(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018 년 4 월 12 일 (12.04.2018)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2018/066949 A1

(51) 국제특허분류:
C08K 5/544 (2006.01) *C08F 236/10* (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01) *C08F 8/42* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/011030

(22) 국제출원일: 2017 년 9 월 29 일 (29.09.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0130063 2016 년 10 월 7 일 (07.10.2016) KR
10-2017-0043475 2017 년 4 월 4 일 (04.04.2017) KR

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

(72) 발명자: **임원택 (LIM, Won Taeck)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **최원문 (CHOI, Won Mun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **최승호 (CHOI, Seung Ho)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **김지은 (KIM, Ji Eun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **조대준 (JOE, Dae June)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

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

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

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

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2018/066949 A1

(54) **Title:** AMINOSILANE-BASED COMPOUND, PROCESS FOR PREPARING SAME, AND MODIFIED CONJUGATED DIENE-BASED POLYMER COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 아미노 실란계 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체

(57) **Abstract:** The present invention relates to an aminosilane-based compound and, more particularly, to an aminosilane-based compound represented by following formula (1), a method for preparing the same, and a modified conjugated diene-based polymer comprising the same.

(57) **요약서:** 본 발명은 아미노 실란계 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 아미노 실란계 화합물, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체

기술분야

[1] [관련출원과의 상호인용]

[2] 본 출원은 2016.10.07자 한국 특허 출원 제10-2016-0130063호 및 2017.04.04자 한국 특허 출원 제10-2017-0043475호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 아미노 실란계 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고무 중합체 및 무기 충진제와 상호작용이 뛰어난 아미노 실란계 화합물 및 이의 제조방법과, 상기 아미노 실란계 화합물로부터 유래된 작용기를 포함함으로써 높은 발열성을 나타내고, 인장강도, 내마모성, 저연비성 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 구름 저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 젖은 노면 저항성으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.

[7] 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게 하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50℃ 이상 80℃ 이하의 반발탄성, tan δ, 굿리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 tan δ 굿리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.

[8] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 젖은 노면 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 중합체 또는 공중합체가 유화중합이나 용액중합에 의해 제조되어 타이어용 고무로써 이용되고 있다. 이 중, 유화중합에 비해 용액중합이 갖는 최대의 장점은 고무 물성을 규정하는 비닐 구조 함량 및 스티렌 함량을 임의로 조절할 수 있고, 커플링(coupling)이나, 변성(modification) 등에 의해 분자량 및 물성 등을 조절할 수 있다는 점이다. 따라서, 최종 제조된 SBR 이나 BR의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임을 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충진제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.

[9] 이러한 용액중합 SBR이 타이어용 고무 재료로 사용되는 경우, 상기 SBR 내의

비닐 함량을 증가시킴으로써 고무의 유리전이온도를 상승시켜 주행저항 및 제동력과 같은 타이어 요구 물성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도를 적절히 조절함으로써 연료소모를 줄일 수 있다. 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 사용되고 있다. 예를 들어, 미국특허 제4,397,994호에는 일관능성 개시제인 알킬리튬을 이용하여 비극성 용매 하에서 스티렌-부타디엔을 중합하여 얻어진 중합체의 사슬 말단의 활성 음이온을 주석화합물과 같은 결합제를 사용하여 결합시킨 기술을 제시하였다.

[10] 한편, 타이어 트레드의 보강성 충진제로서 카본블랙 및 실리카 등이 사용되고 있는데, 보강성 충진제로서 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.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 고무 중합체 및 무기 충진제와 상호작용이 뛰어난 아미노 실란계 화합물 및 이의 제조방법과, 상기 아미노 실란계 화합물로부터 유래된 작용기를 포함함으로써 높은 발열성을 나타내고, 인장강도, 내마모성, 저연비성 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

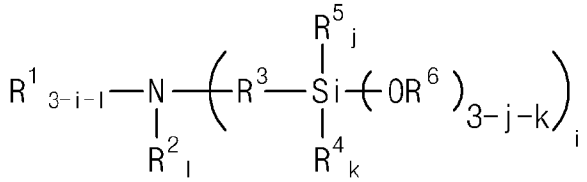
[13]

과제 해결 수단

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

[15] [화학식 1]

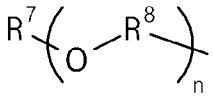
[16]



[17] 상기 화학식 1에서,

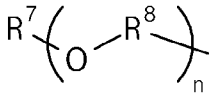
[18]

으로 표시되는 글리콜 유닛이고, R^3은 탄소수 1 이상 30

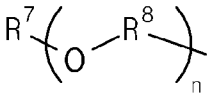


이하의 2가 탄화수소기이며, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기이고, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이며, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1이며, n은 1 이상 10 이하 에서 선택된 정수이고,

[19] R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 으로 표시되는 글리콜 유닛이며,

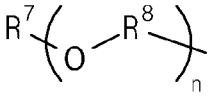


[20] R^1이 으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 3-i-l은 각각



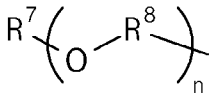
독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아니며, l은 0 또는 1이고,

[21] R^2가 으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 l은 각각



독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아니며, 3-i-l은 0 또는 1이고,

[22] R^1 및 R^2가 모두 으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i는 1

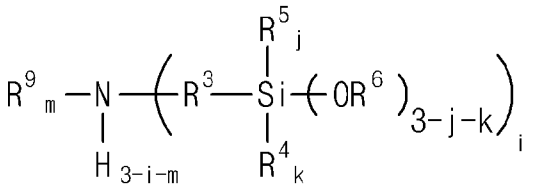


또는 2이고, l 및 3-i-l은 각각 독립적으로 0 또는 1이되 동시에 0은 아니다.

[23] 또한, 본 발명은 극성 용매 중에서, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 아미노 실란계 화합물 제조방법을 제공한다:

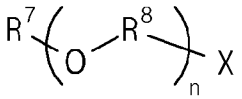
[24] [화학식 2]

[25]



[26] [화학식 3]

[27]



[28] 상기 화학식 2 및 3에서,

[29] R^3은 탄소수 1 이상 30 이하의 2가 탄화수소기이고, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^9는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기이며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이고,

[30] i는 1 또는 2의 정수이며, j, k 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고, i가 1인 경우 m은 0 또는 1이고, i가 2인 경우 m은 0이며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수이고,

[31] X는 메실레이트기(mesylate group), 토실레이트기(tosylate group) 및 트리플레이트기(triflate group)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 리빙기(leaving group)이다.

[32] 또한, 본 발명은 상기 아미노 실란계 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

[33]

발명의 효과

[34] 본 발명에 따라 무기 충진제, 특히 실리카계 충진제와 친화력이 높은 친수성인 글리콜 유닛을 포함하는 아미노 실란계 화합물로 공액디엔계 중합체를 변성시키는 경우, 중합체의 일측 말단에 상기 아미노 실란계 화합물로부터 유래된 작용기를 포함함으로써, 무기 충진제에 대해 상호작용이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체의 제조가 가능하고, 이렇게 제조된 변성 공액디엔계 중합체는 높은 발열성을 나타내고, 인장강도, 내마모성, 저연비성 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 효과가 있다.

[35]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

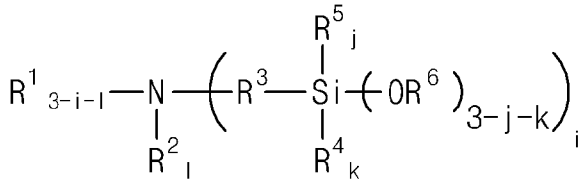
[37] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[38]

[39] 본 발명에 따른 아미노 실란계 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

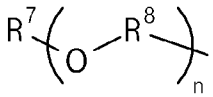
[40] [화학식 1]

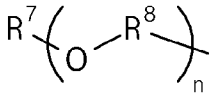
[41]

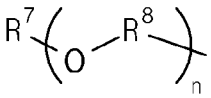


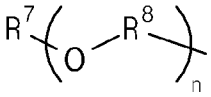
[42]

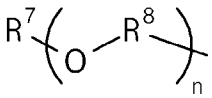
[43] 상기 화학식 1에서,

[44] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 탄화수소기 또는  으로 표시되는 글리콜 유닛일 수 있고, R^3은 탄소수 1 이상 30 이하의 2가 탄화수소기일 수 있으며, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기일 수 있고, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기일 수 있으며, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수일 수 있으며,

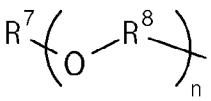
[45] R^1 및 R^2 중 적어도 하나는  으로 표시되는 글리콜 유닛일 수 있고,

[46] R^1이  으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 3-i-l은 각각 독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아닐 수 있고, l은 0 또는 1일 수 있으며,

[47] R^2가  으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 l은 각각 독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아닐 수 있고, 3-i-l은 0 또는 1일 수 있으며,

[48] R^1 및 R^2가 모두  으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i는 1 또는 2일 수 있고, l 및 3-i-l은 각각 독립적으로 0 또는 1이되 동시에 0은 아닐 수 있다.

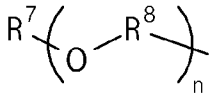
[49] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서,

[50] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로  으로 표시되는 글리콜 유닛일 수 있고, R^3은 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬렌기일 수 있으며, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기일 수 있고, R^8은 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬렌기일 수 있으며,

[51] i는 1 또는 2일 수 있고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며, l 및 3-i-l은 각각 독립적으로 0 또는 1이되 동시에 0은 아닐 수 있고, n은 2 이상 8

이하에서 선택된 정수일 수 있다.

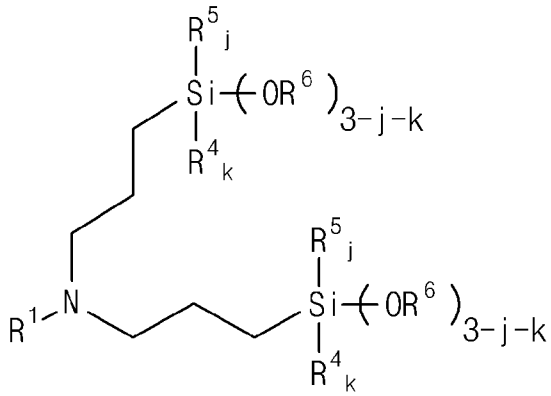
[52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서,

[53] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로  으로 표시되는 글리콜 유닛일 수 있고, R^3은 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬렌기일 수 있으며, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기일 수 있고, R^8은 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬렌기일 수 있으며,

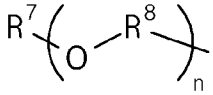
[54] i는 1 또는 2일 수 있고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며, 1 및 3-i-l은 각각 독립적으로 0 또는 1이되 동시에 0은 아닐 수 있고, n은 3 이상 6 이하에서 선택된 정수일 수 있다.

[55] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물은 일례로 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[56] [화학식 1-1]

[57] 

[58] 상기 화학식 1-1에서,

[59] 상기 R^1은  으로 표시되는 글리콜 유닛일 수 있고, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기일 수 있으며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기일 수 있고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수일 수 있다.

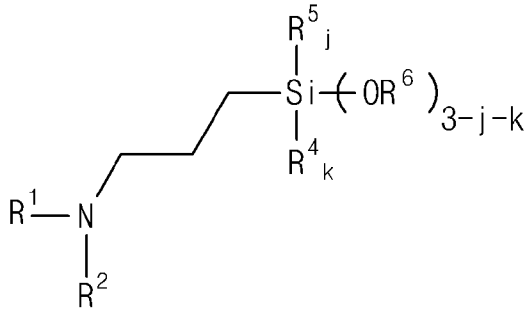
[60] 구체적인 예로, 상기 화학식 1-1에서, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 5 이하의 1가 탄화수소기일 수 있고, R^8은 탄소수 1 이상 5 이하의 2가 탄화수소기일 수 있으며, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, n은 1 이상 5 이하에서 선택된 정수일 수 있다.

[61] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물은 일례로 하기 화학식

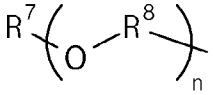
1-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[62] [화학식 1-2]

[63]



[64] 상기 화학식 1-2에서,

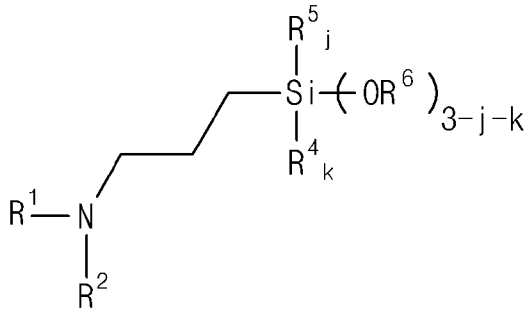
[65] 상기 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로  으로 표시되는 글리콜 유닛일 수 있고, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기일 수 있으며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기일 수 있고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수일 수 있다.

[66] 구체적인 예로, 상기 화학식 1-2에서, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 5 이하의 1가 탄화수소기일 수 있고, R^8은 탄소수 1 이상 5 이하의 2가 탄화수소기일 수 있으며, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, n은 1 이상 5 이하에서 선택된 정수일 수 있다.

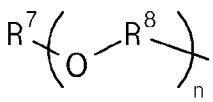
[67] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물은 일례로 하기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[68] [화학식 1-3]

[69]



[70] 상기 화학식 1-3에서,

[71] 상기 R^1은  으로 표시되는 글리콜 유닛일 수 있고, R^2, R^4, R^5,

R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기일 수 있으며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기일 수 있고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있으며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수일 수 있다.

[72] 구체적인 예로, 상기 화학식 1-3에서, 상기 R^2, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 5 이하의 1가 탄화수소기일 수 있고, R^8은 탄소수 1 이상 3 이하의 2가 탄화수소기일 수 있으며, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, n은 1 이상 5 이하에서 선택된 정수일 수 있다.

[73] 본 발명에서 용어 '1가 탄화수소기'는 1가의 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 시클로알킬기, 불포화 결합을 1 이상 포함하는 시클로알킬기 및 아릴기 등의 탄소와 수소가 결합된 1가의 원자단을 의미할 수 있고, 상기 1가의 원자단은 그 결합의 구조에 따라 선형 또는 분지형 구조를 가질 수 있다.

[74] 본 발명에서 용어 '2가 탄화수소기'는 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 알카이닐렌기, 시클로알킬렌기, 불포화 결합을 1 이상 포함하는 시클로알킬렌기 및 아릴렌기 등의 탄소와 수소가 결합된 2가의 원자단을 의미할 수 있고, 상기 2가의 원자단은 그 결합의 구조에 따라 선형 또는 분지형 구조를 가질 수 있다.

[75] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물은

N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥시헥사데칸-16-아민 (N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxyhexadecan-16-amine),

N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥시헥사데칸-16-아민 (N,N-bis(3-(diethoxu(methyl)silyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxyhexadecan-16-amine),

N,N-비스(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민 (N,N-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)3-(triethoxysilyl)propan-1-amine),

N,N-비스(2-(2-(2-부톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민 (N,N-bis(2-(2-(2-butoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine),

N-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 (N-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-3-(triethoxysilyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine),

N-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)부탄-1-아민 (N-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-N-(3-(trimethyoxysilyl)propyl)butan-1-amine),

N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라옥사헥사데칸-1-아민 (N-(3,6,9,12-tetraoxahexadecyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-3,6,9,12-tetraoxahexadecan-1-amine),

N-(3,6,9,12,15-펜타옥사노난데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12,15-펜타옥사노난데칸-1-아민
(N-(3,6,9,12,15-pentaoxanonandecyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-3,6,9,12,15-pentaoxanonandecan-1-amine), 또는
N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12,15,18-헥사옥소도코산-1-아민(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-3,6,9,12,15,18-hexaoxodocosan-1-amine)일 수 있다.

[76] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 아미노 실란계 화합물은 공액디엔계 중합체를 변성시키기 위한 변성제일 수 있다.

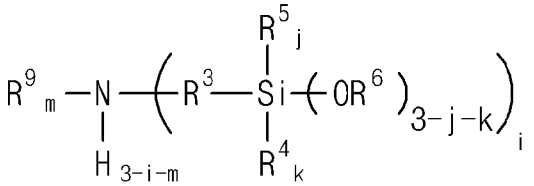
[77]

[78] 본 발명의 아미노 실란계 화합물은 일례로 1개 이상의 알콕시 실릴기를 함유하는 아민계 화합물과 리빙기 및 글리콜 유닛을 함유하는 글리콜 에테르계 화합물 간의 반응을 통해 제조될 수 있다.

[79] 본 발명에 따른 아미노 실란계 화합물의 제조방법은 일례로 극성 용매 중에서, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함할 수 있다:

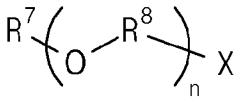
[80] [화학식 2]

[81]



[82] [화학식 3]

[83]



[84] 상기 화학식 2 및 3에서,

[85] R^3은 탄소수 1 이상 30 이하의 2가 탄화수소기일 수 있고, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^9는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기일 수 있으며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기일 수 있고,

[86] i는 1 또는 2일 수 있으며, j, k 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, i가 1인 경우 m은 0 또는 1이일 수 있고, i가 2인 경우 m은 0일 수 있으며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수일 수 있고,

[87] X는 메실레이트기(mesylate group), 토실레이트기(tosylate group) 및 트리플레이트기(triflate group)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 리빙기(leaving group)일 수 있다.

[88] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2 및 3에서,

[89] R^3은 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬렌기일 수 있고, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기일 수 있으며, R^8은 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬렌기일 수 있고,

[90] i는 1 또는 2일 수 있으며, j, k 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, i가 1인 경우 m은 0 또는 1이일 수 있고, i가 2인 경우 m은 0일 수 있으며, n은 2 이상 8 이하 에서 선택된 정수일 수 있고,

[91] X는 메실레이트기(mesylate group) 또는 토실레이트기(tosylate group)일 수 있다.

[92] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2 및 3에서,

[93] R^3은 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬렌기일 수 있고, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬기일 수 있으며, R^8은 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬렌기일 수 있고,

[94] i는 1 또는 2일 수 있으며, j, k 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1일 수 있고, i가 1인 경우 m은 0 또는 1일 수 있고, i가 2인 경우 m은 0일 수 있으며, n은 3 이상 6 이하에서 선택된 정수일 수 있고,

[95] X는 토실레이트기(tosylate group)일 수 있다.

[96] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은
3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민, 비스((에톡시(메틸)(페닐)실릴)메틸)아민,
비스((디에톡시(메틸)실릴)메틸)아민,
3-(디에톡시(메톡시)실릴)-N-(3-(디에톡시(메톡시)실릴)프로필)-2-메틸프로판-1-아민,
3-(에톡시디메톡시실릴)-N-(3-(에톡시디메톡시실릴)프로필)-2-메틸프로판-1-아민, 2-메틸-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민,
5-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)펜탄-1-아민,
N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)부탄-1-아민, 비스(2-(트리메톡시실릴)에틸)아민,
비스(2-(트리에톡시실릴)에틸)아민, 비스((트리에톡시실릴)메틸)아민,
비스(에톡시디메틸실릴)메틸)아민, 비스((디메톡시(메틸)실릴)메틸)아민,
비스((트리메톡시실릴)메틸)아민, 비스(3-(디에톡시(메톡시)실릴)프로필)아민,
2-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민,
비스(2-메틸-3-(트리메톡시실릴)프로필)아민, 비스(8-트리에톡시실릴)옥틸)아민,
비스(2-메틸-3-(트리프로폭시실릴)프로필)아민,
비스(2-메틸-3-(트리에톡시실릴)프로필)아민,
비스(3-(메톡시디메틸실릴)프로필)아민,
비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)-2-메틸프로필)아민,
비스(2-(트리이소프로폭시실릴)에틸)아민,
비스(3-(에톡시디메톡시실릴)-2-메틸프로필)아민,
8-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)옥탄-1-아민,
비스(3-(트리이소프로필실릴)프로필)아민, 비스(8-(트리메톡시실릴)옥틸)아민,

비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민, 비스(4-(트리에톡시실릴)부틸)아민, 비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)아민, 비스(2-(트리프로폭시실릴)에틸)아민, 비스(3-(에톡시디메톡시실릴)프로필)아민, 비스(4-(트리메톡시실릴)부틸)아민, 비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민, 비스(3-(트리프로폭시실릴)프로필)아민, 비스(3-(디에톡시(메톡시)실릴)-2-메틸프로필)아민, 비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)-2-메틸로필)아민 또는 비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)아민 등일 수 있고, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[97] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 3으로 표시되는 글리콜 에테르계 화합물은, 치환 또는 제거 반응 시 원자단 또는 원자단 이온의 이탈이 용이하여 굿 리빙기(good leaving group)로 표현될 수 있는 메실레이트기(mesylate group), 토실레이트기(tosylate group) 및 트리플레이트기(triflate group)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 리빙기(leaving group)를 함유함으로써, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 간의 S_N2 반응 메커니즘에 따른 치환 반응 시, 합성과 제거가 용이하여 높은 순도와 수율로 본 발명에 따른 아미노 실란계 화합물 수득할 수 있고, 이로부터 경제성 및 생산성까지 확보할 수 있는 효과가 있다.

[98] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 반응 시, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 화학양론적인 양으로 사용될 수 있고, 구체적인 예로 몰 비(화학식 2:화학식 3) 1:1 내지 1:5, 1:1 내지 1:3, 또는 1:1 내지 1:2로 사용될 수 있으며, 이 범위 내에서 아미노 실란계 화합물의 순도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

[99] 또 다른 예로, 상기 반응은 10℃ 이상 100℃ 이하, 20℃ 이상 90℃ 이하, 또는 50℃ 이상 80℃ 이하의 반응 온도에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 아미노 실란계 화합물의 순도 및 수율이 우수한 효과가 있다.

[100] 한편, 상기 반응은 극성 첨가제를 포함하여 실시될 수 있고, 구체적인 예로 상기 극성 첨가제는 무기물 또는 유기물일 수 있으며, 상기 무기물 극성 첨가제는 일례로 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 수소화물; 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 수산화물; 또는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 탄산염 등일 수 있고, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있으며, 상기 유기물 극성 첨가제는 일례로 아민계 염기; 또는 알콕시계 염기일 수 있고, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적인 예로 상기 극성 첨가제는 트리에틸아민일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 극성 첨가제는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 간의 S_N2 반응 메커니즘에 따른 치환 반응 시, 반응 후 아민기(루이스 산)에 잔류하는 양성자를 제거하기 위한 루이스 염기의 역할을 수행할 수 있고, 상기 극성 첨가제를 포함하여 반응이 실시되는 경우 반응 속도가 향상되고, 아미노 실란계 화합물의 순도 및 수율이

우수한 효과가 있다.

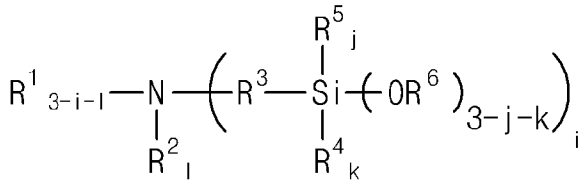
[101] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 극성 용매는 비양성자성 극성 용매(polar aprotic solvent)일 수 있고, 구체적인 예로, 아마이드계 용매; 에테르계 용매; 케톤계 용매; 설폭사이드계 용매; 니트릴계 용매; 또는 이소프로필알코올(IPA, isopropyl alcohol) 등의 알코올계 용매 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적인 예로 상기 극성 용매는 아세토니트릴일 수 있다.

[102]

[103] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하고, 일측 말단에 하기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물 유래 작용기를 포함할 수 있다.

[104] [화학식 1]

[105]



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

[107] 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 할로겐 원자를 의미한다.)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

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

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

[110] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 50 중량% 이상 95 중량% 이하, 55 중량% 이상 90 중량% 이하, 혹은 60 중량% 이상 90 중량% 이하로, 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 5 중량% 이상 50 중량% 이하, 10 중량% 이상 45 중량% 이하, 혹은 10 중량% 이상 40 중량% 이하로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 구름 저항, 젖은 노면 저항성 및

내마모성이 우수한 효과가 있다.

[111] 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.

[112]

[113] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 10,000 g/mol 이상 2,000,000 g/mol 이하, 100,000 g/mol 이상 1,500,000 g/mol 이하, 또는 200,000 g/mol 이상 800,000 g/mol 이하일 수 있고, 중량평균 분자량(Mw)이 10,000 g/mol 이상 5,000,000 g/mol 이하, 150,000 g/mol 이상 3,000,000 g/mol 이하, 또는 300,000 g/mol 이상 1,500,000 g/mol 이하일 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 이상 5.0 이하, 1.1 이상 3.0 이하, 또는 1.3 이상 3.0 이하일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 간의 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.

[114] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100℃에서의 무니 점도(Mooney viscosity, MV)가 20 이상 180 이하, 40 이상 150 이하, 60 이상 110 이하, 또는 80 이상 110 이하일 수 있고, 이 범위 내에서 가공성 및 생산성이 우수한 효과가 있다.

[115] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 10 중량% 이상 또는 10 중량% 이상 50 중량% 이하일 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.

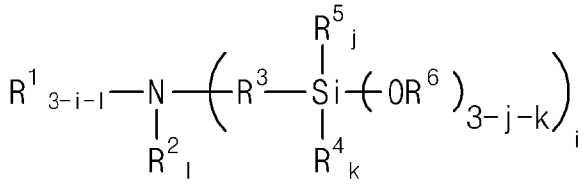
[116] 한편, 본 발명에서 용어 '유래 반복 단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있다.

[117]

[118] 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 아미노 실란계 화합물을 반응시키는 단계(S2)를 포함할 수 있다.

[119] [화학식 1]

[120]



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

[122] 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.

[123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 이상 10 mmol 이하, 0.05 mmol 이상 5 mmol 이하, 0.1 mmol 이상 2 mmol 이하, 또는 0.1 mmol 이상 1 mmol 이하로 사용할 수 있다.

[124] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 이상 10 mmol 이하, 0.05 mmol 이상 5 mmol 이하, 0.1 mmol 이상 2 mmol 이하, 또는 0.1 mmol 이상 1 mmol 이하로 사용할 수 있다.

[125] 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.

[126] 상기 (S1) 단계의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시될 수 있고, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.001g 이상 50g 이하, 0.001g 이상 10g 이하, 또는 0.005g 이상 0.1g 이하의 첨가할 수 있다. 또한, 상기 극성 첨가제는 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아밀에테르, 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.

[127] 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℃ 이상 200℃ 이하, 0℃ 이상 150℃ 이하, 또는 10℃ 이상 120℃ 이하의 온도범위에서 실시될 수 있다.

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

[129]

[130] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물는 유기 금속 화합물 1몰 대비 0.01몰 이상 10몰 이하, 0.05몰 이상 5몰 이하, 또는 0.1몰 이상 2몰 이하가 되는 비율로 사용할 수 있고, 이 범위 내에서 최적 성능의 변성 반응을 수행할 수 있어, 고변성률의 공액디엔계 중합체를 수득할 수 있다.

[131] 상기 (S2) 단계의 반응은 활성 중합체에 아미노 실란계 화합물로부터 유래된 작용기를 도입시키기 위한 변성 반응으로, 0℃ 이상 90℃ 이하에서 1분 이상 5시간 이하 동안 반응을 수행하는 것일 수 있다.

[132] 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.

[133] 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.

[134]

[135] 본 발명에 따르면 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물이 제공된다.

[136] 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 10 중량% 이상, 10 중량% 이상 100 중량% 이하, 또는 20 중량% 이상 90 중량% 이하의 양으로 포함하는 것일 수 있고, 이 범위 내에서 인장 강도, 내마모성 등의 기계적 물성이 우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다.

[137] 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 이상 900 중량부 이하로 포함되는 것일 수 있다.

[138] 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), 폴리설파이드 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.

[139] 상기 고무 조성물은 일례로 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상 200 중량부 이하, 또는 10 중량부 이상 120 중량부 이하의 충진제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 충진제는 일례로 실리카계 충진제일 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 충진제를 더 포함할 수 있다.

[140] 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)테트라술피드,
비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술피드,
비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술피드,
비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술피드,
비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술피드,
비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술피드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란,
3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란,
2-머캅토에틸트리에톡시실란,
3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드,
3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드,
2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드,
3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술피드,
3-트리에톡시실릴프로필벤졸릴테트라술피드,
3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술피드,
3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술피드,
비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술피드,
3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술피드 또는
디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술피드 등일 수 있으며, 이들 중

어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 보강성 개선 효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술피드 또는 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술피드일 수 있다.

[141] 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 이상 20 중량부 이하, 또는 5 중량부 이상 15 중량부 이하로 사용될 수 있으며, 이 범위 내에서 커플링제로서의 효과가 충분히 발휘되면서도 고무 성분의 겔화를 방지하는 효과가 있다.

[142] 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 이상 10 중량부 이하로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 가황 고무 조성물의 필요한 탄성률 및 강도를 확보함과 동시에 저연비성이 뛰어난 효과가 있다.

[143] 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.

[144] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토벤조티아졸), DM(디벤조티아질디술피드), 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 이상 5 중량부 이하로 포함될 수 있다.

[145] 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.

[146] 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 이상 6 중량부 이하로 사용될 수 있다.

[147] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 밴버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있고,

성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.

[148] 이에 따라 상기 고무 조성물은 타이어 트레드, 언더 트레드, 사이드 월, 카카스 코팅 고무, 벨트 코팅 고무, 비드 필러, 췌이퍼, 또는 비드 코팅 고무 등의 타이어의 각 부재나, 방진고무, 벨트 컨베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품의 제조에 유용할 수 있다.

[149]

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

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

[152]

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

[154] 제조예

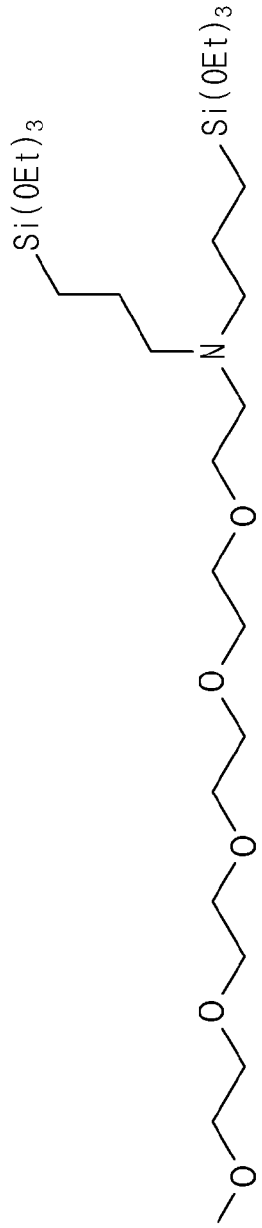
[155] **제조예 1:**

[156] **N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥시헥사데칸-16-아민의 제조**

[157] 2,5,8,11,14-펜타옥시헥사데칸-16-닐 4-메틸벤젠설포네이트 48.8 g (120 mmol)을 녹인 아세토니트릴 50 ml에 트리에틸아민 20.2 g (200 mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민 42.5 g (100 mmol)을 녹인 아세토니트릴 50 ml를 첨가한 후, 70℃로 가열하면서 16시간 동안 교반하였다. 이후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1a 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 46.9 g (71 mmol, 수율 71%)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[158] [화학식 1a]

[159]



[160] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.81 (q, 12H), 3.66-3.52 (m, 18H), 3.38 (s, 3H), 2.66 (dd, 2H), 2.45 (dd, 4H), 1.53 (m, 4H), 1.22 (t, 18H), 0.57 (dd, 4H).

[161]

[162] **제조예 2:**

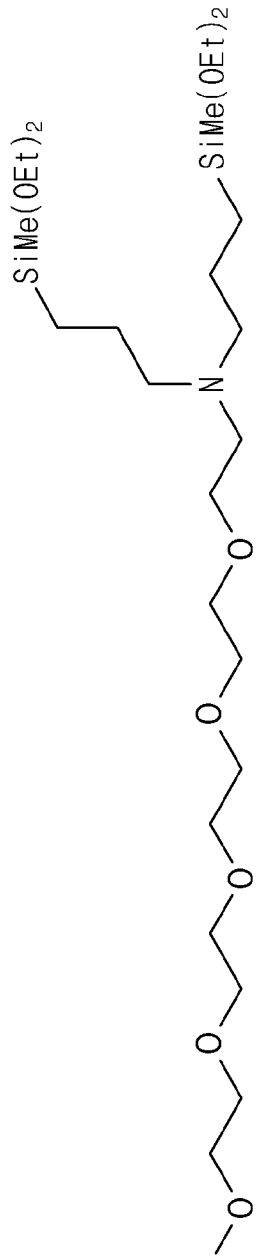
[163] **N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥시헥사데칸-16-아민의 제조**

[164] 2,5,8,11,14-펜타옥시헥사데칸-16-닐 4-메틸벤젠설포네이트 97.6 g (240 mmol)을 녹인 아세토니트릴 50 ml에 트리에틸아민 40.5 g (400 mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 비스(3-디에톡시(메틸)실릴)프로필아민 73.1 g (200 mmol)을 녹인 아세토니트릴

50 ml를 첨가한 후, 70℃로 가열하면서 16시간 동안 교반하였다. 이 후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1b 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 90.0 g (150 mmol, 수율 75%)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[165] [화학식 1b]

[166]



[167] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.76 (q, 8H), 3.65-3.52 (m, 18H), 3.38 (s, 3H), 2.66 (dd, 2H), 2.45 (dd, 4H), 1.49 (m, 4H), 1.22 (t, 12H), 0.55 (dd, 4H), 0.11 (s, 6H).

[168]

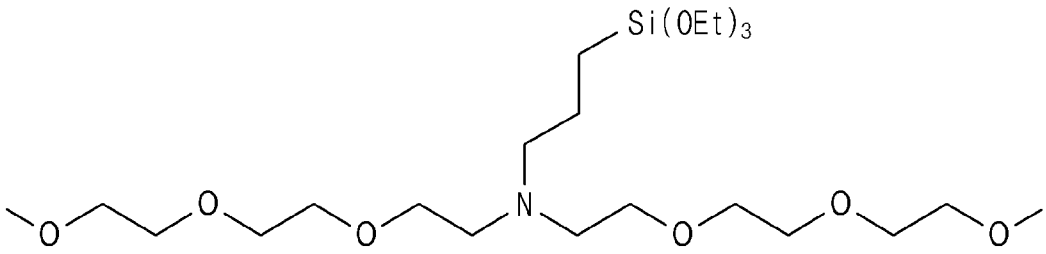
[169] **제조예 3:**

[170] **N,N-비스(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민의 제조**

[171] 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠설포네이트 3.50 g (11 mmol)을 녹인 아세토니트릴 2.5 ml에 트리에틸아민 1.01 g (10 mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민 1.11 g (5 mmol)을 녹인 아세토니트릴 2.5 ml를 첨가한 후, 70℃로 가열하면서 24시간 동안 교반하였다. 이 후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1c 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 1.72 g (3.35 mmol, 수율 67%)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[172] [화학식 1c]

[173]



[174] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.81 (q, 6H), 3.63-3.52 (m, 20H), 3.38 (s, 6H), 2.71 (dd, 4H), 2.51 (dd, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.22 (t, 9H), 0.56 (dd, 2H).

[175]

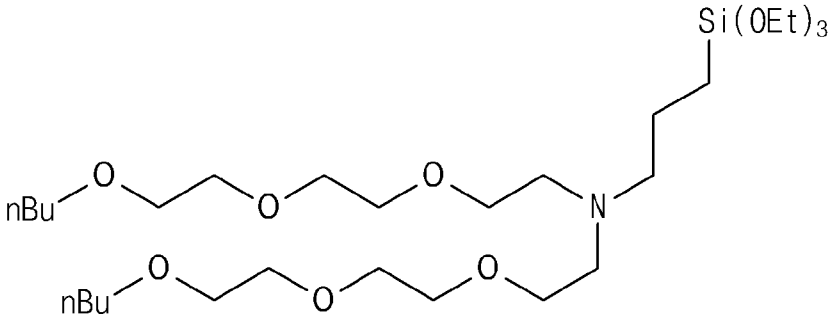
[176] **제조예 4:**

[177] **N,N-비스(2-(2-(2-부톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민의 제조**

[178] 3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민 11.1 g (50 mmol)을 녹인 아세토니트릴 25 ml에 트리에틸아민 12.65 g (125 mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 2-(2-(2-부톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠설포네이트 45.06 g (125 mmol)을 녹인 아세토니트릴 25 ml를 첨가한 후, 70℃로 가열하면서 24시간 동안 교반하였다. 이 후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1d 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 24.5 g (41 mmol, 수율 82%)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[179] [화학식 1d]

[180]



[181] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.81 (q, 6H), 3.68-3.51 (m, 20H), 3.45 (t, 4H), 2.70 (t, 4H), 2.50 (dd, 2H), 1.54 (m, 6H), 1.35 (m, 4H), 1.22 (t, 9H), 0.91 (t, 6H), 0.56 (dd, 2H).

[182]

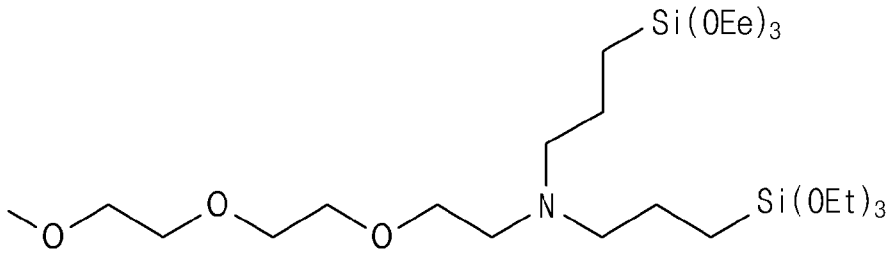
[183] **제조예 5:**

[184] **N-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민의 제조**

[185] 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민 21.3 g (50 mmol)을 녹인 아세토니트릴 25 ml에 트리에틸아민 10.45 g (75 mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠설포네이트 19.1 g (60 mmol)을 녹인 아세토니트릴 25 ml를 첨가한 후, 70℃로 가열하면서 24시간 동안 교반하였다. 이 후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1e 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 20.0 g (41 mmol, 수율 70%)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[186] [화학식 1e]

[187]



[188] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.81 (q, 12H), 3.65-3.51 (m, 10H), 3.38 (s, 3H), 2.66 (t, 2H), 2.45 (dd, 4H), 1.54 (m, 4H), 1.22 (t, 18H), 0.56 (dd, 4H).

[189]

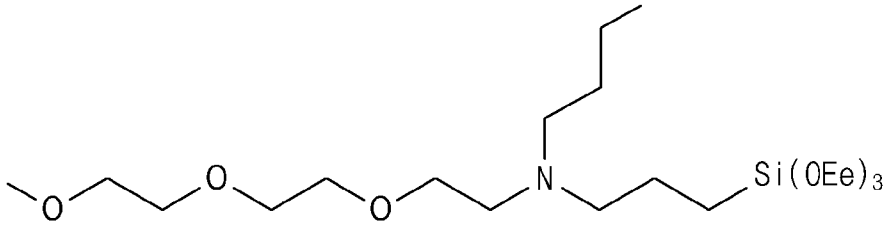
[190] **제조예 6:**

[191] **N-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)부탄-1-아민의 제조**

[192] N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)부탄-1-아민 14.1 g (60 mmol)을 녹인 아세토니트릴 30 ml에 트리에틸아민 9.1 g (90 mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠설포네이트 22.9 g (72 mmol)을 녹인 아세토니트릴 30 ml를 첨가한 후, 70 ℃로 가열하면서 24시간 동안 교반하였다. 이 후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1f 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 16.9 g (44.4 mmol, 수율 74%)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[193] [화학식 1f]

[194]



[195] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.57 (s, 9H), 3.61-3.45 (m, 10H), 3.36 (s, 3H), 2.59 (t, 2H), 2.49 (m, 4H), 1.58 (m, 2H), 1.40 (m, 2H), 1.25 (m, 2H), 0.91 (t, 3H), 0.56 (dd, 2H).

[196]

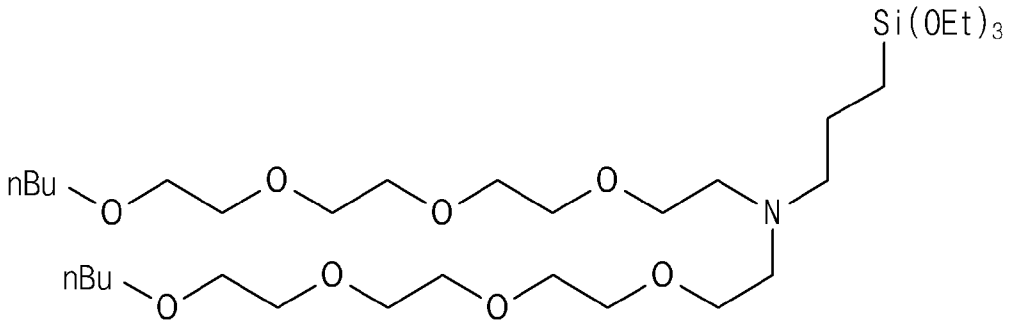
[197] **제조예 7:**

[198] **N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라옥사헥사데칸-1-아민의 제조**

[199] 3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민 40.0 g (180.69 mmol)을 녹인 아세토니트릴 90 ml에 트리에틸아민 60.34 g (596.28 mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 3,6,9,12-테트라옥사헥사데실 4-메틸벤젠설포네이트 204.9 g (505.94 mmol)을 녹인 아세토니트릴 90 ml를 첨가한 후, 80℃로 가열하면서 12시간 동안 교반하였다. 이 후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1g 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 93.0 g (135.5 mmol, 수율 75%)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[200] [화학식 1g]

[201]



[202] ^{1}H NMR($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.81(q, 6H), 3.66-3.58(m, 26H), 3.53(t, 4H), 3.46(t, 4H), 2.71(t, 2H), 2.51(t, 2H), 1.56(m, 6H), 1.35(m, 4H), 1.23(t, 9H), 0.92(t, 6H), 0.56(t, 2H).

[203]

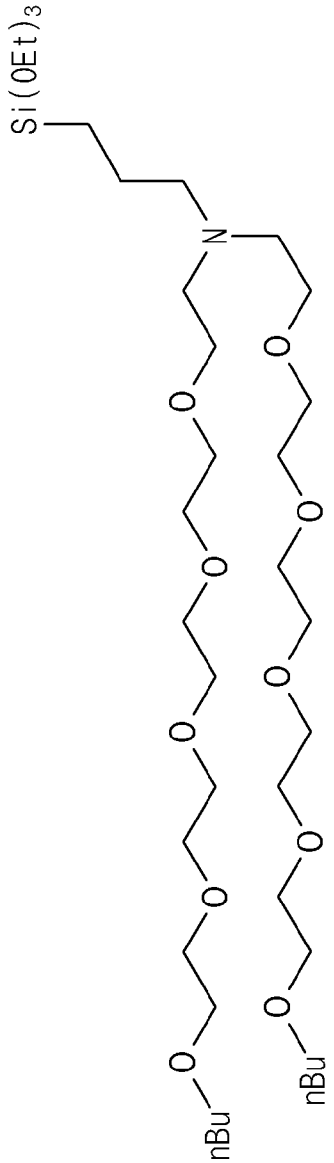
[204] **제조예 8:**

[205] **N-(3,6,9,12,15-펜타옥사노난데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12,15-펜타옥사노난데칸-1-아민의 제조**

[206] 3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민 40.0 g (180.69 mmol)을 녹인 아세토니트릴 90 ml에 트리에틸아민 60.34 g (596.28 mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 3,6,9,12,15-펜타옥사노닐데실 4-메틸벤젠설포네이트 226.95 g (505.94 mmol)을 녹인 아세토니트릴 90 ml를 첨가한 후, 80 ℃로 가열하면서 12시간 동안 교반하였다. 이 후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1h 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 105.1 g (135.4 mmol, 수율 75%)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[207] [화학식 1h]

[208]



[209]

[210] ^{1}H NMR($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.81(q, 6H), 3.66-3.58(m, 30H), 3.53(t, 4H), 3.46(t, 4H), 2.71(t, 2H), 2.51(t, 2H), 1.56(m, 6H), 1.35(m, 4H), 1.23(t, 9H), 0.92(t, 6H), 0.56(t, 2H).

[211]

[212] **제조예 9:**

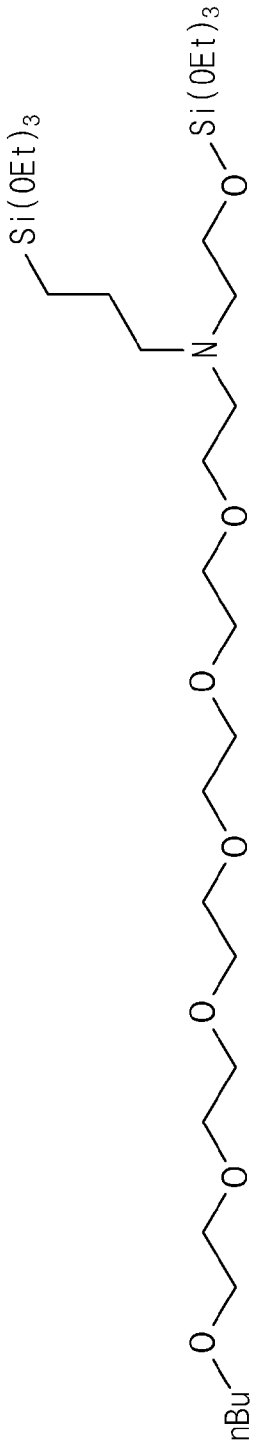
[213] **N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12,15,18-헥사옥소도코산-1-아민의 제조**

[214] 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민 144.03g (338.32mmol)을 녹인 아세토니트릴 300ml에 트리에틸아민 102.7 g (1014,96mmol)을 첨가하고 교반하였다. 교반된 반응 용액에 3,6,9,12,15,18-헥사옥사도코실

4-메틸벤젠설포네이트 200.95 g (405.99 mmol)을 녹인 아세토니트릴 200 ml를 첨가한 후, 80℃로 가열하면서 12시간 동안 교반하였다. 이 후, 휘발성 용매를 감압하여 제거하고, 잔류물을 헥산으로 추출한 뒤, 헥산을 감압 증류로 제거하여, 하기 화학식 1i 구조의 화합물인 밝은 노란색의 오일 185.40g(248.5 mmol, 수율 73.44 %)을 수득하고, ^{1}H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하였다.

[215] [화학식 1i]

[216]



[217] ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz) δ 3.83-3.79(q, 12H), 3.65-3.63(m, 20H), 3.58-3.56(m, 4H), 3.46-3.43(t, 2H), 3.08-3.04(m, 4H), 1.79-1.69(m, 4H), 1.58-1.53(m, 2H), 1.39-1.33(m, 2H), 1.23-1.20(t, 18H), 0.92-0.89(t, 3H), 0.60-0.58(t, 4H).

[218]

[219] 실시예

[220] **실시예 1**

[221] 3개의 연속교반 액상 반응기(CSTR) 중 1기 반응기에 수분 등의 불순물을 제거한 노말헥산 85 중량% 및 단량체 혼합물(부타디엔 73 중량% 및 스티렌 27 중량%) 15 중량%을 총 400 g/hr의 흐름속도로 연속적으로 1기 반응기의 원료 투입라인에 투입하였다. 또한, 상기 투입라인에 반응을 개시하기 위한 n-부틸리튬을 투입하고, n-부틸리튬 몰량 대비 0.5 이상 3 이하 몰비의 범위로 극성첨가제인 디테트라하이드로퓨릴프로판(DTP)을 투입하였다. 그 다음 반응기 내부 온도가 70 ℃ 이상 85 ℃ 이하가 되도록 조절하고, 30분 이상 60분 이하로 체류시켰다. 이 후, 얻어진 상기 1기 반응기의 중합물을 2기 반응기의 상부로 연속적으로 공급하고, 반응기 내부 온도를 70 ℃ 이상 85 ℃ 이하가 되도록 조절하여, 60분 동안 체류시켜 중합전환율이 90%이 되도록 하였다. 그 결과 얻어진 2기 반응기의 중합물을 3기 반응기의 상부로 연속적으로 공급하고, 상기 제조예 1에서 제조한 화학식 1a로 표시되는 화합물을 n-부틸리튬과 동일한 몰량으로 연속적으로 공급하여 변성 반응을 진행하였다. 그 결과 얻어진 3기 반응기의 중합물에 5중량% 이상 10중량% 이하의 에틸 알코올과 25중량% 이상 35중량% 이하의 산화방지제(윙스테이-K)가 포함되어 있는 용액을 1.005 ml/min의 속도로 투입하여 중합반응 정지시켜, 중합물을 수득하였다. 수득한 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 후, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 변성 공액디엔계 중합체에 대한 분석 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[222]

[223] **실시예 2**

[224] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1a로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 2에서 제조된 화학식 1b로 표시되는 화합물을 동일한 몰량으로 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[225]

[226] **실시예 3**

[227] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1a로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 4에서 제조된 화학식 1d로 표시되는 화합물을 동일한 몰량으로 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[228]

[229] **실시예 4**

[230] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1a로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 5에서 제조된 화학식 1e로 표시되는 화합물을 동일한 몰량으로 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[231]

[232] **실시예 5**

[233] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1a로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 7에서 제조된 화학식 1g로 표시되는 화합물을 동일한 몰량으로 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[234]

[235] **실시예 6**

[236] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1a로 표시되는 화합물 대신 상기 제조예 8에서 제조된 화학식 1h로 표시되는 화합물을 동일한 몰량으로 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[237]

[238] **비교예 1**

[239] 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1에서 제조된 화학식 1a로 표시되는 화합물을 투입하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.

[240]

[241] **실험예**

[242] **실험예 1**

[243] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체에 대하여 각각 중량평균분자량(Mw, X10^{3}g/mol), 수평균분자량(Mn, X10^{3}g/mol), 분자량 분포(MWD) 및 무늬 점도(MV)를 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[244] 상기 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)은 GPC(Gel permeation chromatohraph) 분석을 통하여 측정하였으며, 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)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.

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

[246] [표1]

구분	실시예						비교예
	1	2	3	4	5	6	1
Mw ($X10^3$ g/mol)	1,020	622	628	941	695	683	738
Mn ($X10^3$ g/mol)	434	339	338	406	384	378	419
MWD (Mw/Mn)	2.35	1.84	1.88	2.32	1.81	1.84	1.76
MV (ML1+4, @100℃)	103.4	84.3	81.6	98.8	89.5	88.3	63.7

[247]

[248] **실험예 2**

[249] 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 3 및 4에 나타내었다.

[250]

[251] 1) 고무 시편의 제조

[252] 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.

[253] [표2]

구분	원료	함량(중량부)
제1단 혼련	고무	100
	실리카	70
	커플링제/카본블랙	11.2
	공정유	37.5
	아연화제	3
	스테아르산	2
	산화 방지제	2
	노화 방지제	2
	왁스	1
제2단 혼련	황	1.5
	1차 가황촉진제	1.75
	2차 가황촉진제	2

[254] 구체적으로 상기 고무시편은 제1단 혼련 및 제2단 혼련을 통해 혼련된다. 제1단 혼련에서는 온도제어장치를 부속한 1.6 리터 반바리 믹서를 사용하여 원료 고무(스티렌-부타디엔 공중합체), 충진제, 유기실란 커플링제, 공정유, 아연화제, 스테아르산, 산화 방지제, 노화 방지제 및 왁스를 혼련하였다. 이 때, 혼련기의 초기 온도를 70℃로 제어하고, 배합 완료 후 150℃ 이상 160℃ 이하의 배출온도에서 얻어진 배합물을 50℃로 설정된 롤밀로 합성고무 시트를 성형하여 1차 배합물을 얻었다. 제2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉가한 후, 혼련기에 1차 배합물, 황, 1차 가황촉진제 및 2차 가황촉진제를 가하고, 혼련기의 온도를 40℃로 제어된 상태에서 믹싱을 하여 110℃ 이하의 배출온도에서 얻어진 배합물을 50℃로 설정된 롤밀로 합성고무 시트를 성형하여 2차 배합물을 얻었다. 이후, 160℃에서 20분 이상 30분 이하 동안의 큐어링 공정을 거쳐 고무시편을 제조하였다.

[255]

[256] 2) 인장특성

[257] 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.

[258]

[259] 3) 내마모성

[260] 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 측정하였다. 드럼의 회전 속도는 40 rpm이고, 시험 완료 시 시편의 총 이동 거리는 40 m이다. 손실무게량이 적을수록 내마모성이 우수한 것을 나타낸다.

[261]

[262] 4) 점탄성 특성

[263] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(TA 社)를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 각 측정온도(-60℃~60℃)에서 변형을 변화시켜 tan δ를 측정하였다. 페인 효과(Payne effect)는 변형 0.28%부터 40%까지에서의 최소값과 최대값의 차이로 나타내었다. 저온 0℃ tan δ가 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60℃ tan δ가 낮을수록 히스테리시스 손실이 적고, 저주행저항성(연비성)이 우수함을 나타낸다.

[264] [표3]

구분		실시예						비교예
		1	2	3	4	5	6	1
인장특성	300% 모듈러스 (kgf/cm^2)	121.6	123.2	123.2	119.8	123.0	122.8	119.1
	인장강도 (kgf/cm^2)	192.0	197.7	197.7	180.7	195.9	196.3	184.6
내마모성	손실무게(g)	0.1391	0.1378	0.1397	0.1387	0.1380	0.1365	0.1407
점탄성	tan δ@0℃	0.7743	0.7801	0.7770	0.7618	0.7785	0.7810	0.7602
	tan δ@60℃	0.1128	0.1080	0.1092	0.1140	0.1001	0.0982	0.1498

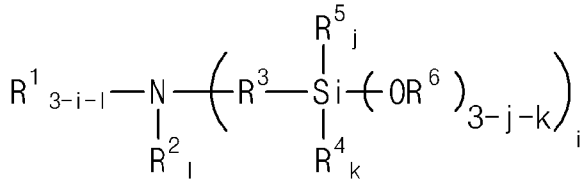
[265]

[266] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1부터 6까지의 경우, 변성이 실시되지 않은 비교예 1에 비해, 동등 이상 수준의 인장특성을 나타내면서도, 젖은 노면 저항성이 우수하고, 특히 내마모성 및 저연비성이 현저히 개선된 것을 확인할 수 있었다. 나아가, 실시예 3, 5 및 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 변성제 내의 글리콜 유닛에 포함된 산소 원자의 개수가 많아질수록 인장특성이 뛰어나면서도, 젖은 노면 저항성은 물론, 내마모성 및 저연비성이 더욱 개선되는 경향도 확인할 수 있었다.

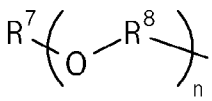
청구범위

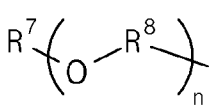
[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물:

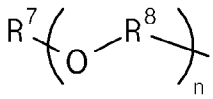
[화학식 1]

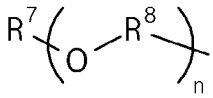


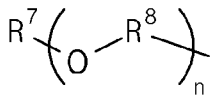
상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 탄화수소기 또는 으로 표시되는 글리콜 유닛이고, R^3은 탄소수 1 이상 30 이하의 2가 탄화수소기이며, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기이고, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이며, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1이고, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수이며,

R^1 및 R^2 중 적어도 하나는 으로 표시되는 글리콜 유닛이고,

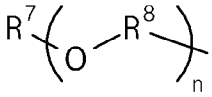
R^1이 으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 3-i-l은 각각 독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아니며, l은 0 또는 1이고,

R^2가 으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 l은 각각 독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아니며, 3-i-l은 0 또는 1이고,

R^1 및 R^2가 모두 으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i는 1 또는 2이고, l 및 3-i-l은 각각 독립적으로 0 또는 1이되 동시에 0은 아니다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

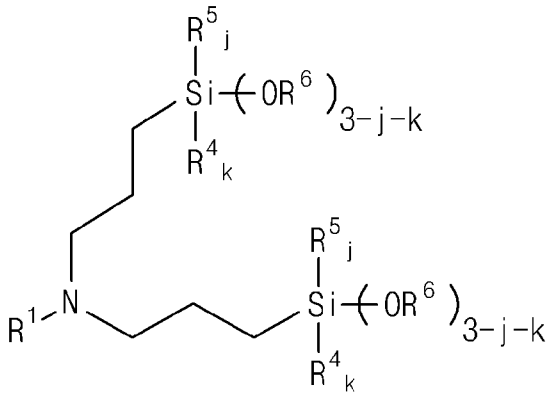
R^1 및 R^2는 각각 독립적으로  으로 표시되는 글리콜 유닛이고, R^3은 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬렌기이며, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기이고, R^8은 탄소수 1 이상 5 이하의 알킬렌기이며,

i는 1 또는 2이고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1이며, 1 및 3-i-1은 각각 독립적으로 0 또는 1이되 동시에 0은 아니고, n은 2 이상 8 이하에서 선택된 정수인 아미노 실란계 화합물.

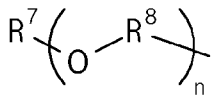
[청구항 3] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물은 하기 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 아미노 실란계 화합물:

[화학식 1-1]



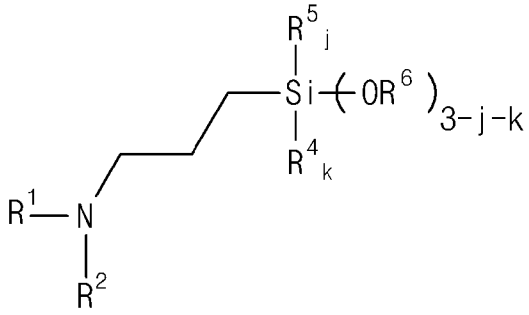
상기 화학식 1-1에서,

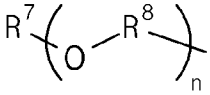
상기 R^1은  으로 표시되는 글리콜 유닛이고, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기이며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1이며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수이다.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

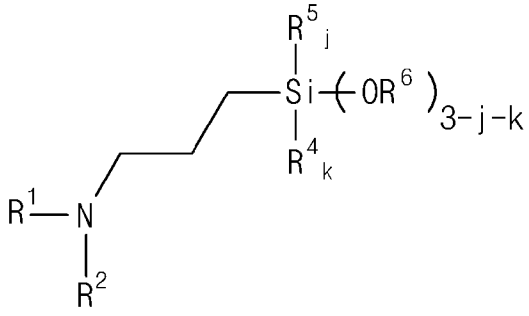
상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물은 하기 화학식 1-2로 표시되는 화합물인 아미노 실란계 화합물:

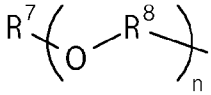
[화학식 1-2]



상기 화학식 1-2에서,
상기 R^1 및 R^2는 각각 독립적으로  으로 표시되는 글리콜 유닛이고, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기이며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1이며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수이다.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물은 하기 화학식 1-3으로 표시되는 화합물인 아미노 실란계 화합물:
[화학식 1-3]



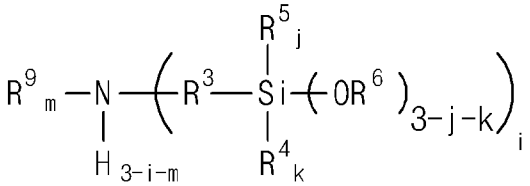
상기 화학식 1-3에서,
상기 R^1은  으로 표시되는 글리콜 유닛이고, R^2, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기이며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이고, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1이며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수이다.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물은

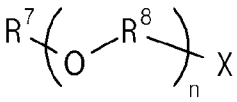
N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥시헥사데칸-16-아민,
N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥시헥사데칸-16-아민,
N,N-비스(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민,
N,N-비스(2-(2-(2-부톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민,
N-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민,
N-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)부탄-1-아민,
N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라옥사헥사데칸-1-아민,
N-(3,6,9,12,15-펜타옥사노난데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12,15-펜타옥사노난데칸-1-아민 및
N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12,15,18-헥사옥소도코산-1-아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 아미노 실란계 화합물.

[청구항 7] 극성 용매 중에서, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 포함하는 아미노 실란계 화합물 제조방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 2 및 3에서,
R^3은 탄소수 1 이상 30 이하의 2가 탄화수소기이고, R^4, R^5, R^6, R^7 및 R^9는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기이며, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이고,
i는 1 또는 2이며, j, k 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1이고, i가 1인 경우

m은 0 또는 1이고, i가 2인 경우 m은 0이며, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수이고,

X는 메실레이트기(mesylate group), 토실레이트기(tosylate group) 및 트리플레이트기(triflate group)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 리빙기(leaving group)이다.

[청구항 8] 제7항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰 비(화학식 2:화학식 3)는 1:1 내지 1:5인 아미노 실란계 화합물 제조방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서,

상기 반응은 10℃ 이상 100℃ 이하의 반응 온도에서 실시되는 것인 아미노 실란계 화합물 제조방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서,

상기 반응은 극성 첨가제를 포함하여 실시되는 것인 아미노 실란계 화합물 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,

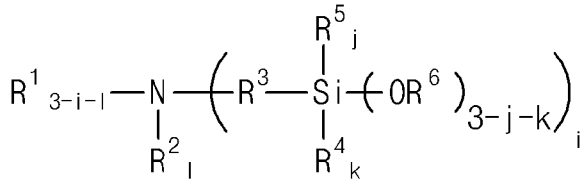
상기 극성 첨가제는 무기물 또는 유기물이고,

상기 무기물은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 수소화물; 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 수산화물; 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 탄산염; 또는 이들의 혼합물이며,

상기 유기물은 아민계 염기; 알콕시계 염기; 또는 이들의 혼합물인 아미노 실란계 화합물 제조방법.

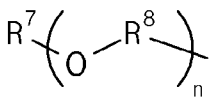
[청구항 12] 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하고, 일측 말단에 하기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체:

[화학식 1]



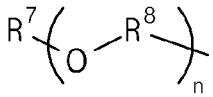
상기 화학식 1에서,

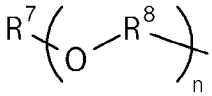
R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 탄화수소기 또는

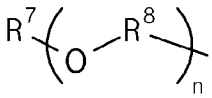


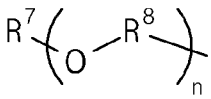
으로 표시되는 글리콜 유닛이고, R^3은 탄소수 1 이상 30 이하의 2가 탄화수소기이며, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1

이상 30 이하의 1가 탄화수소기이고, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이며, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1이고, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수이며,

R^1 및 R^2 중 적어도 하나는  으로 표시되는 글리콜 유닛이고,

R^1이  으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 3-i-1은 각각 독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아니며, 1은 0 또는 1이고,

R^2가  으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 1은 각각 독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아니며, 3-i-1은 0 또는 1이고,

R^1 및 R^2가 모두  으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i는 1 또는 2이고, 1 및 3-i-1은 각각 독립적으로 0 또는 1이되 동시에 0은 아니다.

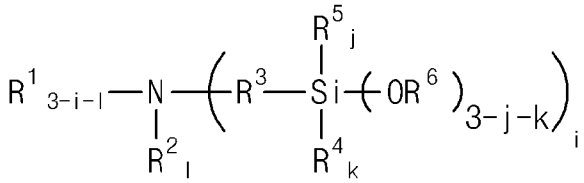
[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 변성 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 10,000 g/mol 이상 2,000,000 g/mol 이하인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 15] 제12항에 있어서,
상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.0 이상 5.0 이하인 변성 공액디엔계 중합체.

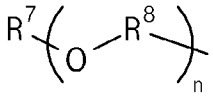
[청구항 16] 유기 금속 화합물을 포함하는 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및
상기 활성 중합체 및 하기 화학식 1로 표시되는 아미노 실란계 화합물을 반응시키는 단계(S2)를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 제조방법:

[화학식 1]



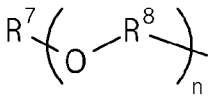
상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 탄화수소기 또는



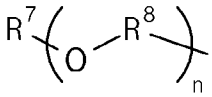
으로 표시되는 글리콜 유닛이고, R^3은 탄소수 1 이상 30 이하의 2가 탄화수소기이며, R^4, R^5, R^6 및 R^7은 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 30 이하의 1가 탄화수소기이고, R^8은 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이며, j 및 k는 각각 독립적으로 0 또는 1이고, n은 1 이상 10 이하에서 선택된 정수이며,

R^1 및 R^2 중 적어도 하나는



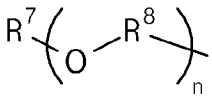
으로 표시되는 글리콜 유닛이고,

R^1이



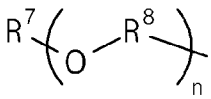
으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 3-i-l은 각각 독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아니며, l은 0 또는 1이고,

R^2가



으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i 및 l은 각각 독립적으로 1 또는 2이되 동시에 2는 아니며, 3-i-l은 0 또는 1이고,

R^1 및 R^2가 모두



으로 표시되는 글리콜 유닛인 경우 i는 1 또는 2이고, l 및 3-i-l은 각각 독립적으로 0 또는 1이되 동시에 0은 아니다.

[청구항 17] 제16항에 있어서,

상기 유기 금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 이상 10 mmol 이하로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체 제조방법.

[청구항 18] 제16항에 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 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체 제조방법.

[청구항 19] 제16항에 있어서,
상기 (S1) 단계의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시되는 것인 변성 공액디엔계 중합체 제조방법.

[청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 극성 첨가제는 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아밀에테르, 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/KR2017/011030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/544(2006.01)i, C07F 7/08(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08F 8/42(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)

C08K 5/544; C07F 7/10; C08F 12/08; C08F 212/00; C08F 8/00; C08F 8/30; C08F 236/10; C08C 19/25; C07F 7/18; B60C 1/00; C07F 7/08; C08F 8/42

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: amino silane, polymer, modified conjugated diene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014-0350277 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 27 November 2014 See abstract; paragraphs [0020], [0051], [0052].	1-6
Y		7-20
Y	WO 2016-131590 A1 (TRINSEO EUROPE GMBH.) 25 August 2016 See claim 8; page 11.	7-11
Y	KR 10-2013-0090810 A (LG CHEM, LTD.) 14 August 2013 See abstract; claims 5, 10, 11, 20; paragraphs [0039], [0055], [0061], [0062].	12-20
A	KR 10-2005-0091988 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 16 September 2005 See the entire document.	1-20
A	KR 10-2015-0131465 A (HANWHA TOTAL PETROCHEMICAL CO., LTD.) 25 November 2015 See the entire document.	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	Date of mailing of the international search report
17 JANUARY 2018 (17.01.2018)	**17 JANUARY 2018 (17.01.2018)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/011030

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2014-0350277 A1	27/11/2014	CA 2855500 A1	13/06/2013
		CN 103974960 A	06/08/2014
		CN 103974960 B	08/03/2017
		EP 2788362 A1	15/10/2014
		JP 2015-502949 A	29/01/2015
		JP 6105616 B2	29/03/2017
		US 9440997 B2	13/09/2016
		WO 2013-083742 A1	13/06/2013
WO 2016-131590 A1	25/08/2016	CN 107406467 A	28/11/2017
		EP 3059240 A1	24/08/2016
		KR 10-2017-0118794 A	25/10/2017
		SG 11201706738 A	28/09/2017
		TW 201713672 A	16/04/2017
KR 10-2013-0090810 A	14/08/2013	KR 10-1461778 B1	13/11/2014
KR 10-2005-0091988 A	16/09/2005	CN 1667006 A	14/09/2005
		CN 1667006 B	16/06/2010
		DE 102004060205 A1	29/09/2005
		FR 2867477 A1	16/09/2005
		FR 2867477 B1	02/11/2007
		JP 2005-290355 A	20/10/2005
		US 2005-0203251 A1	15/09/2005
		US 2009-0036567 A1	05/02/2009
KR 10-2015-0131465 A	25/11/2015	NONE	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2017/011030

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 5/544(2006.01)i, C07F 7/08(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08F 8/42(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08K 5/544; C07F 7/10; C08F 12/08; C08F 212/00; C08F 8/00; C08F 8/30; C08F 236/10; C08C 19/25; C07F 7/18; B60C 1/00; C07F 7/08; C08F 8/42

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), Google & 키워드:아미노실란, 중합체, 변성 공액디엔

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2014-0350277 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 2014.11.27 요약; 단락 [0020], [0051], [0052] 참조.	1-6
Y		7-20
Y	WO 2016-131590 A1 (TRINSEO EUROPE GMBH) 2016.08.25 청구항 8; 페이지 11 참조.	7-11
Y	KR 10-2013-0090810 A (주식회사 엘지화학) 2013.08.14 요약; 청구항 5, 10, 11, 20; 단락 [0039], [0055], [0061], [0062] 참조.	12-20
A	KR 10-2005-0091988 A (스미또모 가가꾸 가부시키가이샤) 2005.09.16 전체 문헌 참조.	1-20
A	KR 10-2015-0131465 A (한화토탈 주식회사) 2015.11.25 전체 문헌 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 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2018년 01월 17일 (17.01.2018)	2018년 01월 17일 (17.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김선희
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/011030

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2014-0350277 A1	2014/11/27	CA 2855500 A1	2013/06/13
		CN 103974960 A	2014/08/06
		CN 103974960 B	2017/03/08
		EP 2788362 A1	2014/10/15
		JP 2015-502949 A	2015/01/29
		JP 6105616 B2	2017/03/29
		US 9440997 B2	2016/09/13
		WO 2013-083742 A1	2013/06/13
WO 2016-131590 A1	2016/08/25	CN 107406467 A	2017/11/28
		EP 3059240 A1	2016/08/24
		KR 10-2017-0118794 A	2017/10/25
		SG 11201706738 A	2017/09/28
		TW 201713672 A	2017/04/16
KR 10-2013-0090810 A	2013/08/14	KR 10-1461778 B1	2014/11/13
KR 10-2005-0091988 A	2005/09/16	CN 1667006 A	2005/09/14
		CN 1667006 B	2010/06/16
		DE 102004060205 A1	2005/09/29
		FR 2867477 A1	2005/09/16
		FR 2867477 B1	2007/11/02
		JP 2005-290355 A	2005/10/20
		US 2005-0203251 A1	2005/09/15
		US 2009-0036567 A1	2009/02/05
KR 10-2015-0131465 A	2015/11/25	없음	