

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2017/191914 A2

2017년 11월 9일 (09.11.2017) WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류: C07F 7/08 (2006.01) C08K 5/544 (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG); C07F 7/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/004247 공개:  
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))
- (22) 국제출원일: 2017년 4월 20일 (20.04.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0054881 2016년 5월 3일 (03.05.2016) 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). 김지은 (KIM, Ji Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김철재 (KIM, Cheol Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 최원문 (CHOI, Won Mun); 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, 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



WO 2017/191914 A2

(54) Title: NOVEL METHOD FOR PREPARING AMINOSILANE-BASED COMPOUND

(54) 발명의 명칭: 아미노실란계 화합물의 신규 제조방법

(57) Abstract: The present invention provides a novel method for preparing an aminosilane-based compound, whereby an aminosilane-based compound, which shows excellent affinity to an inorganic filler in a rubber composition to increase dispersibility and is useful for preparing a modified conjugated diene-based polymer, can be produced at high purity and high yield.

(57) 요약서: 본 발명에서는 고무 조성물 중의 무기 충전제에 대해 우수한 친화성을 나타내어 분산성을 높일 수 있는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조에 유용한 아미노실란계 화합물을 고순도 및 고수율로 제조할 수 있는 아미노실란계 화합물의 신규 제조방법이 제공된다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 아미노실란계 화합물의 신규 제조방법

#### 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]  
 [2] 본 출원은 2016.05.03자 한국 특허 출원 제10-2016-0054881호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.  
 [3]  
 [4] [기술분야]  
 [5] 본 발명은 고순도의 아미노실란계 화합물을 고수율로 제조할 수 있는 신규 제조방법에 관한 것이다.

[6]

#### 배경기술

- [7] 최근 에너지 절약 및 환경 문제에 대한 관심이 높아짐에 따라 자동차의 저연비화가 요구되고 있다. 이를 실현하기 위한 방법 중의 하나로서, 타이어 형성용 고무 조성물내 실리카나 카본블랙 등의 무기 충전제를 사용하여 타이어에서의 발열성을 낮추는 방법이 제안되었다. 그러나, 고무 조성물내 상기한 무기 충전제의 분산이 용이하지 않아 오히려 내마모성, 내크랙성 또는 가공성 등을 비롯한 고무 조성물의 물성이 저하되는 문제가 있었다.  
 [8] 이 같은 문제를 해결하여 고무 조성물내 실리카나 카본블랙 등의 무기 충전제의 분산성을 높이기 위한 방법으로서, 유기 리튬을 이용한 음이온 중합으로 얻어지는 공액디엔계 중합체의 중합활성 부위를 무기 충전제와 상호작용 가능한 관능기로 변성하는 방법이 개발되었다. 구체적으로는 공액디엔계 중합체의 중합활성 말단을 주석계 화합물로 변성하거나, 아미노기를 도입하는 방법 또는 알콕시실란 유도체로 변성하는 방법 등이 제안되었다. 그러나, 전술한 방법으로 변성된 변성 공액디엔계 중합체를 이용하여 고무 조성물의 제조시, 저발열성은 확보할 수 있지만 내마모성, 가공성 등의 고무 조성물에 대한 물성 개선 효과는 충분하지 않았다.

[9]

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [10] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는, 아미노기가 도입된 아미노실란계 화합물을 고순도 및 고수율로 제조할 수 있는 신규 제조방법을 제공하는 것이다.  
 [11] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 아미노실란계 화합물의 제조에 유용한 신규 화합물을 제공하는 것이다.

[12] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

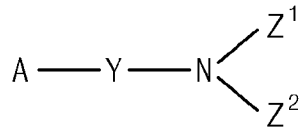
[13]

### 과제 해결 수단

[14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면 하기 화학식 2의 화합물을, 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조방법을 제공한다:

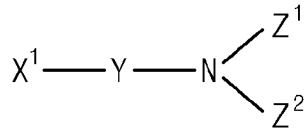
[15] [화학식 1]

[16]



[17] [화학식 2]

[18]



[19] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[20] A는 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래 작용기이고,

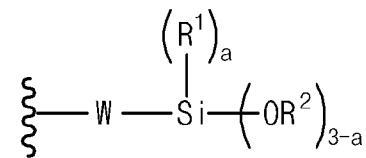
[21] X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,

[22] Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이고,

[23] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하기 화학식 3의 작용기이며,

[24] [화학식 3]

[25]



[26] 상기 화학식 3에서,

[27] a는 0 이상 2 이하의 정수이고,

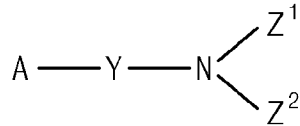
[28] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 1가 탄화수소기이며,

[29] W는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이다.

[30] 또, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 하기 화학식 2의 화합물을 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조방법을 제공한다:

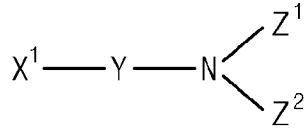
[31] [화학식 1]

[32]



[33] [화학식 2]

[34]



[35] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[36] A는 상기 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래 작용기이고,

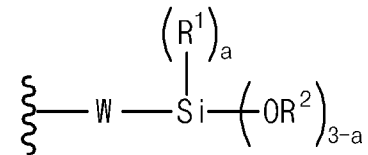
[37] X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,

[38] Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이고,

[39] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가 탄화수소기이거나, 또는 하기 화학식 3의 작용기이되, 둘 중 적어도 하나는 하기 화학식 3의 작용기이며,

[40] [화학식 3]

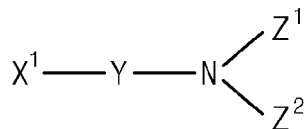
[41]

[42] 상기 화학식 3에서, a, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 W는 앞서 정의한 바와 같다.

[43] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조에 유용한, 하기 화학식 2의 화합물을 제공한다:

[44] [화학식 2]

[45]



[46] 상기 화학식 2에서,

[47] A는 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래 작용기이고,

[48] X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,

[49] Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이며

[50] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가 탄화수소기이거나, 또는 하기 화학식 3의 작용기이되, 둘 중 적어도 하나는 하기 화학식 3의 작용기이며,



시클로알킬렌기, 불포화 결합을 1 이상 포함하는 시클로알킬렌기 및 아릴렌기 등의 탄소와 수소가 결합된 2가의 원자단을 나타낼 수 있으며, 상기 2가의 원자단은 그 결합의 구조에 따라 선형 또는 분지형 구조를 가질 수 있다.

[64] 헤테로원자 포함 작용기, 특히 헤테로고리기를 포함하는 아미노실란계 변성제는 고무 중합체와의 상호작용이 뛰어나고, 또 이를 이용하여 제조된 변성 공액 디엔계 중합체는 고무 조성물내 무기충진제와의 높은 상용성을 가져 고무 조성물의 발열성 등의 물성적 특성을 향상시킬 수 있다. 이 같은 헤테로고리기를 포함하는 아미노실란계 변성제는 통상 헤테로고리를 함유한 알킬할로젠 유도체와 아미노실란 유도체의 반응으로 제조되는데, 제조 수율이 낮고, 미반응된 2급 아미노실란 유도체의 분리 제거가 어려운 문제점이 있었다.

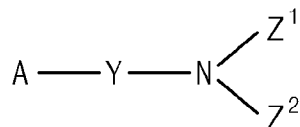
[65]

[66] 이에 대해 본 발명에서는 아미노실란계 화합물의 제조시 분자내에 서로 다른 반응성을 갖는 할로젠 작용기를 포함하는 할로젠화 알칸 화합물을 이용하여, 선택적이고, 순차적으로 알콕시실릴아미노기 및 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래 작용기를 도입함으로써, 미반응 2급 아미노실란의 잔류 및 이의 제거에 대한 우려 없이 고순도의 아미노실란계 화합물을 고수율로 제조할 수 있는 아미노실란계 화합물의 제조방법을 제공한다.

[67] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 아미노실란계 화합물의 제조방법은, 하기 화학식 2의 화합물을 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물과 반응시켜 하기 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 제조하는 단계를 포함한다:

[68] [화학식 1]

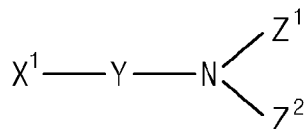
[69]



[70]

[71] [화학식 2]

[72]



[73] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[74] A는 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래 작용기이고,

[75] X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,

[76] Y는 탄소수 1 이상 20 이하, 보다 구체적으로는 탄소수 2 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이고,

[77] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가



화학식 3의 작용기이며, 보다 구체적으로 각각 독립적으로 상기 화학식 3의 작용기이다.

[94] 한편, 본 발명에 있어서 활성 수소란, 반응성이 큰 원자상태의 수소로서, OH, NH<sub>2</sub> 등과 같이 전기음성도가 큰 O 또는 N 등에 결합한 수소원자를 의미한다.

[95]

[96] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 아미노실란계 화합물의 제조방법은, 상기 화학식 4의 화합물을 염기의 존재하에 상기 화학식 5의 화합물과 반응시켜 상기 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 화학식 2의 화합물을 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물과 반응시켜 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 제조하는 단계(단계 2)를 포함한다. 이하 각 단계별로 상세히 설명한다.

[97]

[98] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조방법에 있어서 단계 1은, 염기의 존재하에 상기 화학식 4의 화합물과 상기 화학식 5의 화합물을 반응시켜 상기 화학식 2의 화합물을 제조하는 단계이다.

[99] 상기 화학식 4의 화합물은 분자내 두개의 서로 다른 반응성을 갖는 할로젠기를 포함함으로써, 알콕시실릴아미노기 및 헤테로기의 순차적이고, 선택적인 도입이 가능하도록 한다.

[100] 할로젠기는 전기음성도가 작을수록 치환반응에 용이하다. 구체적으로는  $F < Cl < Br < I$ 의 순으로 치환반응에 대해 보다 큰 반응성을 나타낸다. 일례로 X<sup>2</sup>가 브로모기이고 X<sup>1</sup>이 클로로기 또는 플루오로기인 경우, 화학식 5의 화합물과 반응시 X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 중 전기음성도가 작아 반응성이 큰 할로젠기, 즉 X<sup>2</sup>에서 선택적으로 반응이 일어나게 된다. 또 반응에 참여하지 않은 할로젠기, 즉 X<sup>1</sup>은 후속의 단계, 예를 들면 헤테로 화합물과의 반응에 참여할 수 있다.

[101] 구체적으로, 상기 화학식 4의 화합물은 화학식 4에 있어서 X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>가 각각 독립적으로 플루오로기, 클로로기, 브로모기 또는 아이오드기와 같은 할로젠기이되, X<sup>2</sup>가 X<sup>1</sup> 보다 전기음성도가 작고, 반응성이 더 큰 할로젠기인 화합물일 수 있다.

[102]

[103] 또, 상기 화학식 4의 화합물은 화학식 4에 있어서, Y가 탄소수 1 이상 20 이하, 구체적으로는 탄소수 2 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이고, 보다 구체적으로는 탄소수 2 이상 20 이하의 알킬렌기, 보다 더 구체적으로는 탄소수 2 이상 8 이하의 직쇄상의 알킬렌기인 화합물일 수 있으며, 이후 헤테로 화합물과의 반응성 및 최종 제조되는 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 공액디엔계 중합체와의 상호작용 개선 효과를 고려할 때, 보다 더 구체적으로는 탄소수 3 이상 5 이하의 직쇄상 알킬렌기인 화합물일 수 있다.

[104]

[105] 보다 구체적으로, 상기 화학식 4의 화합물은 1,2-브로모클로로에탄,

1,2-클로로플루오로에탄, 1,2-클로로아이오도에탄, 1,2-브로모플루오로에탄, 1,2-플루오로아이오도에탄, 1,2-브로모아이오도에탄, 1,3-브로모클로로프로판, 1,3-클로로플루오로프로판, 1,3-클로로아이오도프로판, 1,3-브로모플루오로프로판, 1,3-플루오로아이오도프로판, 1,3-브로모아이오도프로판, 1,4-브로모클로로부탄, 1,4-클로로플루오로부탄, 1,4-클로로아이오도부탄, 1,4-브로모플루오로부탄, 1,4-플루오로아이오도부탄, 1,4-브로모아이오도부탄, 1,5-브로모클로로펜탄, 1,5-클로로플루오로펜탄, 1,5-클로로아이오도펜탄, 1,5-브로모플루오로펜탄, 1,5-플루오로아이오도펜탄, 1,5-브로모아이오도펜탄, 1,6-브로모클로로헥산, 1,6-클로로플루오로헥산, 1,6-클로로아이오도헥산, 1,6-브로모플루오로헥산, 1,6-플루오로아이오도헥산, 1,6-브로모아이오도헥산, 1,7-브로모클로로헵탄, 1,7-클로로플루오로헵탄, 1,7-클로로아이오도헵탄, 1,7-브로모플루오로헵탄, 1,7-플루오로아이오도헵탄, 1,7-브로모아이오도헵탄, 1,8-브로모클로로옥탄, 1,8-클로로플루오로옥탄, 1,8-클로로아이오도옥탄, 1,8-브로모플루오로옥탄, 1,8-플루오로아이오도옥탄 또는 1,8-브로모아이오도옥탄 동일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

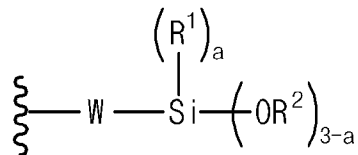
[106]

[107] 한편, 상기한 화학식 4의 화합물과 반응하는 상기 화학식 5의 화합물은 최종 제조되는 화학식 1의 아미노실란계 화합물에서의 3급 아미노기 구조를 제공하는 원료물질이다.

[108] 구체적으로 상기 화학식 5의 화합물은 상기 화학식 5에 있어서 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가 탄화수소기이거나, 또는 하기 화학식 3의 작용기이되, 둘 중 적어도 하나는 하기 화학식 3의 작용기인 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는, Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>가 각각 독립적으로 하기 화학식 3의 작용기를 갖는 화합물일 수 있다:

[109] [화학식 3]

[110]



[111] 상기 화학식 3에서,

[112] a는 0 이상 2 이하의 정수일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0 또는 1의 정수일 수 있고,

[113] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 이상 6의 알킬기이거나, 또는 탄소수 3 이상 6 이하의 환상 알킬기, 즉 시클로알킬기일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 메틸기,

에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 또는 t-부틸기 등과 같은 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기일 수 있으며, 그리고

[114] W는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬렌기일 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬렌기, 보다 더 구체적으로는 탄소수 2 이상 6 이하의 직쇄상 알킬렌기일 수 있다.

[115]

[116] 보다 구체적으로, 상기 화학식 5의 화합물은 상기 화학식 5에 있어서, Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 상기 화학식 3의 작용기이고, 또 상기 화학식 3에서, a는 0이고, W는 탄소수 3 이상 6 이하의 직쇄상 알킬렌기이며, R<sup>2</sup>는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기인 화합물일 수 있다.

[117]

[118] 보다 더 구체적으로 상기 화학식 5의 화합물은  
 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,  
 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-(트리아이소프로폭시실릴)에틸)아민,  
 비스(3-(에톡시디메톡시실릴)-2-메틸프로필)아민,  
 8-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)옥탄-1-아민,  
 비스(3-(트리아이소프로필실릴)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 있으며, 이들 중 어느 하나  
또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[119]

[120] 상기 화학식 4의 화합물과 화학식 5의 화합물은 화학양론적 반응비를 고려하여  
그 사용량이 적절히 결정될 수 있으며, 반응효율 등을 고려할 때 구체적으로  
화학식 4의 화합물 1몰에 대하여 화학식 5의 화합물이 0.3 이상 5 이하의 몰비로  
사용될 수 있다. 만약 화학식 5의 화합물의 함량이 0.3몰비 미만이면 반응완료 후  
미반응한 화학식 4의 화합물이 잔류할 우려가 있고, 5몰비를 초과하면 과량의  
화학식 5의 화합물 사용으로 인한 반응 효율 저하의 우려가 있다. 보다  
구체적으로는 화학식 4의 화합물 1몰에 대하여 화학식 5의 화합물이 0.6 이상 1.0  
이하의 몰비로 사용될 수 있다.

[121]

[122] 또, 상기 화학식 4의 화합물과 화학식 5의 화합물의 반응은 염기의 존재하에서  
수행될 수 있다.

[123]

구체적으로 상기 염기는 무기 염기일 수도 있고, 또는 유기 염기일 수도 있다.  
무기 염기인 경우 수소화칼슘, 수소화나트륨, 수소화마그네슘 등과 같은 알칼리  
금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 수소화물; 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는  
수산화마그네슘 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는  
수산화물; 또는 탄산세슘, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨 등과 같은 알칼리 금속  
또는 알칼리 토금속을 포함하는 탄산염을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는  
둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 유기 염기인 경우 트리에틸아민,  
트리메틸아민, 디아이소프로필아민, 디아이소프로필에틸아민, 피리딘, 루티딘,  
테트라메틸에틸렌디아민, 1,8-다이아자바이시클로-7-운데센 (DBU),  
1,4-다이아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO) 등의 아민계 염기; 또는  
나트륨메톡사이드, 나트륨에톡사이드, 칼륨부톡사이드 등의 알콕시계 염기일  
수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[124]

[125] 상기 염기는 화학식 4의 화합물 1몰에 대하여 0.5 이상 10 이하의 몰비로 사용될  
수 있다. 염기의 사용량이 0.5몰비 미만이면 화학식 4의 화합물과 화학식 5의  
화합물과의 반응이 충분하지 않고, 또 염기의 사용량이 10몰비를 초과할 경우,  
반응속도의 급속한 증가로 반응 제어가 어렵고, 또 과량의 염기로 인한 부반응  
발생의 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 염기는 화학식 4의 화합물 1몰에  
대하여 0.8 이상 1.0 이하의 몰비로 사용될 수 있다.

[126]

[127] 또, 상기 화학식 4의 화합물과 화학식 5의 화합물의 반응은 유기 용매 중에서  
수행될 수 있으며, 구체적으로는 디메틸포름아마이드(DMF,  
N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(DMA, dimethyl acetamide) 등의

아마이드계 용매; 테트라히드로퓨란(THF, Tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 메틸에틸케톤(MEK, methylethylketone) 또는 메틸이소부틸케톤(MIBK, methylisobutylketone) 등의 케톤계 용매; 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드계 용매; 아세토니트릴 등의 니트릴계 용매; 또는 이소프로필알코올(IPA, isopropyl alcohol) 등의 알코올계 용매 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 아마이드계 용매가 사용될 수 있다.

[128] 보다 구체적으로는, 상기 화학식 4의 화합물과 화학식 5의 화합물의 반응은, 상기 화학식 4 및 화학식 5의 화합물을 각각 상기한 유기용매에 용해시켜 용액상으로 제조한 후, 이를 혼합함으로써 수행될 수도 있다. 이때 염기는 상기 화학식 4의 화합물 포함 용액 중에 첨가될 수 있다.

[129]

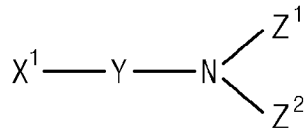
[130] 또, 상기 화학식 4의 화합물과 화학식 5의 화합물의 반응은 0°C 이상 100°C 이하의 온도에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 18°C 이상 25°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[131]

[132] 상기한 조건 및 공정에 따라 상기 화학식 4의 화합물과 화학식 5의 화합물을 반응시키면, 화학식 4의 화합물에 있어서 두 개의 할로젠기 중 보다 전기음성도가 작은 할로젠기(X<sup>2</sup>)가 화학식 5의 화합물에서의 2급 아미노기로 치환된 하기 화학식 2의 화합물이 생성되게 된다.

[133] [화학식 2]

[134]



[135] 상기 화학식 2에서, X<sup>1</sup>, Y, Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 앞서 정의한 바와 같다.

[136]

[137] 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 아미노실란계 화합물의 제조방법에 있어서 단계 2는, 상기 단계 1에서 제조한 화학식 2의 화합물을 헤테로 화합물과 반응시켜 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 제조하는 단계이다.

[138] 단계 2에 있어서, 헤테로 화합물은 화학식 1의 아미노실란계 화합물에 대해 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로기를 제공함으로써 공액 디엔계 중합체와 상호작용을 증가시킨다.

[139] 상기 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물은 구체적으로 분자내 1개 이상, 보다 구체적으로는 1개 이상 3개 이하의 질소원자를 포함하는, 직쇄 또는 분지상의 헤테로 화합물이거나; 또는 헤테로 고리 화합물일 수 있다.

[140] 상기 직쇄 또는 분지상의 헤테로 화합물은 구체적으로 아민, 디아민 또는 트리아민 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족

아민일 수 있다.

[141] 또, 상기 헤테로 고리 화합물은 분자내 질소원자를 1개 이상 3개 이하로 포함하는 5원 또는 6원 고리 화합물로서 헤테로시클로알칸, 헤테로시클로알켄 또는 헤테로아릴 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 이미다졸, 피페라진, 메틸피페라진, 피리딘 또는 피롤 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[142] 또, 상기 헤테로 화합물내 1개 이상의 수소원자는 탄소수 1 이상 8 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 알콕시기, 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기, 할로젠기, 카르복시기, 알데히드기, 아실기, 또는 시아노기로 치환될 수도 있다.

[143]

[144] 상기 헤테로 화합물은 화학식 2의 화합물에 대해 화학양론적인 비율로 사용될 수 있으며, 구체적으로는 화학식 2의 화합물 1몰에 대해 0.5 이상 5 이하의 몰비로 사용될 수 있다. 헤테로 화합물의 사용량이 0.5몰비 미만이면 반응수율이 낮고, 5몰비를 초과하면 과량의 헤테로 화합물 사용에 따른 반응 효율 저하의 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 헤테로 화합물은 화학식 4의 화합물 1몰에 대해 1.0 이상 1.2 이하의 몰비로 사용될 수 있다.

[145]

[146] 또, 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응은 아민 등의 염기의 존재하에 수행될 수 있다.

[147] 상기 염기는 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응을 촉진시키는 역할을 하는 것으로, 구체적으로 상기 염기는 무기 염기일 수도 있고, 또는 유기 염기일 수도 있다. 무기 염기인 경우 수소화칼슘, 수소화나트륨, 수소화마그네슘 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 수소화물; 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는 수산화마그네슘 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 수산화물; 또는 탄산세슘, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속을 포함하는 탄산염을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 유기 염기인 경우 트리에틸아민, 트리메틸아민, 디아이소프로필아민, 디아이소프로필에틸아민, 피리딘, 루티딘, 테트라메틸에틸렌디아민, 1,8-다이아자바이시클로-7-운데센 (DBU), 1,4-다이아자바이시클로[2.2.2]옥탄 (DABCO) 등의 아민계 염기; 또는 나트륨메톡사이드, 나트륨에톡사이드, 칼륨부톡사이드 등의 알콕시계 염기일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 구체적으로 트리에틸아민, 트리메틸아민 등의 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기를 포함하는 3차 아민일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[148]

[149] 상기 염기는 화학식 2의 화합물 1몰에 대해 0.5 이상 5.0 이하의 몰비로 사용될 수 있다. 염기의 함량이 0.5몰비 미만이면 반응수율 저하의 우려가 있고,

5.0몰비를 초과하면 반응 효율 저하의 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 염기는 상기 화학식 2의 화합물 1몰에 대해 1.3 이상 2.1 이하의 몰비로 사용될 수 있다,

[150]

[151] 또, 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응은 유기용매 중에서 수행될 수 있다. 상기 유기용매로는 구체적으로는 아세트니트릴 등의 니트릴계 용매; 디메틸포름아마이드(DMF, N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(DMA, dimethyl acetamide) 등의 아마이드계 용매; 테트라히드로퓨란(THF, Tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 메틸에틸케톤(MEK, methylethylketone) 또는 메틸이소부틸케톤(MIBK, methylisobutylketone) 등의 케톤계 용매; 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드계 용매; 또는 이소프로필알코올(IPA, isopropyl alcohol) 등의 알코올계 용매 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 니트릴계 용매가 사용될 수 있다.

[152] 보다 구체적으로는, 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응은, 상기 화학식 2의 화합물 및 헤테로 화합물을 각각 상기한 유기용매에 용해시켜 용액상으로 제조한 후, 이를 혼합함으로써 수행될 수도 있다. 이때 염기는 상기 화학식 2의 화합물 포함 용액 중에 첨가될 수 있다.

[153]

[154] 또, 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응은 -20°C 이상 100°C 이하의 온도에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 60°C 이상 70°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[155]

[156] 보다 구체적으로, 상기 단계 2는 헤테로 화합물을 상기한 유기용매 중에 용해시킨 후, 염기 물질을 첨가하여 혼합용액을 제조하고, 결과의 혼합용액에 상기 화학식 2의 화합물을 유기용매 중에 용해시켜 제조한 용액을 첨가한 후, 반응 온도를 상기한 온도 범위 내로 상승시킨다. 이후 결과로 생성된 고체를 헥산 등의 비극성 용매로 추출함으로써 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물이 제조될 수 있다. 이때 추출 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 추출 공정 후 추출 용매의 제거를 위한 감압 농축 공정 등이 통상의 방법에 따라 선택적으로 더 수행될 수 있다.

[157]

[158] 상기한 조건 및 공정에 따라 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물을 반응시키면, 화학식 2의 화합물에 있어서 할로젠기(X1)가 헤테로 화합물 유래 헤테로기(A)로 치환된 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물이 제조된다.

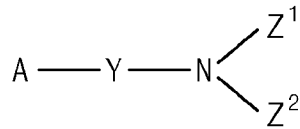
[159]

[160] 보다 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조방법은, 하기 화학식 2의 화합물을 1개 이상의 질소원자를

포함하는 헤테로 화합물과 반응시키는 단계를 포함하고, 또 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응 전, 하기 화학식 4의 화합물을 염기의 존재하에 하기 화학식 5의 화합물과 반응시켜 상기 화학식 2의 화합물을 준비하는 단계를 선택적으로 더 포함할 수 있다:

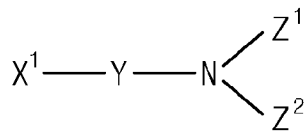
[161] [화학식 1]

[162]



[163] [화학식 2]

[164]



[165] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[166] A는 상기 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래 작용기이고,

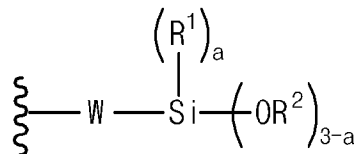
[167] X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,

[168] Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기, 보다 구체적으로는 탄소수 2 이상 20 이하, 혹은 탄소수 2 이상 10 이하의 알킬렌기이며,

[169] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하기 화학식 3의 작용기이며,

[170] [화학식 3]

[171]



[172] 상기 화학식 3에서,

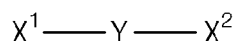
[173] a는 0 이상 2 이하의 정수이고,

[174] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 1가 탄화수소기이며,

[175] W는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된, 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이다.

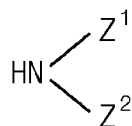
[176] [화학식 4]

[177]



[178] [화학식 5]

[179]



[180] 상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

[181] X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠기이되, 단 X<sup>2</sup>가 X<sup>1</sup> 보다 전기음성도가 더 작은 할로젠기이며,

[182] Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기, 보다 구체적으로는 탄소수 2 이상 20 이하의 알킬렌기이며,

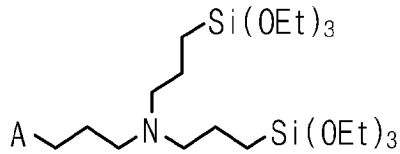
[183] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 상기 화학식 3의 작용기일 수 있으며, 이때 화학식 3에서의 W, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 a는 앞서 정의한 바와 같다.

[184]

[185] 일례로서, 상기 제조방법은 하기 화학식 2a의 화합물을 이미다졸 또는 4-메틸피페라진과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1a의 아미노실란계 화합물의 제조방법일 수 있다:

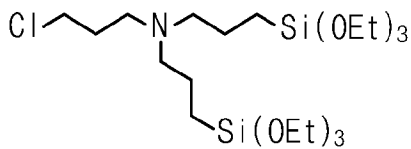
[186] [화학식 1a]

[187]



[188] [화학식 2a]

[189]



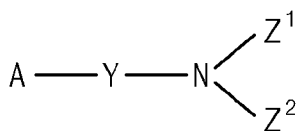
[190] 상기 화학식 1a 및 화학식 2a에 있어서, A는 이미다졸-1-일기 또는 4-메틸피페라진-1-일기이고, OEt는 에톡시기이다.

[191]

[192] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조방법은, 보다 구체적으로, 하기 화학식 2의 화합물을 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물과 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응 전, 하기 화학식 4의 화합물을 염기의 존재하에 하기 화학식 5의 화합물과 반응시켜 상기 화학식 2의 화합물을 준비하는 단계를 선택적으로 더 포함할 수 있다:

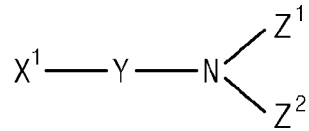
[193] [화학식 1]

[194]



[195] [화학식 2]

[196]



[197] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[198] A는 상기 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래 작용기이고,

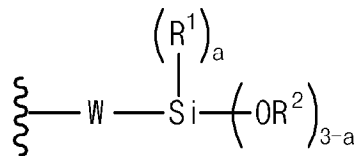
[199] X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,

[200] Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기, 보다 구체적으로는 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬렌기이며

[201] Z<sup>1</sup>은 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가 탄화수소기, 구체적으로는 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기, 보다 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기이고,[202] Z<sup>2</sup>는 하기 화학식 3의 작용기이며,

[203] [화학식 3]

[204]



[205] 상기 화학식 3에서,

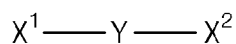
[206] a는 0 이상 2 이하의 정수이고,

[207] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 1가 탄화수소기이며, 보다 구체적으로는 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬기이고,

[208] W는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기, 보다 구체적으로는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 알킬렌기이다.

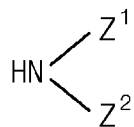
[209] [화학식 4]

[210]



[211] [화학식 5]

[212]



[213] 상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

[214] X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠기이되, 단 X<sup>2</sup>가 X<sup>1</sup> 보다 전기음성도가 더 작은 할로젠기이며,

[215] Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기, 보다 구체적으로는 탄소수 2

이상 20 이하의 알킬렌기이며

[216] Z는 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가 탄화수소기, 구체적으로는 탄소수 1 이상 20 이하의 알킬기, 보다 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, t-부틸기 등의 탄소수 1 이상 6 이하의 알킬기이고,

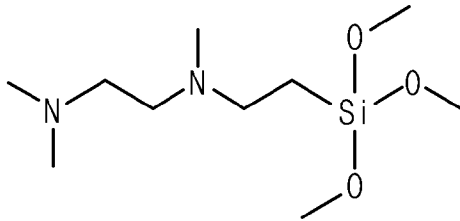
[217] Z는 상기 화학식 3의 작용기이다.

[218]

[219] 일례로서, 상기 제조방법은 하기 화학식 2b의 화합물을 디메틸아민과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1b의 아미노실란계 화합물의 제조방법일 수 있다.

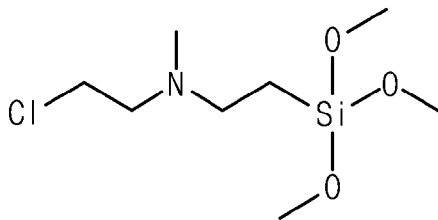
[220] [화학식 1b]

[221]



[222] [화학식 2b]

[223]



[224]

[225] 상기한 제조방법에 따르면, 서로 다른 반응성을 갖는 할로젠 작용기를 포함하는 할로젠화 알칸 화합물을 이용하여, 선택적이고, 순차적으로 알콕시실릴아미노기 및 헤테로기를 도입함으로써, 미반응 아미노실란, 특히 2급 아미노실란의 잔류 및 이의 제거에 대한 우려 없이 고순도의 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 고수율로 제조할 수 있다. 또, 상기 제조방법에 의해 제조된 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물은 공액 디엔계 중합체와의 상호작용이 우수한 헤테로기를 포함하며, 우수한 효율로 공액디엔계 중합체를 변성시킬 수 있다.

[226]

[227] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기한 제조방법에 의해 제조된 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 포함하는 변성제를 제공한다.

[228] 구체적으로, 상기 변성제에 있어서 화학식 1의 아미노실란계 화합물은 활성 금속 부위를 갖는 공액디엔 중합체에 있어서 상기 활성 금속 부위와의 치환 또는

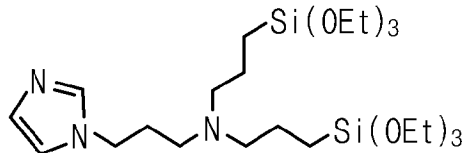
부가 반응을 통해 상기 공액디엔 중합체에 관능기를 부여함으로써 중합체를 변성시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물은 공액디엔계 중합체의 활성 부위에 대해 높은 반응성을 나타내는 3급 아미노기를 포함함으로써 공액디엔계 중합체를 높은 변성율로 변성시킬 수 있으며, 그 결과 화학식 1의 아미노실란계 화합물 유래 관능성 작용기를 공액디엔계 중합체 내로 높은 수율로 도입할 수 있다. 또 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물에 있어서, 3급 아미노기는 고무 조성물 내 변성 고액디엔계 중합체와 충전제와의 친화성을 향상시킨다. 상세하게는 상기 3급 아미노기는 무기충진제 표면에 존재하는 수산화기 간의 수소결합을 방해함으로써 무기 충전제 간의 응집을 방지하여 고무 조성물내 무기 충전제의 분산성을 향상시킬 수 있다. 이와 같이 상기 변성제는 무기 충전제 및 용매에 대한 친화성을 최대화할 수 있는 최적화된 구조를 가짐으로써, 고무 조성물의 내마모성, 저연비특성 및 가공성을 발란스 좋게 개선시킬 수 있는 변성 공액디엔계 중합체를 효율 좋게 제조할 수 있다. 본 발명에 있어서, 변성제의 용해도는 육안으로 관찰시 탁한 현상 없이 맑게 용해되는 정도를 의미하는 것이다.

[229]

[230] 보다 구체적으로 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물은 하기 화학식 1a-1, 화학식 1a-2, 화학식 1b 및 화학식 1c 중 어느 하나의 화합물일 수 있다.

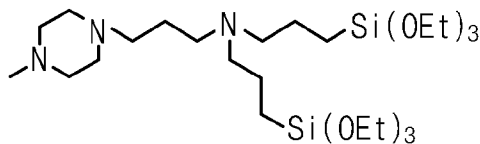
[231] [화학식 1a-1]

[232]



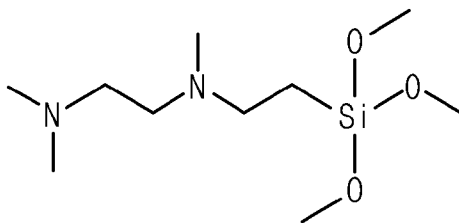
[233] [화학식 1a-2]

[234]



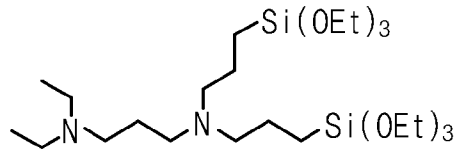
[235] [화학식 1b]

[236]



[237] [화학식 1c]

[238]

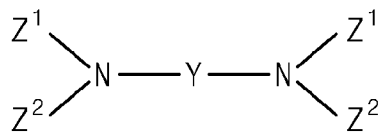


[239]

[240] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성제는 상기한 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조과정에서 생성되고, 이후 분리 공정시 분리되지 않고 잔류하는 하기 화학식 6 및 화학식 7의 화합물 중 적어도 하나를 더 포함할 수도 있다:

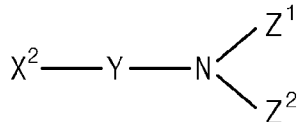
[241] [화학식 6]

[242]



[243] [화학식 7]

[244]



[245] 상기 화학식 6 및 화학식 7에 있어서, X<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 앞서 정의한 바와 같다.

[246]

[247] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성제가 상기 화학식 6 및 화학식 7의 화합물 중 적어도 하나를 더 포함하는 경우, 상기 변성제의 효과를 저해하지 않는 함량 범위로 더 포함될 수 있으며, 구체적으로는 상기 변성제 총 중량에 대하여 0.01% 이하의 함량으로 더 포함될 수 있다.

[248]

[249] 또, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 변성제를 이용하여 변성된 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[250] 상기 변성 공액디엔계 중합체는, 공액디엔계 중합체를 상기한 변성제로 변성시켜 제조되는 것으로, 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물 유래 작용기를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 공액디엔계 중합체 사슬에 3급 아미노기가 1개 이상 결합되어 있는 것일 수 있다.

[251]

[252] 또, 상기 변성제는 상기한 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조과정에서 생성되고, 이후 분리 공정시 분리되지 않고 잔류하는 상기 화학식 6 및 화학식 7의 화합물 중 적어도 하나를 더 포함할 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 이들 화합물로부터 유래된 작용기를 더 포함할 수도 있다.

[253]

- [254] 한편, 상기 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체의 단독 중합체이거나, 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 공중합체일 수 있다.
- [255] 또, 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공중합체인 경우, 상기 공중합체는 공액디엔계 단량체 유래 구조단위 및 방향족 비닐계 단량체 유래 구조단위를 비롯하여 공중합체를 이루는 구조단위들이 무질서하게 배열, 결합된 랜덤 공중합체인 것일 수 있다.
- [256]
- [257] 구체적으로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 1.1 이상 3.0 이하의 좁은 분자량 분포( $M_w/M_n$ )를 갖는 것일 수 있다. 변성 공액디엔계 중합체의 분자량 분포가 3.0을 초과하거나, 1.1 미만일 경우 고무 조성물에 적용시 인장 특성 및 점탄성이 저하될 우려가 있다. 분자량 분포 제어에 따른 중합체의 인장특성 및 점탄성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 변성 공액디엔계 중합체의 분자량 분포는 구체적으로는 1.3 이상 3.0 이하일 수 있다.
- [258] 본 발명에 있어서, 변성 부타디엔계 중합체의 분자량 분포는 중량 평균 분자량( $M_w$ ) 대 수평균 분자량( $M_n$ )의 비( $M_w/M_n$ )로부터 계산될 수 있다. 이때 상기 수평균 분자량( $M_n$ )은  $n$ 개의 중합체 분자의 분자량을 측정하고 이들 분자량의 총합을 구하여  $n$ 으로 나누어 계산한 개별 중합체 분자량의 공통 평균(common average)이며, 상기 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 고분자 조성물의 분자량 분포를 나타낸다. 모든 분자량 평균은 몰당 그램(g/mol)으로 표현될 수 있다.
- [259] 또, 본 발명에 있어서, 상기 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이다.
- [260]
- [261] 또, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상기한 분자량 분포 조건을 충족하는 동시에 수평균분자량( $M_n$ )이 50,000g/mol 이상 2,000,000g/mol 이하인 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 200,000g/mol 이상 800,000g/mol 이하인 것일 수 있다. 또, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 중량평균분자량( $M_w$ )이 100,000g/mol 이상 4,000,000g/mol 이하인 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 300,000g/mol 이상 1,500,000g/mol 이하인 것일 수 있다.
- [262] 상기 변성 공액디엔계 중합체의 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 100,000g/mol 미만이거나 또는 수평균분자량( $M_n$ )이 50,000g/mol 미만일 경우 고무 조성물에 적용시 인장특성 저하의 우려가 있다. 또 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 4,000,000g/mol을 초과하거나, 수 평균 분자량( $M_n$ )이 2,000,000g/mol을 초과할 경우, 변성 공액디엔계 중합체의 가공성 저하로 고무 조성물의 작업성이 악화되고, 혼반죽이 곤란해져, 고무 조성물의 물성을 충분히 향상시키기 어려울 수 있다.
- [263] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상기한 분자량 분포와 함께 중량평균 분자량( $M_w$ ) 및 수평균 분자량 조건을

동시에 충족하는 경우, 고무 조성물에 적용시 고무 조성물에 대한 인장특성, 점탄성 및 가공성을 어느 하나에 치우치지 않고 발란스 좋게 개선 시킬 수 있다.

[264]

[265] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 구체적으로는 10 중량% 이상, 보다 구체적으로는 10 중량% 이상 50 중량% 이하일 수 있고, 비닐 함량이 상기 범위일 경우 유리전이온도가 적절한 범위로 조절될 수 있어 타이어에 적용 시 주행저항 및 제동력과 같은 타이어에 요구되는 물성을 향상시킬 수 있다.

[266] 이때, 상기 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체 또는 공액디엔계 단량체로 이루어진 공액디엔계 중합체 총 중량에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 백분율로 나타내는 것이다.

[267]

[268] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100°C에서의 무니점도(mooney viscosity, MV)가 40 이상 90 이하, 구체적으로는 60 이상 80 이하인 것일 수 있다. 상기한 범위의 무니 점도를 가질 때 보다 우수한 가공성을 나타낼 수 있다.

[269] 본 발명에 있어서, 무니점도는 무니점도계, 예를 들어, Monsanto사 MV2000E로 100°C에서 Rotor Speed  $2\pm 0.02$ rpm, Large Rotor를 사용하여 측정할 수 있다. 이때 사용된 시료는 실온( $23\pm 3$ °C)에서 30분 이상 방치한 후  $27\pm 3$ g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래튼(Platen)을 작동시켜 측정할 수 있다.

[270]

[271] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 포함하는 변성제를 이용한, 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[272] 상기 제조방법은 구체적으로 탄화수소 용매 중에서, 유기 금속 화합물의 존재 하에 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 적어도 일 말단에 금속이 결합된 활성 중합체를 준비하는 단계(단계 1); 및 상기 활성 중합체를 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 포함하는 변성제와 반응시키는 단계(단계 2)를 포함한다.

[273]

[274] 상기 단계 1은 적어도 일 말단에 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하기 위한 단계로, 탄화수소 용매 중에서 유기 금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합함으로써 수행할 수 있다.

[275]

[276] 상기 단계 1의 중합은 단량체로서 공액디엔계 단량체 단독, 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 함께 사용하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법을 통해 제조된 중합체는 공액디엔계 단량체 단독

중합체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 유래의 공중합체일 수 있다.

[277]

[278] 상기 공액디엔계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[279]

[280] 상기 단량체로 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 함께 사용하는 경우, 상기 공액디엔계 단량체는 최종적으로 제조된 변성 공액디엔계 중합체 내 상기 공액디엔계 단량체 유래 단위가 60 중량% 이상, 구체적으로는 60 중량% 이상 90 중량% 이하, 더 구체적으로는 60 중량% 이상 85 중량% 이하로 포함되는 양으로 사용하는 것일 수 있다.

[281]

[282] 상기 방향족 비닐계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-(*p*-메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[283]

[284] 상기 단량체로 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 함께 사용하는 경우, 상기 방향족 비닐계 단량체는 최종적으로 제조된 변성 공액디엔계 중합체 내 상기 방향족 비닐계 단량체 유래 단위가 40 중량% 이하, 구체적으로는 10 중량% 이상 40 중량% 이하, 더욱 구체적으로는 15 중량% 이상 40 중량% 이하로 포함되는 양으로 사용하는 것일 수 있다.

[285]

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

[287]

[288] 상기 유기 금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.1mmol 이상 1.0mmol 이하로 사용하는 것일 수 있다.

[289]

상기 유기 금속 화합물은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, *n*-부틸리튬, *s*-부틸리튬, *t*-부틸리튬, 헥실리튬, *n*-데실리튬, *t*-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, *n*-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 시클로헥실리튬, 3,5-디-*n*-헵틸시클로헥실리튬, 4-시클로펜틸리튬, 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 이상의 유기 알칼리금속

화합물일 수 있다.

[290]

[291] 상기 단계 1의 중합은 필요에 따라 극성 첨가제를 더 첨가하여 수행하는 것일 수 있으며, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 이상 1.0 중량부 이하로 첨가하는 것일 수 있다. 구체적으로는, 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.005 중량부 이상 0.5 중량부 이하, 더욱 구체적으로는 0.01 중량부 이상 0.3 중량부 이하로 첨가하는 것일 수 있다.

[292]

상기 극성 첨가제는 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[293]

본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기의 극성 첨가제를 사용함으로써 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도할 수 있다.

[294]

[295] 상기 단계 1의 중합은 단열중합을 통해 수행하거나, 등온중합을 통해 수행하는 것일 수 있다.

[296]

여기에서, 단열중합은 유기 알칼리금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 나타내는 것이고, 상기 등온중합은 상기 유기 알칼리금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하거나 열을 뺏어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 나타내는 것이다.

[297]

상기 중합은  $-20^{\circ}\text{C}$  이상  $200^{\circ}\text{C}$  이하의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있으며, 구체적으로는  $0^{\circ}\text{C}$  이상  $150^{\circ}\text{C}$  이하, 더욱 구체적으로는  $10^{\circ}\text{C}$  이상  $120^{\circ}\text{C}$  이하의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있다.

[298]

[299] 상기 단계 2는 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위하여, 상기 활성 중합체와, 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 포함하는 변성제를 반응시키는 단계이다.

[300]

이때 상기 화학식 1의 아미노실란계 화합물 및 이를 포함하는 변성제는 전술한 바와 같을 수 있다. 화학식 1의 아미노실란계 화합물을 포함하는 변성제는 유기 알칼리금속 화합물 1몰 대비 0.1몰 이상 2.0 이하의 몰이 되는 비율로 사용하는 것일 수 있다.

[301]

[302] 상기 단계 2의 반응은 중합체에 관능기를 도입시키기 위한 변성 반응으로, 상기

각 반응은 0°C 이상 90°C 이하의 온도범위에서 1분 이상 5시간 이하 동안 수행하는 것일 수 있다.

[303]

[304] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 단계 2 이후 필요에 따라 용매 및 미반응 단량체 회수 및 건조 중 1 이상의 단계를 더 포함할 수 있다.

[305]

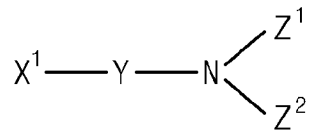
[306] 상기한 바와 같은 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법에 의해 중합체내 무기충전제 친화성 작용기와 용매 친화성 작용기를 동시에 포함하며, 높은 변성율을 갖는 변성 공액디엔 중합체가 제조된다. 상기 변성 공액디엔 중합체는 분자내 무기충전제 친화성 작용기를 포함하여 고무 조성물에 적용시 무기 충전제에 대해 우수한 친화성을 나타낸다. 그 결과 고무 조성물에 적용시 발열성, 인장강도, 내마모성, 저연비성 및 젖은 노면 저항성 등의 고무 조성물의 물성적 특성과 가공성을 개선시킬 수 있다.

[307]

[308] 더 나아가, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조에 유용한 신규 중간체 화합물로서, 하기 화학식 2의 구조를 갖는 화합물을 제공한다.

[309] [화학식 2]

[310]



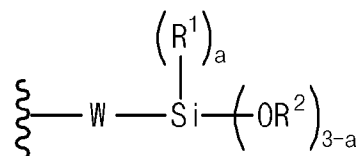
[311] X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,

[312] Y는 탄소수 1 이상 20 이하, 보다 구체적으로는 탄소수 2 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이며

[313] Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가 탄화수소기이거나, 또는 하기 화학식 3의 작용기이되, 둘 중 적어도 하나는 하기 화학식 3의 작용기이며, 보다 구체적으로는 Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하기 화학식 3의 작용기이며,

[314] [화학식 3]

[315]



[316] a는 0 이상 2 이하의 정수이고,

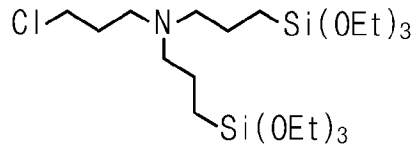
[317] R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 1가 탄화수소기이며,

[318] W는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이다.

[319] 보다 구체적으로 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 2a의 화합물일 수 있다.

[320] [화학식 2a]

[321]



[322]

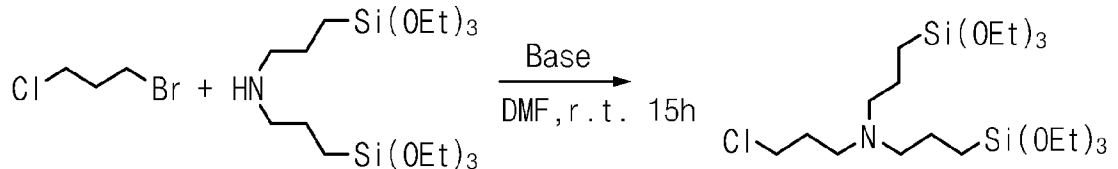
[323] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[324]

[325] 실시예 1

[326] 단계 1: 3-클로로-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민의 제조

[327]



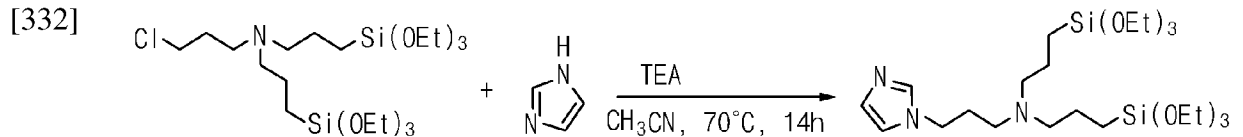
[328] 1,3-브로모클로로프로판 59.0g(375mmol)과 수소화칼슘 12.6g(300mmol)을 디메틸포름아마이드 80ml에 교반시키면서 비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민 106.4g(250mmol)를 디메틸포름아마이드 20ml에 녹여 천천히 첨가하였다. 이 반응용액을 약 15시간 동안 상온(23°C±3°C)에서 교반하였다. 이후 용매를 감압하여 제거한 후, 잔류물을 헥산으로 추출하고, 다시 용매를 감압하여 제거함으로써 맑은 갈색의 오일상의 표제 화합물을 수득하였다(250mmol, >99% 수율).

[329] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ 3.82(q, 12H), 3.59(t, 2H), 2.54(m, 2H), 2.39(m, 4H), 1.87(m, 2H), 1.53(m, 4H), 1.23(t, 18H), 0.58(t, 4H)

[330]

[331] 단계 2:

N-(3-(1H-이미다졸-1-릴)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민의 제조



[333] 이미다졸 8.2g(120mmol)을 상온(23°C±3°C)의 아세토니트릴 30ml에 교반시켜 완전히 녹인 후, 트리에틸아민 20.2g(200mmol)을 첨가하였다. 3-클로로-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 51.2g(100mmol)을 아세토니트릴 20ml에 녹여 위 반응용액에 첨가하였다. 결과의 혼합 용액의 온도를 70°C로 상승시켜 환류하면서 약 14시간동안 반응시켰다. 반응완료 후 생성된 고체를 여과하고, 여액의 용매는 제거하였다. 수득한 고체상의 반응물을 헥산으로 추출하고, 용매를 감압하여 제거하여 밝은 노란색 오일상의 표제 화합물 40.0g(75mmol, 수율 75%, 순도 95%)을 수득하였다.

[334] <sup>1</sup>H-NMR(DMSO, 500MHz) δ 7.56(s, 1H), 7.13(s, 1H), 6.68(s, 1H), 3.95(t, 2H), 3.73(q, 12H), 2.30(m, 6H), 1.80(t, 2H), 1.39(m, 4H), 1.14(t, 18H), 0.52(t, 4H)

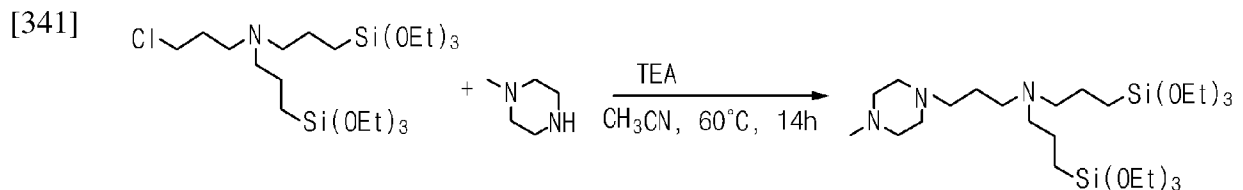
[335]

[336] 실시예 2

[337] 단계 1: 3-클로로-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민의 제조  
[338] 상기 실시예 1의 단계 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 상기 표제 화합물을 제조하였다.

[339]

[340] 단계 2: 3-(4-메틸피페라진-1-일)-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민의 제조



[342] 4-메틸피페라진 2.24g(52.3mmol)을 아세토니트릴 25ml에 용해시킨 후, 트리에틸아민 7.22g(71.32mmol)을 첨가하였다. 60°C에서 3-클로로-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 23.88g(47.55mmol)을 가한 후 교반하여 반응을 진행하였다. 반응완료 후 반응생성물을 헥산(200ml)로 추출하고, 감압 농축하여 노란색 오일상의 상기 표제 화합물(80%)를 수득하였다.

[343] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ 3.82(q, 12H), 2.42(bs, 12H), 2.35(t, 2H), 2.29(s, 3H), 1.63(m, 2H), 1.53(m, 4H), 1.22 (t, 18H), 0.57(t, 4H)

[344]

[345] 실시예 3

[346] 상기 실시예 1의 단계 1에서 수소화칼슘 대신에 트리에틸아민 50.6g (500mmol)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로

수행하여

N-(3-(1H-이미다졸-1-릴)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민을 제조하였다.

[347]

[348] 실시예 4

[349] 상기 실시예 1의 단계 2에서 이미다졸 대신에 디에틸 아민을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여

N,N-디에틸-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1,3-아민을 제조하였다.

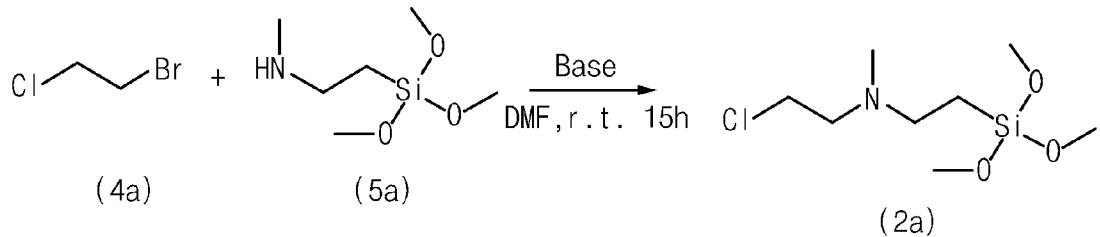
[350] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ 3.81(q, 12H), 2.82(m, 6H), 2.60(t, 2H), 2.52(dd, 4H), 1.87(m, 2H), 1.59(m, 4H), 1.22 (t, 24H), 0.58(t, 4H)

[351]

[352] 실시예 5

[353] 단계 1: 2-클로로-N-메틸-N-(2-(트리메톡시실릴)에틸)에탄-1-아민의 제조

[354]



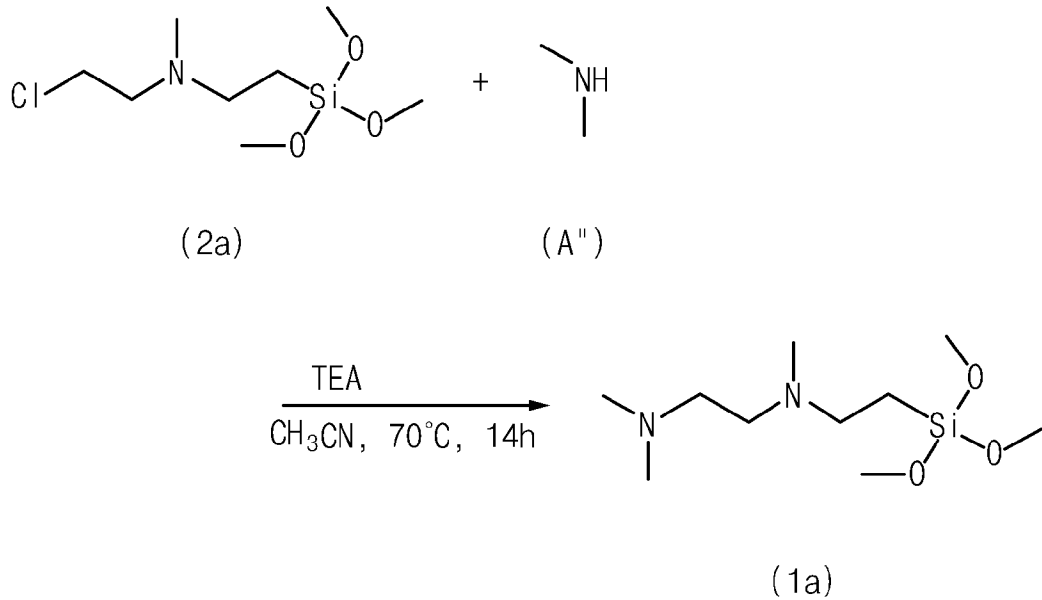
[355] 1,3-브로모클로로에탄 53.8g(375mmol)과 수소화칼슘 12.6g(300mmol)을 디메틸포름아마이드 80ml에 교반시키면서 N-메틸-2-(트리메톡시실릴)에탄-1-아민 44.8g(250mmol)를 디메틸포름아마이드 20ml에 녹여 천천히 첨가하였다. 이 반응용액을 약 15시간 동안 상온(23°C±3°C)에서 교반하였다. 이후 용매를 감압하여 제거한 후, 잔류물을 헥산으로 추출하고, 다시 용매를 감압하여 제거함으로써 표제 화합물을 수득하였다.

[356] <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz) δ 3.82(q, 12H), 3.59(t, 2H), 2.54(m, 2H), 2.39(m, 4H), 1.87(m, 2H), 1.53(m, 4H), 1.23(t, 18H), 0.58(t, 4H)

[357]

[358] 단계 2: N,N,N'-트리메틸-N'-(2-(트리메톡시실릴)에틸) 에탄-1,2-디아민의 제조

[359]



[360] 디메틸아민 8.2g(120mmol)을 상온( $23^\circ\text{C}\pm 3^\circ\text{C}$ )의 아세토니트릴 30ml에 교반시켜 완전히 녹인 후, 트리에틸아민 20.2g(200mmol)을 첨가하였다. 2-클로로-N-메틸-N-(2-(트리메톡시실릴)에틸)에탄-1-아민 24.2g(100mmol)을 아세토니트릴 20ml에 녹여 위 반응용액에 첨가하였다. 결과의 혼합 용액의 온도를  $70^\circ\text{C}$ 로 상승시켜 환류하면서 약 14시간동안 반응시켰다. 반응완료 후 생성된 고체를 여과하고, 여액의 용매는 제거하였다. 수득한 고체상의 반응물을 헥산으로 추출하고, 용매를 감압하여 제거하여 표제 화합물을 수득하였다.

[361]

[362] **제조예 1: 변성 공액디엔 중합체의 제조**

[363] 상기 실시예 1에서 제조한 아미노실란계 화합물을 변성제로 사용하여 변성 공액디엔 중합체를 제조하였다.

[364] 상세하게는 20 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3 부타디엔 710 g 및 노말헥산 5000 g, 극성첨가제로 DTP(2,2-*ei*(2-테트라히드로퓨릴)프로판) 0.9 g을 넣은 후 반응기 내부온도를  $40^\circ\text{C}$ 로 조절하였다. 반응기 내부 온도가  $40^\circ\text{C}$ 에 도달했을 때, n-부틸리튬 28.68 g(헥산 중 2.6중량%, 활성화율=33%)을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 반응 20여분 경과 후 1,3-부타디엔 20 g을 투입하여 SBR 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후, 상기 실시예 1에서 제조한

N-(3-(1H-이미다졸-1-릴)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민을 각각 1.13g 투입하고 15분간 반응시켰다([DTP]/[act. Li]의 몰비=1.46, [변성제]/[act. Li]의 몰비=0.89). 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 Wingstay K™(Eliokem, Inc사제)가 헥산에 0.3 중량%의 농도로 용해된 용액 33 g을 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 물 건조하여 잔량의

용매와 물을 제거하여, 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 수득하였다. 수득한 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 건조 후, GPC 분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[365] [표1]

	변성제 종류	[변성제]/[Li] 몰비	GPC 분석결과				
			Mn(x10 <sup>4</sup> g/mol)	Mw(x10 <sup>4</sup> g/mol)	Mp(x10 <sup>4</sup> g/mol)	결합효율(%)	분자량분포(Mw/Mn)
제조예1	실시예1	0.89	63	94	48	46	1.49
					126	53	

[366]

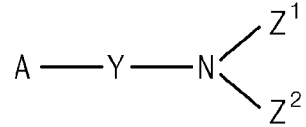
[367] 제조예 2, 제조예 3, 제조예 4 및 제조예 5: 변성 공액디엔 중합체의 제조

[368] 상기 실시예 1에서 제조한 변성제 대신에 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4 및 실시예 5에서 제조한 변성제 또는 조성물을 각각 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

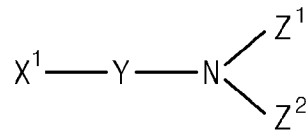
## 청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 2의 화합물을 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 화학식 1의 아미노실란계 화합물의 제조방법:

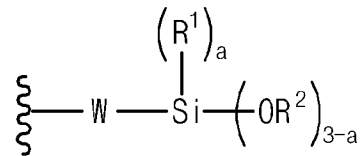
[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서,  
A는 상기 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래 작용기이고,  
X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,  
Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이고,  
Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 하기 화학식 3의 작용기이며,  
[화학식 3]



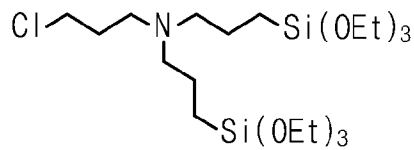
상기 화학식 3에서,  
a는 0 이상 2 이하의 정수이고,  
R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 1가 탄화수소기이며,  
W는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이다.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,  
상기 화학식 2의 화합물은, 상기 화학식 3에서 a가 0이고, W가 탄소수 3 이상 6 이하의 직쇄상 알킬렌기이며, R<sup>2</sup>가 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기인 화합물을 포함하는 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,  
상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 2a의 화합물인 것인 아미노실란계

화합물의 제조방법.

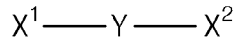
[화학식 2a]



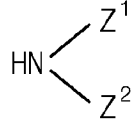
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,  
 상기 헤테로 화합물은 분자내 질소 원자를 1개 이상 3개 이하로 포함하며,  
 탄소수 1 이상 8 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 알콕시기, 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기, 할로젠기, 카르복시기, 알데히드기, 아실기, 및 시아노기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, 4원 이상 6원 이하의 헤테로 고리 화합물인 것인  
 아미노실란계 화합물의 제조방법.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,  
 상기 헤테로 화합물은 탄소수 1 이상 8 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 알콕시기, 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기, 할로젠기, 카르복시기, 알데히드기, 아실기, 및 시아노기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, 이미다졸, 피페라진, 메틸피페라진, 피리딘 및 피롤로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 헤테로 고리 화합물인 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,  
 상기 헤테로 화합물은 탄소수 1 이상 8 이하의 알킬기, 탄소수 1 이상 8 이하의 알콕시기, 탄소수 6 이상 12 이하의 아릴기, 할로젠기, 카르복시기, 알데히드기, 아실기, 및 시아노기로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 치환기로 치환되거나 또는 비치환된, 탄소수 1 이상 20 이하의 지방족 아민인 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,  
 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응은 염기의 존재하에 수행되는 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서,  
 상기 염기는 무기 염기, 아민계 염기 및 알콕시계 염기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,  
 상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응 전, 염기의 존재하에 하기 화학식 4의 화합물과 하기 화학식 5의 화합물을 반응시켜 상기 화학식 2의 화합물을 준비하는 단계를 더 포함하는 것인 아미노실란계

화합물의 제조방법:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

$X^1$  및  $X^2$ 는 각각 독립적으로 할로젠기이되, 단  $X^2$ 가  $X^1$  보다 전기음성도가 작은 할로젠기이며,

Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이고,

$Z^1$  및  $Z^2$ 는 각각 독립적으로 상기 화학식 3의 작용기이다.

[청구항 10]

제 9 항에 있어서,

상기 화학식 4의 화합물은 1,2-브로모클로로에탄,

1,2-클로로플루오로에탄, 1,2-클로로아이오도에탄,

1,2-브로모플루오로에탄, 1,2-플루오로아이오도에탄,

1,2-브로모아이오도에탄, 1,3-브로모클로로프로판,

1,3-클로로플루오로프로판, 1,3-클로로아이오도프로판,

1,3-브로모플루오로프로판, 1,3-플루오로아이오도프로판,

1,3-브로모아이오도프로판, 1,4-브로모클로로부탄,

1,4-클로로플루오로부탄, 1,4-클로로아이오도부탄,

1,4-브로모플루오로부탄, 1,4-플루오로아이오도부탄,

1,4-브로모아이오도부탄, 1,5-브로모클로로펜탄,

1,5-클로로플루오로펜탄, 1,5-클로로아이오도펜탄,

1,5-브로모플루오로펜탄, 1,5-플루오로아이오도펜탄,

1,5-브로모아이오도펜탄, 1,6-브로모클로로헥산,

1,6-클로로플루오로헥산, 1,6-클로로아이오도헥산,

1,6-브로모플루오로헥산, 1,6-플루오로아이오도헥산,

1,6-브로모아이오도헥산, 1,7-브로모클로로헵탄,

1,7-클로로플루오로헵탄, 1,7-클로로아이오도헵탄,

1,7-브로모플루오로헵탄, 1,7-플루오로아이오도헵탄,

1,7-브로모아이오도헵탄, 1,8-브로모클로로옥탄,

1,8-클로로플루오로옥탄, 1,8-클로로아이오도옥탄,

1,8-브로모플루오로옥탄, 1,8-플루오로아이오도옥탄 및

1,8-브로모아이오도옥탄으로 이루어진 군에서 선택되는 것인  
아미노실란계 화합물의 제조방법.

[청구항 11]

제 9 항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물은, Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>가 각각 독립적으로 상기 화학식 3의 작용기이고, 그리고 상기 화학식 3에서, a가 0이고, W가 탄소수 3 이상 6 이하의 직쇄상 알킬렌기이며, R<sup>2</sup>가 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기인 화합물을 포함하는 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법.

[청구항 12]

제 9 항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물은 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,

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-(트리아소프로폭시실릴)에틸)아민,

비스(3-(에톡시디메톡시실릴)-2-메틸프로필)아민,

8-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)옥탄-1-아민,

비스(3-(트리아소프로필실릴)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,

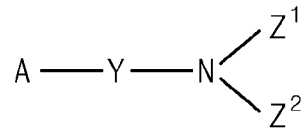
비스(3-(디에톡시(메톡시)실릴)-2-메틸프로필)아민,

비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)-2-메틸로필)아민 및  
비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)아민으로 이루어진 군에서 선택되는  
것인 아미노실란계 화합물의 제조방법.

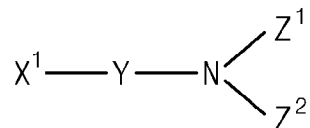
[청구항 13] 제 9 항에 있어서,  
상기 염기는 무기 염기, 아민계 염기 및 알콕시계 염기로 이루어진 군에서  
선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 아미노실란계  
화합물의 제조방법.

[청구항 14] 하기 화학식 2의 화합물을 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로  
화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1의 아미노실란계  
화합물의 제조방법:

[화학식 1]

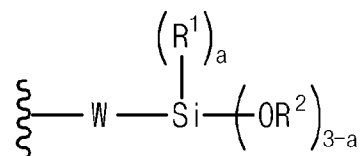


[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서,  
A는 상기 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물 유래  
작용기이고,  
X<sup>1</sup>은 할로젠기이고,  
Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이며  
Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나  
비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가  
탄화수소기이거나, 또는 하기 화학식 3의 작용기이되, 둘 중 적어도  
하나를 하기 화학식 3의 작용기이며,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,  
a는 0 이상 2 이하의 정수이고,  
R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 1가  
탄화수소기이며,

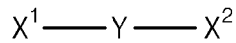
W는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된, 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이다.

[청구항 15]

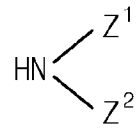
제 14 항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물과 헤테로 화합물의 반응 전, 염기의 존재하에 하기 화학식 4의 화합물과 하기 화학식 5의 화합물을 반응시켜 상기 화학식 2의 화합물을 준비하는 단계를 더 포함하는 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법:

[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 4 및 화학식 5에서,

X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 할로젠기이되, 단 X<sup>2</sup>가 X<sup>1</sup> 보다 전기음성도가 작은 할로젠기이며,

Y는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이고,

Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>2</sup>는 각각 독립적으로 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가 탄화수소기이거나, 또는 상기 화학식 3의 작용기이되, 둘 중 적어도 하나는 상기 화학식 3의 작용기이다.

[청구항 16]

제14항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은

2-클로로-N-메틸-N-(2-(트리메톡시실릴)에틸)에탄-1-아민이고,

상기 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물은 디메틸아민인 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법.

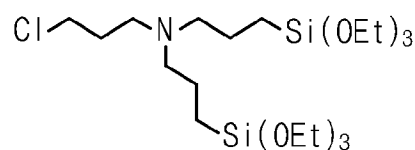
[청구항 17]

제14항에 있어서,

상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 2a의 화합물이고,

상기 1개 이상의 질소원자를 포함하는 헤테로 화합물은 이미다졸 또는 4-메틸피페라진인 것인 아미노실란계 화합물의 제조방법:

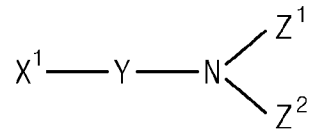
[화학식 2a]



[청구항 18]

하기 화학식 2의 화합물:

[화학식 2]



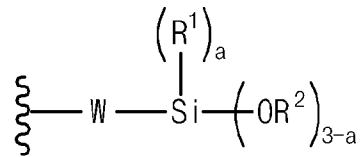
상기 화학식 2에서,

$X^1$ 은 할로젠기이고,

$Y$ 는 탄소수 1 이상 20 이하의 2가 탄화수소기이고,

$Z^1$  및  $Z^2$ 는 각각 독립적으로 각각 독립적으로 Si, O 또는 N 포함 유기기로 치환되거나 비치환되며, 활성수소를 포함하지 않는 탄소수 1 이상 20 이하의 1가 탄화수소기이거나, 또는 하기 화학식 3의 작용기이되, 둘 중 적어도 하나는 하기 화학식 3의 작용기이며,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

$a$ 는 0 이상 2 이하의 정수이고,

$R^1$  및  $R^2$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 이상 10 이하의 1가 탄화수소기이며,

$W$ 는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 이상 10 이하의 2가 탄화수소기이다.