮴 화합물은 α(알파) 위치에 탄소수 2 이상의 다양한 길이의 알킬기를 치환기로 포함하는 카르복실레이트 리간드를 포함함으로써, 네오디뮴 중심 금속 주위에 입체적인 변화를 유도하여 화합물 간의 엉김 현상을 차단할 수 있고, 이에 따라, 올리고머화를 억제할 수 있는 효과가 있다. 또한, 이와 같은 네오디뮴 화합물은 용매에 대한 용해도가 높고, 촉매 활성종으로의 전환에 어려움이 있는 중심 부분에 위치하는 네오디뮴 비율이 감소되어 촉매 활성종으로의 전환율이 높은 효과가 있다.

[0072] 보다 구체적으로, 상기 네오디뮴 화합물은 Nd(2-에틸헥사노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디메틸 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디에틸 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디프로필 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디부틸 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디헥실 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디옥틸 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-에틸-2-프로필 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-에틸-2-부틸 데카노에이트)<sub>3</sub>,

Nd(2-에틸-2-헥실 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-프로필-2-부틸 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-프로필-2-헥실 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-프로필-2-이소프로필 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-부틸-2-헥실 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-헥실-2-옥틸 데카노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디에틸 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디프로필 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디부틸 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디헥실 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-에틸-2-프로필 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-에틸-2-헥실 옥타노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디에틸 노나노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디프로필 노나노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디부틸 노나노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2,2-디헥실 노나노에이트)<sub>3</sub>, Nd(2-에틸-2-프로필 노나노에이트)<sub>3</sub> 및 Nd(2-에틸-2-헥실 노나노에이트)<sub>3</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것일 수 있다.

[0073] 또한, 상기 네오디뮴 화합물의 용해도는 상온(23±5℃)에서 비극성 용매 6g 당 약 4g 이상일 수 있다. 상기 네오디뮴 화합물의 용해도는 탁한 현상 없이 맑게 용해되는 정도를 의미하는 것으로, 이와 같이 높은 용해도를 나타냄으로써 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

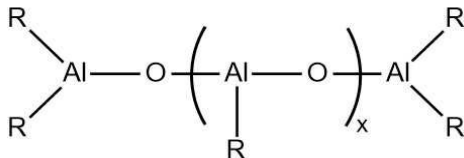
[0074] 또한, 상기 네오디뮴 화합물은 루이스 염기와의 반응물의 형태로 사용될 수도 있다. 이 반응물은 루이스 염기에 의해, 네오디뮴 화합물의 용매에 대한 용해성을 향상시키고, 장기간 안정한 상태로 저장할 수 있는 효과가 있다. 상기 루이스 염기는 일례로 네오디뮴 원소 1 몰 당 30 몰 이하, 또는 1 내지 10 몰의 비율로 사용될 수 있다. 상기 루이스 염기는 일례로 아세틸아세톤, 테트라히드로푸란, 피리딘, N,N-디메틸포름아미드, 티오펜, 디페닐에테르, 트리에틸아민, 유기인 화합물 또는 1가 또는 2가의 알코올 등일 수 있다.

[0076] 상기 촉매 조성물은 네오디뮴 화합물과 함께, 제1 알킬화제, 제2 알킬화제, 할로겐화물, 공액디엔계 단량체 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0077] (a) 제1 알킬화제

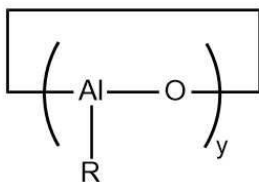
[0078] 상기 제1 알킬화제는 알루미늄옥산일 수 있으며, 상기 알루미늄옥산은 트리히드로카르빌 알루미늄계 화합물에 물을 반응시킴으로써 제조된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 알루미늄옥산은 하기 화학식 4a의 직쇄 알루미늄옥산 또는 화학식 4b의 환형 알루미늄옥산일 수 있다.

[0079] [화학식 4a]



[0080]

[0081] [화학식 4b]



[0082]

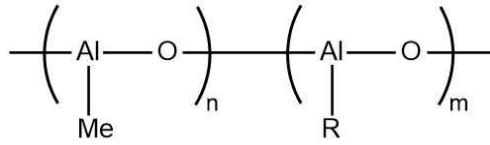
[0083] 상기 화학식 4a 및 화학식 4b에서, R은 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 결합하는 1가의 유기기로서, 하이드로카르빌기일 수 일 수 있으며, x 및 y는 서로 독립적으로 1 이상의 정수, 구체적으로는 1 내지 100, 더 구체적으로는 2 내지 50의 정수일 수 있다.

[0084] 보다 더 구체적으로는, 상기 알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산(MAO), 변성 메틸알루미늄옥산(MMAO), 에틸알루미늄옥산, n-프로필알루미늄옥산, 이소프로필알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, n-펜틸알루미늄옥산, 네오펜틸알루미늄옥산, n-헥실알루미늄옥산, n-옥틸알루미늄옥산, 2-에틸헥실알루미늄옥산, 시클로헥실알루미늄옥산, 1-메틸시클로펜틸알루미늄옥산, 페닐알루미늄옥산 또는 2,6-디메틸페닐 알루미늄옥산 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0085] 또한, 상기 변성 메틸알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산의 메틸기를 수식기(R), 구체적으로는 탄소수 2 내지 20의 탄

화수소기로 치환한 것으로, 구체적으로는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, R은 앞서 정의한 바와 같으며, m 및 n은 서로 독립적으로 2 이상의 정수일 수 있다. 또한, 상기 화학식 5에서, Me는 메틸기(methyl group)을 나타내는 것이다.

구체적으로, 상기 화학식 5에서 상기 R은 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 알릴기 또는 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 에틸기, 이소부틸기, 헥실기 또는 옥틸기 등과 같은 탄소수 2 내지 10의 알킬기이고, 보다 더 구체적으로는 이소부틸기일 수 있다.

더 구체적으로, 상기 변성 메틸알루미늄옥산은 메틸알루미늄옥산의 메틸기의 약 50 몰% 내지 90 몰%를 상기한 탄화수소기로 치환한 것일 수 있다. 변성 메틸알루미늄옥산 내 치환된 탄화수소기의 함량이 상기 범위 내일 때, 알킬화를 촉진시켜 촉매활성을 증가시킬 수 있다.

이와 같은 변성 메틸알루미늄옥산은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으며, 구체적으로는 트리메틸알루미늄과 트리메틸알루미늄 이외의 알킬알루미늄을 이용하여 제조될 수 있다. 이때 상기 알킬알루미늄은 트리이소부틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리헥실알루미늄 또는 트리옥틸알루미늄 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조되는 변성 공액디엔계 중합체의 분자량 분포를 좁게 형성할 수 있고, 이에 따른 중합체의 물성 개선 측면에서 바람직하게, 상기 제1 알킬화제는 메틸알루미늄옥산 또는 변성 메틸알루미늄옥산일 수 있다.

(b) 제2 알킬화제

본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제2 알킬화제는 히드로카르빌알루미늄 디하이드라이드일 수 있으며, 구체적으로 상기 제2 알킬화제는 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH), 디-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 디펜틸알루미늄 하이드라이드, 디-p-톨릴알루미늄 하이드라이드, 디벤질알루미늄 하이드라이드, 페닐에틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐이소프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐이소부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴에틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 벤질에틸알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질이소프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 벤질이소부틸알루미늄 하이드라이드 또는 벤질-n-옥틸알루미늄 하이드라이드 등의 디히드로카르빌알루미늄 하이드라이드; 에틸알루미늄 디하이드라이드, n-프로필알루미늄 디하이드라이드, 이소프로필알루미늄 디하이드라이드, n-부틸알루미늄 디하이드라이드, 이소부틸알루미늄 디하이드라이드 및 n-옥틸알루미늄 디하이드라이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

상기 촉매 조성물에 있어서, 알킬화제는 히드로카르빌기를 다른 금속으로 전달할 수 있는 유기금속 화합물로서 조촉매의 역할을 하는 것일 수 있다.

또한, 본 발명의 촉매 조성물은 필요에 따라 상기의 제1 및 제2 알킬화제 외 통상 공액디엔계 중합체의 제조시 알킬화제로서 사용되는 통상적인 알킬화제를 더 포함할 수 있으며, 이러한 알킬화제로는 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리펜틸알루미늄, 트리헥실알루미늄, 트리시클로헥실알루미늄, 트리옥틸알루미늄 등의 알킬알루미늄; 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디펜틸마그네슘, 또는 디벤질마그네슘과 같은 알킬마그네슘 화합물 등을 들 수 있고, 또 상기 유기 리튬 화합물로는 n-부틸리튬 등과 같은 알킬 리튬 화합물 등을 들 수 있다.



- [0097] (c) 할로젠 화합물
- [0098] 상기 할로젠 화합물은 그 종류가 특별히 한정되지 않지만, 통상 디엔계 중합체의 제조시 할로젠 화합물로서 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다.
- [0099] 구체적으로, 상기 할로젠 화합물로는 할로젠 단체(單體, simple substance), 할로젠간 화합물(interhalogen compound), 할로젠화수소, 유기 할라이드, 비금속 할라이드, 금속 할라이드 또는 유기금속 할라이드 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 촉매 활성 향상 및 이에 따른 반응성 개선 효과의 우수함을 고려할 때 상기 할로젠 화합물로는 유기 할라이드, 금속 할라이드 및 유기금속 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0100] 보다 구체적으로, 상기 할로젠 단체로는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 들 수 있다.
- [0101] 또한, 상기 할로젠간 화합물로는 구체적으로 요오드 모노클로라이드, 요오드 모노브로마이드, 요오드 트리클로라이드, 요오드 펜타플루오라이드, 요오드 모노플루오라이드 또는 요오드 트리플루오라이드 등을 들 수 있다.
- [0102] 또한, 상기 할로젠화수소로는 구체적으로 불화수소, 염화수소, 브롬화수소 또는 요오드화수소를 들 수 있다.
- [0103] 또한, 상기 유기 할라이드로는 구체적으로 t-부틸 클로라이드(t-BuCl), t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-디-페닐메탄, 브로모-디-페닐메탄, 트리페닐메틸 클로라이드, 트리페닐메틸 브로마이드, 벤질리텐 클로라이드, 벤질리텐 브로마이드, 메틸트리클로로실란, 페닐 트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리메틸클로로실란(TMSCl), 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 메틸 브로모포르메이트, 요오도메탄, 디요오도메탄, 트리오오도메탄 (요오도포름으로도 불리움), 테트라요오도메탄, 1-요오도프로판, 2-요오도프로판, 1,3-디요오도프로판, t-부틸 요오다이드, 2,2-디메틸-1-요오도프로판 ('네오펜틸 요오다이드'로도 불리움), 알릴 요오다이드, 요오도벤젠, 벤질 요오다이드, 디페닐메틸 요오다이드, 트리페닐메틸 요오다이드, 벤질리텐 요오다이드 ('벤잘 요오다이드'로도 불리움), 트리메틸실릴 요오다이드, 트리에틸실릴 요오다이드, 트리페닐실릴 요오다이드, 디메틸디요오도실란, 디에틸디요오도실란, 디페닐디요오도실란, 메틸트리요오도실란, 에틸트리요오도실란, 페닐트리요오도실란, 벤조일 요오다이드, 프로피오닐 요오다이드 또는 메틸 요오도포르메이트 등을 들 수 있다.
- [0104] 또한, 상기 비금속 할라이드로는 구체적으로 삼염화인, 삼브롬화인, 오염화인, 옥시염화인, 옥시브롬화인, 삼불화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소, 사불화규소, 사염화규소(SiCl<sub>4</sub>), 사브롬화규소, 삼염화비소, 삼브롬화비소, 사염화셀레늄, 사브롬화셀레늄, 사염화텔루르, 사브롬화텔루르, 사요오드화규소, 삼요오드화비소, 사요오드화텔루르, 삼요오드화붕소, 삼요오드화인, 옥시요오드화인 또는 사요오드화셀레늄 등을 들 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 금속 할라이드로는 구체적으로 사염화주석, 사브롬화주석, 삼염화알루미늄, 삼브롬화알루미늄, 삼염화안티몬, 오염화안티몬, 삼브롬화안티몬, 삼불화알루미늄, 삼염화갈륨, 삼브롬화갈륨, 삼불화갈륨, 삼염화인듐, 삼브롬화인듐, 삼불화인듐, 사염화티타늄, 사브롬화티타늄, 이염화아연, 이브롬화아연, 이불화아연, 삼요오드화알루미늄, 삼요오드화갈륨, 삼요오드화인듐, 사요오드화티타늄, 이요오드화아연, 사요오드화게르마늄, 사요오드화주석, 이요오드화주석, 삼요오드화안티몬 또는 이요오드화마그네슘을 들 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 유기금속 할라이드로는 구체적으로 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디메틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디메틸알루미늄 플루오라이드, 디에틸알루미늄 플루오라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디브로마이드, 에틸알루미늄 디브로마이드, 메틸알루미늄 디플루오라이드, 에틸알루미늄 디플루오라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드(EASC), 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, n-부틸마그네슘 클로라이드, n-부틸마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 트리메틸주석 클로라이드, 트리메틸주석 브로마이드, 트리에틸주석 클로라이드, 트리에틸주석 브로마이드, 디-t-부틸주석 디클로라이드, 디-t-부틸주석 디브로마이드, 디-n-부틸주석 디클로라이드, 디-n-부틸주석 디브로마이드, 트리-n-부틸주석 클로라이드, 트리-n-부틸주석 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 디메틸알루미늄 요오다이드, 디에틸알루미늄 요오다이드, 디-n-부틸알루미늄 요오다이드, 디이소부틸알루미늄 요오다이드, 디-n-옥틸알루미늄 요오다이드, 메틸알루미늄 디요오다이드, 에틸알루미늄 디요오다이드, n-부틸알루미늄 디요오다이드, 이소부틸알루미늄 디요오다이드, 메틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 에틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴요오다이드, 에틸마그네슘 요오다이드, n-부틸마그네슘 요오다이드, 이소부틸마그네슘 요오다이드,

페닐마그네슘 요오다이드, 벤질마그네슘 요오다이드, 트리메틸주석 요오다이드, 트리에틸주석 요오다이드, 트리-n-부틸주석 요오다이드, 디-n-부틸주석 디요오다이드 또는 디-t-부틸주석 디요오다이드 등을 들 수 있다.

- [0108] 또한, 본 발명의 촉매 조성물은, 상기 할로겐 화합물 대신에 또는 상기 할로겐 화합물과 함께, 비배위성 음이온 함유 화합물 또는 비배위 음이온 전구체 화합물을 포함할 수도 있다.
- [0109] 구체적으로, 상기 비배위성 음이온을 포함하는 화합물에 있어서, 비배위성 음이온은 입체 장애로 인해 촉매계의 활성 중심과 배위결합을 형성하지 않는, 입체적으로 부피가 큰 음이온으로서, 테트라아릴보레이트 음이온 또는 불화 테트라아릴보레이트 음이온 등일 수 있다. 또, 상기 비배위성 음이온을 포함하는 화합물은 상기한 비배위성 음이온과 함께 트리아릴 카르보늄 양이온과 같은 카르보늄 양이온; N,N-디알킬 아닐리늄 양이온 등과 같은 암모늄 양이온, 또는 포스포늄 양이온 등의 상대 양이온을 포함하는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 비배위성 음이온을 포함하는 화합물은, 트리페닐 카르보늄 테트라키스(펜타플루오로 페닐) 보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로 페닐) 보레이트, 트리페닐 카르보늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 또는 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트 등일 수 있다.
- [0110] 또한, 상기 비배위성 음이온 전구체로서는, 반응 조건 하에서 비배위성 음이온이 형성 가능한 화합물로서, 트리아릴 붕소 화합물(BR<sub>3</sub>, 이때 R는 펜타플루오로페닐기 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기 등과 같은 강한 전자흡인성의 아릴기임)을 들 수 있다.
- [0111] (d) 공액디엔계 단량체
- [0112] 또한, 상기 촉매 조성물은 공액디엔계 단량체를 더 포함할 수 있으며, 중합반응에 사용되는 공액디엔계 단량체의 일부를 중합용 촉매 조성물과 미리 혼합하여 전(pre) 중합한 예비중합(preforming) 또는 예비혼합(premix) 촉매 조성물의 형태로 사용함으로써, 촉매 조성물 활성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 제조되는 활성 중합체를 안정화시킬 수 있다.
- [0113] 본 발명에 있어서, 상기 "예비중합(preforming)"이란, 네오디뮴 화합물, 알킬화제 및 할로겐화물을 포함하는 촉매 조성물, 즉 촉매 시스템에서 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH) 등을 포함하는 경우, 이와 함께 다양한 촉매 조성물 활성중 생성가능성을 줄이기 위해 1,3-부타디엔 등의 공액디엔계 단량체를 소량 첨가하게 되며, 1,3-부타디엔 첨가와 함께 촉매 조성물 시스템 내에서 전(pre) 중합이 이루어짐을 의미할 수 있다. 또한 "예비혼합(premix)"이란 촉매 조성물 시스템에서 중합이 이루어지지 않고 각 화합물들이 균일하게 혼합된 상태를 의미할 수 있다.
- [0114] 이때, 상기 촉매 조성물의 제조에 사용되는 공액디엔계 단량체는 상기 중합반응에 사용되는 공액디엔계 단량체의 총 사용량 범위 내에서 일부의 양이 사용되는 것일 수 있으며, 예컨대 상기 네오디뮴 화합물 1몰에 대하여 1몰 내지 100몰, 구체적으로는 10몰 내지 50몰, 또는 20몰 내지 50몰로 사용되는 것일 수 있다.
- [0116] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매 조성물은, 유기용매 중에서 전술한 네오디뮴 화합물 및 알킬화제, 할로겐화물 및 공액디엔계 단량체 중 적어도 하나, 구체적으로는 네오디뮴 화합물, 알킬화제 및 할로겐화물, 그리고 선택적으로 공액디엔계 단량체를 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이때, 상기 유기용매는 상기한 촉매 조성물의 구성 성분들과 반응성이 없는 비극성 용매일 수 있다.
- [0117] 구체적으로, 상기 비극성 용매는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 이소펜탄, 이소헥산, 이소헵탄, 이소옥탄, 2,2-디메틸부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 또는 메틸시클로헥산 등과 같은 선형, 분지형 또는 환형의 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소; 석유 에테르(petroleum ether) 또는 석유 주정제(petroleum spirits), 또는 케로센(kerosene) 등과 같은 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소의 혼합용매; 또는 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌 등과 같은 방향족 탄화수소계 용매 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 비극성 용매는 상기한 선형, 분지형 또는 환형의 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄화수소 또는 지방족 탄화수소의 혼합용매일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 n-헥산, 시클로헥산, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0118] 또한, 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 상기 활성 중합체를 제조한 후, 폴리옥시에틸렌글리콜포스페이트 등과 같은 중합반응을 완료시키기 위한 반응정지제 또는 2,6-디-t-부틸파라크레졸 등과 같은 산화방지

제 등의 첨가제를 더 사용하여 중합을 종결시키는 단계를 포함할 수 있다. 이외에도, 반응정지제와 함께 용액 중합을 용이하도록 하는 첨가제, 예컨대 킬레이트제, 분산제, pH 조절제, 탈산소제 또는 산소포착제(oxygen scavenger)와 같은 첨가제를 선택적으로 더 사용할 수 있다.

[0120] 단계 (S2)

[0121] 상기 중합물을 화학식 1로 표시되는 변성제와 반응시켜 변성 중합물을 제조하는 단계로, 이때 변성 중합물은 공액디엔계 중합체 사슬의 적어도 일 말단에 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기가 도입되어 있는 중합체, 변성되지 않고 남아있는 상태의 활성 중합체, 미반응 단량체, 탄화수소 용매 등을 포함할 수 있다.

[0123] 본 발명에서 달리 정의하지 않는 한, "치환기로 치환된 3가 탄화수소기"는 N원자를 포함하는 고리 내의 결합(2가) 및 상기 정의된 치환기와의 결합(1가)으로부터 총 3가로 치환된 탄화수소기를 의미할 수 있고, 상기 치환된 3가 탄화수소기는, 상기 정의된 치환기의 탄소수를 제외하고, N원자와 함께 고리를 이루는 탄소수가 1 내지 10인, 또는 1 내지 5인 3가 탄화수소기일 수 있다.

[0124] 또한, 본 발명에서 달리 정의하지 않는 한, "단일 결합"은 별도의 원자 또는 분자단을 포함하지 않는, 단일 공유 결합 자체를 의미할 수 있다.

[0125] 또한, 본 발명에서 달리 정의하지 않는 한, "탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환 또는 비치환된 실릴기"는 비치환된 1가 실릴기와 상기 알킬기로 치환된 2가 내지 4가 실릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 의미할 수 있다.

[0126] 본 발명에 의한 변성제는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 같이 고리화 3급 아민 유도체를 포함함으로써, 공액디엔계 중합체, 구체적으로는 활성 유기 금속 부위를 갖는 공액디엔계 중합체에 있어서, 상기 활성 유기금속 부위와의 치환 또는 부가 반응을 통해 공액디엔계 중합체에 관능기를 부여하여 상기 공액디엔계 중합체를 변성시킬 수 있다.

[0127] 한편, 상기 변성제는 분자 내에 충전제와 친화력을 높일 수 있는 작용기를 포함함으로써, 중합체와 충전제 간 배합 물성을 향상시킬 수 있고, 나아가, 상기한 바와 같이 고리화 3급 아민 유도체를 포함함으로써, 고무 조성물 내 충전제 간의 응집을 방지하여 충전제의 분산성을 향상시킬 수 있다. 일례로 충전제로서 무기 충전제의 일종인 실리카를 이용하는 경우, 실리카의 표면에 존재하는 수산화기 간의 수소 결합에 의해 응집이 발생하기 쉬운데, 상기 고리화된 3급 아미노기가 실리카의 수산화기 간의 수소 결합을 방해하여 실리카의 분산성을 향상시킬 수 있다. 이와 같이, 상기 변성제는 변성 공액디엔계 중합체의 배합 물성을 최대화할 수 있는 구조를 가져, 고무 조성물의 내마모성 및 가공성 등의 기계적 물성의 밸런스가 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 효율적으로 제조할 수 있다.

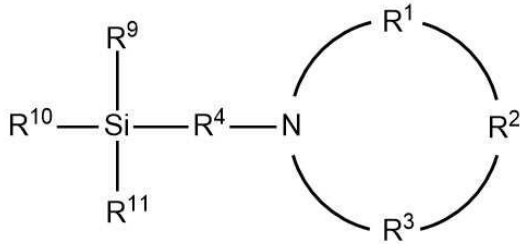
[0128] 다만, 본 발명에서 상기와 같은 변성제를 사용할 경우, 선형성이 높아짐에 따라 기계적 물성은 향상되지만 가공성은 저하되는 문제가 발생할 수 있는데, 본 발명에서는 후술하는 바와 같이 고온, 구체적으로 130℃ 이상의 온도에서 건조하는 과정을 통해 화학식 1로 표시되는 변성제로 변성시킨 이점과 가공성을 모두 확보한 우수한 물성의 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0130] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 -R<sup>6</sup>COOR<sup>7</sup>로 치환된 3가 탄화수소기; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기일 수 있고, 단, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>이 모두 동시에 3가 탄화수소기; 또는 2가 탄화수소기는 아닐 수 있으며, R<sup>4</sup>는 단일 결합; 또는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬렌기일 수 있고, R<sup>5</sup>는 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기로 치환된 실릴기; 할로겐; 시아노기; 또는 -COR<sup>8</sup>일 수 있으며, R<sup>6</sup>은 단일 결합일 수 있고, R<sup>7</sup>은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있으며, R<sup>8</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로아민기 및 탄소수 3 내지 10의 디실릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.



[0131] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0132] [화학식 2]



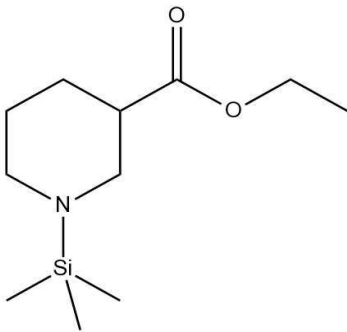
[0133]

[0134] 상기 화학식 2에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 할로젠기, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 치환기로 치환된 3가 탄화수소기; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기일 수 있고, R<sup>2</sup>는 -R<sup>6</sup>COOR<sup>7</sup>로 치환된 3가 탄화수소기일 수 있으며, R<sup>4</sup> 및 R<sup>6</sup>은 단일 결합일 수 있고, R<sup>7</sup>은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기; 또는 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기일 수 있으며, R<sup>9</sup> 내지 R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 수소 또는, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있다.

[0135] 또 다른 예로, 상기 화학식 2에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 비치환된 탄소수 1 내지 10의 2가 탄화수소기일 수 있고, R<sup>2</sup>는 -R<sup>6</sup>COOR<sup>7</sup>로 치환된 3가 탄화수소기일 수 있으며, R<sup>4</sup> 및 R<sup>6</sup>은 단일 결합일 수 있고, R<sup>7</sup>은 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있으며, R<sup>9</sup> 내지 R<sup>11</sup>은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있다.

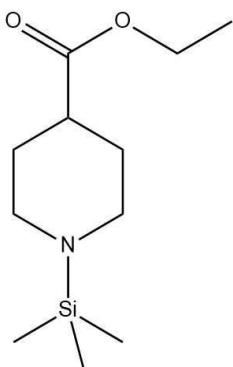
[0136] 구체적인 예로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2-1 내지 2-3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0137] [화학식 2-1]



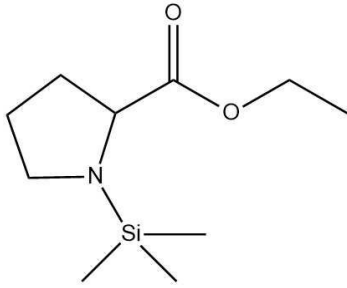
[0138]

[0139] [화학식 2-2]



[0140]

[0141] [화학식 2-3]



[0142]

[0143] 상기 변성제는 촉매 조성물 내 네오디뮴 화합물 1몰 대비 0.5몰 내지 20몰로 사용하는 것일 수 있다. 구체적으로는 상기 변성제는 촉매 조성물 내 네오디뮴 화합물 1몰 대비 1몰 내지 10몰로 사용하는 것일 수 있다.

[0144] 또한, 상기 변성 반응은 0 내지 90℃에서 1분 내지 5시간 동안 반응을 수행하는 것일 수 있다.

[0145] 상기한 변성 반응의 종료 후, 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸(BHT)의 이소프로판올 용액 등을 중합 반응계에 첨가하여 중합 반응을 정지시킬 수 있다.

[0147] 단계 (S3)

[0148] 상기 변성 중합물을 탈용매시키고 130℃ 이상의 온도에서 건조시키는 단계로, 단계 (S1)에서 중합 수행 시 사용되었던 탄화수소 용매의 잔류물, 미반응 단량체 등을 제거하여 최종물인 변성 공액디엔계 중합체를 획득하는 것이다.

[0149] 상기 단계 (S3)의 건조는 130℃ 이상, 170℃ 이하, 150℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[0150] 또한, 상기 단계 (S3)의 건조는 롤-밀(roll-mill), 익스펠러(exPELLER) 및 익스펜더(exPender)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 방법으로 수행될 수 있고, 구체적으로 롤-밀 건조일 수 있다. 상기 롤-밀은 두께 이상의 원기둥 형태의 롤이 고온 상태에서 회전하면서 중합물 내 수분을 제거하는 것이다.

[0151] 또한, 상기 건조는 3분 이상, 5분 이상, 10분 이상, 20분 이하, 15분 이하, 10분 이하의 시간으로 수행될 수 있다.

[0152] 상기 조건에서 건조를 수행함으로써, 고온 조건으로 인해 일부 미변성 중합체로 잔류하는 것들이 변성 중합체와 추가적으로 반응을 일으켜 변성 중합물 내 포함되어 있는 변성 공액디엔계 중합체의 선형도를 낮추고 분지화도를 높일 수 있으며, 결과적으로 가공성이 향상된 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있다.

[0154] 본 발명의 제조방법으로 제조된 변성 공액디엔계 중합체는, 제조 시 촉매 조성물, 중합 조건 등의 제어를 통해 고무 조성물의 점탄성, 인장 특성 및 가공성 등의 물성 밸런스가 개선되도록 최적화된 분자량 분포, 무니점도 등의 특성을 가질 수 있다.

[0155] 구체적으로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 2.0 내지 4.0의 좁은 분자량 분포(Mw/Mn)를 갖는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 고무 조성물에 적용 시 인장 특성 및 점탄성이 우수한 효과가 있다. 구체적으로, 상기 분자량 분포는 2.0 이상, 2.2 이상, 4.0 이하, 3.0 이하일 수 있다.

[0156] 상기 분자량 분포는 중량평균 분자량(Mw) 대 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)로부터 계산될 수 있다. 이때 상기 수평균 분자량(Mn)은 *n*개의 중합체 분자의 분자량을 측정하고 이들 분자량의 총합을 구하여 *n*으로 나누어 계산한 개별 중합체 분자량의 공통 평균(common average)이며, 상기 중량평균 분자량(Mw)은 고분자 조성물의 분자량 분포를 나타낸다. 모든 분자량 평균은 몰당 그래프(g/mol)으로 표현될 수 있다. 또한, 상기 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량을 의미할 수 있다.

[0157] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상기한 분자량 분포와 함께 중량평균 분자량 및 수평균 분자량 조건을 동시에 충족하는 경우, 고무 조성물에 적용 시 고무 조성물에 대한 인장 특성, 점탄성 및 가공성이 우수하고, 이들 간의 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

- [0158] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100℃에서의 무니점도(mooney viscosity, MV)가 20 이상 100 이하인 것일 수 있고, 구체적으로는 30 이상, 40 이상, 50 이상, 80 이하, 70 이하, 60 이하일 수 있다. 본 발명에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 전술한 범위의 무니점도를 가짐으로써 가공성이 우수할 수 있다.
- [0159] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100℃에서의 -S/R(stress/relaxation)가 상기 단계 (S3) 수행 전의 -S/R 대비 10% 이상 감소할 수 있다.
- [0160] 상기 -S/R은 물질내 발생된 동일 양의 변형(strain)에 대한 반응으로 나타나는 스트레스(stress)의 변화를 나타내는 것으로 중합체의 선형성을 나타내는 지수이다. -S/R 값이 낮을수록 분지화도가 높고, 분자량 분포가 넓으며, 그 결과로서 중합체의 가공성은 우수하다.
- [0161] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상기 범위의 선형도를 가짐으로써 고무 조성물에 적용시 배합 가공성이 우수한 효과가 있다.
- [0162] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무니점도 측정 후 시료에 걸렸던 stress가 80% 완화되는 시간을 나타내는 T80 값이 상기 단계 (S3) 수행 전의 T80 대비 10% 이상 증가할 수 있다.
- [0163] T80 시간이 길어질수록 선형성이 낮고 분지화도가 높음을 의미하는데, 본 발명의 공중합체는 상기와 같이 T80 값이 높은 비율로 증가함으로써 분지화도가 높고 가공성이 향상된 특징이 있다.
- [0164] 본 발명에서 상기 무니점도는 무니 점도계, 예를 들어, Monsanto사 MV2000E의 Large Rotor를 사용하여 100℃ 및 Rotor Speed  $2 \pm 0.02$ rpm의 조건에서 측정하였다. 구체적으로는 중합체를 실온( $23 \pm 5$ ℃)에서 30분 이상 방치한 후  $27 \pm 3$ g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래틴(Platen)을 작동시켜 토크를 인가하면서 무니점도를 측정하는 것이다. 또한, 상기 선형도(-S/R)은 상기 무니점도 측정 후 토크가 풀어지면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하고 이의 절댓값으로 얻었다.
- [0165] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 베타 값( $\beta$ -value)이 0.220 이하, 0.200 이하, 0.190 이하, 0.150 이상, 0.170 이상, 0.180 이상일 수 있다. 상기 베타 값은 동일 양의 변형(strain)에 대한 frequency 변화에 따른 점탄성 계수 변화를 나타내는 것으로, 중합체의 선형성을 나타내는 지표이다. 통상 베타 값이 낮을수록 중합체의 선형성이 낮아 가공성이 우수함을 의미한다.
- [0166] 상기 베타 값은 Rubber Process Analyzer(RPA2000, AlphaTechnologies 社)를 이용하여, 각 중합체를 100℃ 조건에서 Strain 7%로 Frequency sweep을 실시하여  $\text{Log}(1/\tan \delta)$  vs  $\text{Log}(\text{Freq.})$ 의 slope을 얻고, 이를 통해 계산하여 얻을 수 있다. 이때, Frequency는 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1,000, 2,000 cpm으로 설정하였다.
- [0167] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 SGIC 값이 35.0 이상일 수 있다. SGIC(Solvent gradient interaction chromatography)는 중합체에서 변성된 중합체의 양을 측정하는 방법으로서 SGIC 값이 높을수록 변성물이 높다는 것으로 해석된다.
- [0168] 상기 SGIC는 톨루엔과 혼합 용매의 비율을 변경하며 1mL 톨루엔에 녹인 0.2 mg의 시료(실시예 또는 비교예의 결과물)를 극성 충전제를 가지는 컬럼으로 통과시키고 detector를 통해 변성 중합체와 미변성 중합체를 구분하여 면적 비율로 계산할 수 있다.
- [0170] 또한, 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체는 이를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품에 적용가능하다.
- [0171] 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체를 0.1 중량% 이상 100 중량% 이하, 구체적으로는 10 중량% 내지 100 중량%, 더욱 구체적으로는 20 중량% 내지 90 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 만약, 상기 변성 공액디엔계 중합체의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품, 예컨대 타이어의 내마모성 및 내균열성 등의 개선효과가 미미할 수 있다.
- [0172] 또한, 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 외에 필요에 따라 다른 고무 성분을 더 포함할 수 있으며, 이때 상기 고무 성분은 고무 조성물 총 중량에 대하여 90 중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 구체적으로는 상기 변성 공액디엔계 공중합체 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 900 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

- [0173] 상기 고무 성분은 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 예컨대 상기 고무 성분은 시스-1,4-폴리이소프렌을 포함하는 천연고무(NR); 상기 일반적인 천연고무를 변성 또는 정제한, 에폭시화 천연고무(ENR), 탈단백 천연고무(DPNR), 수소화 천연고무 등의 변성 천연고무; 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 부틸고무(IIR), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리이소부틸렌-코-이소프렌, 네오프렌, 폴리(에틸렌-코-프로필렌), 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌), 폴리(스티렌-코-이소프렌-코-부타디엔), 폴리(이소프렌-코-부타디엔), 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-디엔), 폴리설파이드 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로하이드린 고무, 부틸 고무, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0174] 또한, 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 150 중량부의 충전제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 충전제는 실리카계, 카본블랙 또는 이들 조합인 것일 수 있다. 구체적으로는, 상기 충전제는 카본블랙인 것일 수 있다.
- [0176] 상기 카본블랙계 충전제는 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 질소 흡착 비표면적(N<sub>2</sub>SA, JIS K 6217-2:2001에 준거해서 측정함)이 20 m<sup>2</sup>/g 내지 250 m<sup>2</sup>/g인 것일 수 있다. 또, 상기 카본블랙은 디부틸프탈레이트 흡유량(DBP)이 80 cc/100g 내지 200 cc/100g인 것일 수 있다. 상기 카본블랙의 질소흡착 비표면적이 250 m<sup>2</sup>/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있고, 20 m<sup>2</sup>/g 미만이면 카본블랙에 의한 보강 성능이 미미할 수 있다. 또한, 상기 카본블랙의 DBP 흡유량이 200 cc/100g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있고, 80 cc/100g 미만이면 카본블랙에 의한 보강 성능이 미미할 수 있다.
- [0178] 또한, 상기 실리카는 특별히 제한하는 것은 아니나, 예컨대 습식 실리카(함수규산), 건식 실리카(무수규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 또는 콜로이드 실리카 등일 수 있다. 구체적으로는, 상기 실리카는 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 그립성(wet grip)의 양립 효과가 가장 현저한 습식 실리카일 수 있다. 또한, 상기 실리카는 질소흡착 비표면적(nitrogen surface area per gram, N<sub>2</sub>SA)이 120 m<sup>2</sup>/g 내지 180 m<sup>2</sup>/g이고, CTAB(cetyl trimethyl ammonium bromide) 흡착 비표면적이 100 m<sup>2</sup>/g 내지 200 m<sup>2</sup>/g일 수 있다. 상기 실리카의 질소흡착 비표면적이 120 m<sup>2</sup>/g 미만이면 실리카에 의한 보강 성능이 저하될 우려가 있고, 180 m<sup>2</sup>/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있다. 또한, 상기 실리카의 CTAB 흡착 비표면적이 100 m<sup>2</sup>/g 미만이면 충전제인 실리카에 의한 보강 성능이 저하될 우려가 있고, 200 m<sup>2</sup>/g을 초과하면 고무 조성물의 가공성이 저하될 우려가 있다.
- [0179] 한편, 상기 충전제로서 실리카가 사용될 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위해 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있다.
- [0180] 상기 실란 커플링제로는 구체적으로 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-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리메톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드 또는 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 보강성 개선 효과를 고려할 때 상기 실란커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드 또는 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드일 수 있다.
- [0182] 또한, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 고무 조성물은 황 가교성일 수 있으며, 이에 따라 가황제를 더 포함할 수 있다.
- [0183] 상기 가황제는 구체적으로 황분말일 수 있으며, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량범위로 포함될 때, 가황 고무 조성물의 필요한 탄성률 및 강도를 확보할 수 있으며, 동시에

저연비성을 얻을 수 있다.

- [0184] 또한, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 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.
- [0185] 상기 가황 촉진제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 M(2-머캅토벤조티아졸), DM(디벤조티아질디술포드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드) 등의 티아졸계 화합물, 혹은 DPG(디페닐구아니딘) 등의 구아니딘계 화합물이 사용될 수 있다. 상기 가황촉진제는 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0186] 또한, 상기 공정유는 고무 조성물내 연화제로서 작용하는 것으로, 구체적으로는 파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 인장 강도 및 내마모성을 고려할 때 방향족계 공정유가, 히스테리시스 손실 및 저온 특성을 고려할 때 나프텐계 또는 파라핀계 공정유가 사용될 수 있다. 상기 공정유는 고무 성분 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 함량으로 포함될 때, 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지할 수 있다.
- [0187] 또한, 상기 노화방지제로는 구체적으로 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 등을 들 수 있다. 상기 노화방지제는 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.
- [0189] 본 발명의 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 벤버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있으며, 또 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.
- [0190] 이에 따라 상기 고무 조성물은 타이어 트레드, 언더 트레드, 사이드 월, 카카스 코팅 고무, 벨트 코팅 고무, 비드 필러, 웨이퍼, 또는 비드 코팅 고무 등의 타이어의 각 부재나, 방진고무, 벨트 컨베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품의 제조에 유용할 수 있다.
- [0191] 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품은 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.

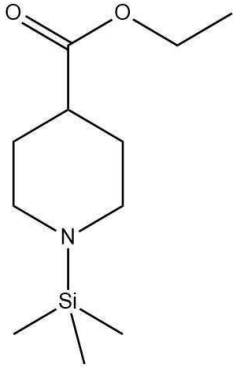
[0193] **실시예**

[0194] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들로만 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0196] **제조예 1**

[0197] 디클로로메탄(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 중 에틸 피페리딘-4-카르복실레이트(ethyl piperidine-3-carboxylate) 2g이 용해된 용액에, 0℃에서 트리에틸아민(Et<sub>3</sub>N) 1.77 ml 및 염화트리메틸실릴(TMSCl) 1.62 ml를 첨가하고 반응 혼합물을 0℃에서 5시간 동안 교반하였다. 이어서 생성된 용액 중 용매를 감압 하에 증발시키고 헥산에 재용해 시킨 후, 여과하여 하기와 같은 구조의 화합물을 수득하고 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼을 관찰하였다.

[0198] [화학식 2-2]

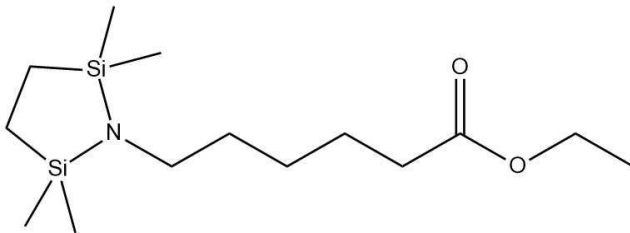


[0199]

[0200]  $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  4.11-4.08(m, 2H),  $\delta$  3.13-3.11(m, 2H),  $\delta$  2.61-2.54(m, 2H),  $\delta$  2.34-2.32(m, 1H),  $\delta$  1.74(m, 2H),  $\delta$  1.42(m, 2H),  $\delta$  1.23-1.22(m, 3H),  $\delta$  0.05-0.00(m, 9H)

[0202] **비교 제조예 1**

[0203] 디클로로메탄( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 중 에틸 6-아미노헥사노에이트 하이드로클로라이드(ethyl 6-aminohexanoate HCl) 5g이 용해된 용액에,  $0^\circ\text{C}$ 에서 트리에틸아민( $\text{Et}_3\text{N}$ ) 18 ml 및 1,2-비스클로로디메틸실릴에탄(1,2-bis(chlorodimethylsilyl)ethane) 13.8 g을 첨가하고 반응 혼합물을 10분 뒤 상온으로 온도를 올려 밤새 교반하였다. 이어서 생성된 용액에 헥산을 첨가한 후 용매를 감압 하에 증발시키고, 잔여물을 디에틸에테르와 헥산(1/1) 용액으로 여과한 후 용매를 다시 증발시켰다. 잔여 용액을 감압 증류하여 하기 구조의 화합물을 수득하였다.



[0204]

[0206] **실시예 1**

[0207] (S1) 촉매 조성물의 제조 및 공액디엔계 단량체의 중합

[0208] 질소 조건 하에서 헥산 용매 중에 네오디뮴 카르복실산 화합물을 첨가하고, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(DIBAH) 및 염화디에틸알루미늄(DEAC)을 네오디뮴 화합물:DIBAH:DEAC=1:9~10:2~3의 몰비가 되도록 순차 투입한 후 혼합하여 촉매 조성물을 제조하였다. 제조된 촉매 조성물은 즉시 사용하거나  $-30$  내지  $20^\circ\text{C}$ 에서 질소 조건 하에 보관 후 사용하였다.

[0209] 완전히 건조시킨 반응기에 진공과 질소를 교대로 가한 뒤, 진공상태의 반응기에 1,3-부타디엔/헥산 혼합 용액 4.7kg을 투입하고 상기 촉매 조성물을 첨가한 후 60 내지  $90^\circ\text{C}$ 에서 15 내지 60분 중합반응을 실시하여 말단에 활성화된 알루미늄 부위를 포함하는 부타디엔 중합체를 포함하는 중합물을 제조하였다. 변성 전 부타디엔 중합체의  $100^\circ\text{C}$ 에서의 무니점도는 30~45임을 확인하였다.

[0210] (S2) 변성 반응

[0211] 상기 단계 (S1)의 1,3-부타디엔의 중합 반응이 완료된 후, 제조예 1에서 수득한 변성제가 포함된 헥산 용액을 상기 활성 중합체를 포함하는 중합물에 첨가한 후, 중합 조건과 같은 온도 조건에서 30 내지 60분 반응시켰다. 이 후, 중합 정지제가 포함된 헥산 용액을 투입하여 반응을 종결시키고, 산화 방지제가 포함된 헥산 용액을 투



입하여 변성 부타디엔계 중합체가 포함된 변성 중합물을 제조하였다.

[0212] (S3) 탈용매 및 건조

[0213] 상기 단계 (S2)에서 수득한 변성 중합물에서 스팀 스트리핑을 통해 변성 부타디엔계 중합체를 회수한 후, 130°C 물-밀에서 10분 동안 건조하였다.

[0215] 실시예 2 및 3

[0216] 단계 (S3)의 조건을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 변성 부타디엔계 중합체를 제조하였다.

[0218] 비교예 1 내지 5

[0219] 변성제의 종류와 단계 (S3)의 조건을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 변성 부타디엔계 중합체를 제조하였다.

표 1

	변성제	물-밀 온도(°C)	물-밀 시간
실시예 1	제조예 1	130	10분
실시예 2	제조예 1	160	5분
실시예 3	제조예 1	130	5분
비교예 1	제조예 1	100	10분
비교예 2	비교 제조예 1	100	10분
비교예 3	비교 제조예 1	130	10분
비교예 4	Dibutyltin dichloride	100	10분
비교예 5	Dibutyltin dichloride	130	10분

[0222] 실험예 1

[0223] 상기 변성 공액디엔계 중합체에 대해 하기 방법에 따라 물성을 측정하였다.

[0224] (1) 분자량 분포(MWD)

[0225] 각 중합체를 40°C 조건 하에서 테트라히드로퓨란(THF)에 30분간 녹인 후 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)에 적재하여 흘려주었다. 이때, 칼럼은 폴리머 라보레토리즈사(Polymer Laboratories)의 상품명 PLgel Olexis 칼럼 두 자루와 PLgel mixed-C 칼럼 한 자루를 조합 사용하였다. 또 새로 교체한 칼럼은 모두 혼합상(mixed bed) 타입의 칼럼을 사용하였으며, 겔 투과 크로마토그래피 표준 물질(GPC Standard material)로서 폴리스티렌(Polystyrene)을 사용하였다.

[0226] (2) 무니 점도(MV, ML1+4, @100°C), -S/R 및 T80 측정

[0227] 각 중합체에 대해 Monsanto사 MV2000E로 Large Rotor를 사용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm의 조건에서 무니점도(ML1+4, @100°C)(MU)를 측정하였다. 이때 사용된 시료는 실온(23±5°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래틴(Platen)을 작동시켜 토크를 인가하면서 무니점도를 측정하였다.

[0228] 또한, 무니점도 측정 후 토크가 풀어지면서 나타나는 무니점도의 변화를 1분간 관찰하고, 그 기울기값으로부터 -S/R값을 결정하였다.

[0229] 무니점도 측정 후 시료에 가해졌던 stress가 80% 완화될 때까지 걸린 시간을 T80으로 측정하였다.

[0230] (3) 베타 값( $\beta$ -value)

[0231] 베타 값( $\beta$ -value)는 The Goodyear Tire & Rubber Company에서 개발한 측정법을 사용하여 측정하였다.

[0232] 측정 기기로는 Rubber Process Analyzer(RPA2000, AlphaTechnologies 社)를 이용하였다. 구체적으로, 각 중합체를 100℃ 조건에서 Strain 7%로 Frequency sweep을 실시하였다. 이때, Frequency는 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1,000, 2,000 cpm으로 설정하고 Log(1/tan delta) vs Log(Freq.)의 slope을 계산하여 베타 값을 얻었다.

[0233] (4) SGIC

[0234] 상기 실시예 또는 비교예의 중합체 0.2 mg을 1mL 톨루엔에 용해시킨 시료를 톨루엔과 혼합 용매의 비율을 변경하며 극성 충전제를 가지는 컬럼으로 통과시켰으며, detector를 통해 변성 중합체와 미변성 중합체를 구분하였고 면적 비율로 SGIC 값을 계산하였다. SGIC 값이 높을수록 변성률이 높다는 것으로 해석된다.

표 2

구분	실시예			비교예				
	1	2	3	1	2	3	4	5
MWD(Mw/Mn)	2.56	2.42	2.43	2.36	2.35	2.39	2.41	2.36
무니점도	59.4	56.3	59.7	59.4	62.2	63.0	47.3	46.5
-S/R	0.637	0.581	0.652	0.764	0.788	0.750	0.745	0.738
T80	2.65	3.23	2.68	2.23	2.36	2.43	2.05	2.08
β-Value	0.183	0.155	0.188	0.229	0.213	0.204	0.213	0.208
SGIC	37	41	35	30	25	26	N.D	N.D

[0236] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 동일한 변성제를 사용하였지만, 100℃ 온도에서 건조시킨 비교예 1와 비교하여, 130℃에서 건조시킨 실시예 1의 경우 SGIC 값이 더 높아 변성률이 증가하고, -S/R 값과 β-value는 더 낮게 나타난 것을 확인하였다. 또한, 건조 온도를 더 높게하여 160℃로 한 실시예 2는 -S/R 값과 β-value가 더욱 감소한 것으로 나타났다. 또한, 무니점도와 분자량 분포의 변화가 거의 발생하지 않았기에 열에 의한 고분자 사슬의 끊어지는 현상이 없이 선형성만 변화한 것임을 알 수 있다. 이는, 건조 온도를 130℃ 이상으로 높게 설정함으로써 미변성 중합체가 추가적으로 반응하여 변성률이 증가하였으며, 또한 분지화도가 높아지고 선형성은 감소하여 중합체의 가공성이 개선되었음을 보여주는 것이다.

[0237] 한편, 본 발명에 속하지 않는 비교 제조예 1의 변성제를 사용한 비교예 2와 3의 경우, 전반적으로 130℃로 건조 온도를 높였을 때(비교예 3) 100℃에서 건조한 중합체(비교예 2) 대비 -S/R 값과 β-value가 다소 감소하기는 하였으나, 그 감소폭은 크지 않았고, 따라서 건조 온도를 높인 실시예 대비 선형성이 높아 가공성이 떨어지는 변성 부타디엔계 중합체가 제조되었음을 알 수 있었다. Dibutyltin dichloride를 변성제로 사용한 비교예 4와 5의 경우도 마찬가지로, 건조 온도를 130℃ 이상으로 높더라도 선형성 감소 정도가 크게 나타나지는 않았으며, 따라서 실시예와 비교하여서 가공성이 떨어지는 변성 부타디엔계 중합체가 제조되었다.

[0238] 즉, 본 발명의 제조방법과 같이 제조예 1의 변성제를 사용하면서 건조 온도를 130℃ 이상으로 함으로써 높은 건조 온도로 인한 가공성 개선 효과가 극명하게 나타나는 것을 확인하였으며, 이를 통해 물성과 가공성이 모두 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

[0240] 실험예 2

[0241] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 하기와 같이 고무 시편의 제조 및 물성 측정을 시행하였다.

[0242] 구체적으로, 원료 고무로 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 흑연 60 중량부 및 공정오일(process oil) 15 중량부, 노화방지제(TMDQ) 2 중량부, 산화아연(ZnO) 3 중량부 및 스테아린산(stearic acid) 2 중량부를 배합하여 각각의 고무 배합물을 제조하였다. 제조한 고무 배합물에 황 2 중량부, 가류촉진제(CZ) 2 중량부 및 가류촉진제(DPG) 0.5 중량부를 첨가하고, 160℃에서 25분 동안 가류하여 고무 시편을 제조하였다.

[0243] (1) 인장 특성

[0244] 고무 조성물에 대해 150℃에서 t90분 가류 후 ASTM D412에 준하여 300% 신장 시의 모듈러스(300% modulus, kg



· f/cm<sup>2</sup>), 가류물의 인장강도(tensile strength, kg · f/cm<sup>2</sup>), 파단시 가류물의 신율(elongation)을 측정하였다.

[0245] (2) 점탄성 특성

[0246] TA사의 동적 기계 분석기를 사용하였다. 비틀림 모드로 주파수 10Hz, 각 측정 온도(-70~70℃)에서 변형을 변화시켜서 Tan δ 값을 측정하였다. 고온(50~70℃)의 Tan δ 값이 낮을수록 히스테리시스 로스가 적고, 타이어의 저구름저항성, 즉 저연비성이 우수한 것을 의미한다.

표 3

[0247]

		실시예 1	비교예 1	비교예 2
인장 특성	인장강도	197	190	192
	M-300%	102	96	95
	신율	487	502	496
점탄성 특성	Tan δ at 50~70℃	0.145	0.158	0.157

[0248] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발에 따라 제조된 실시예의 변성 공액디엔계 중합체로부터 제조된 고무 시편은 비교예 대비 인장 특성 및 점탄성 특성이 크게 향상된 것을 확인하였다.

[0249] 이와 같은 결과로부터, 본 발명에 따른 제조방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 경우, 전술한 바와 같이 가공성이 개선되고, 또한 상기 결과와 같이 인장 특성 및 점탄성 특성도 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.