

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 2월 4일 (04.02.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/017977 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 36/04 (2006.01) *C08F 2/06* (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01) *C08F 8/42* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/007512
- (22) 국제출원일: 2015년 7월 20일 (20.07.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0097466 2014년 7월 30일 (30.07.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 전문석 (CHUN, Moon-Seok); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이수용 (LEE, Soo-Yong); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이성두 (LEE, Seong-Du); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 이명구 (LEE, Myongku); 135-854 서울시 강남구 논현로 38길 12, 6층 (도곡동, 한양빌딩), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

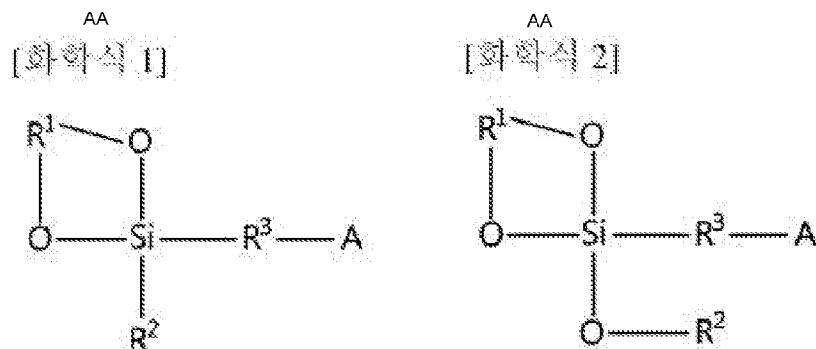
— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER, MODIFIED RUBBER COMPOSITION COMPRISING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING MODIFIED CONJUGATED DIENE POLYMER

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



AA ... Chemical formula

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a modified conjugated diene polymer, same produced thereby, modified conjugated diene polymer rubber composition comprising the modified conjugated diene polymer, and a tire comprising the modified conjugated diene polymer rubber composition, the method comprising the steps of: (a) obtaining an active polymer having an alkali metal terminal by using an organic alkali metal compound on vinyl aromatic monomer and conjugated diene monomer under a hydrocarbon solvent; and (b) coupling or bonding the active polymer having an alkali metal terminal with a compound expressed by the chemical formula 1 or chemical formula 2.

(57) 요약서: 본 발명은 (a) 비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔계 단량체를 탄화수소 용매 하에서 유기 알칼리 금속 화합물을 이용하여, 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및 (b) 상기 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2의 화합물과 커플링 또는 결합시키는 단계를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법, 이에 의하여 제조된 변성 공액 디엔계 중합체, 이를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물 및 이를 포함하는 타이어에 관한 것이다.

WO 2016/017977 A1

명세서

발명의 명칭: 변성 공액 디엔계 중합체, 이를 포함하는 변성 고무 조성물 및 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 변성 공액 디엔계 중합체, 이를 포함하는 변성 고무 조성물 및 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 보강제로 실리카를 배합하는 경우에 우수한 발열성을 갖는 것과 동시에, 인장강도, 내마모성, 젖은 노면 저항성을 갖는 디엔계 고무를 포함하는 고무 성분과 보강제를 함유하게 되는 변성 공액 디엔계 중합체, 이를 포함하는 변성 고무 조성물 및 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 자동차에 대한 안정성, 내구성 및 저연비화의 요구가 갈수록 높아지고 있다. 이에 따라, 자동차용 타이어, 특히 지면과 접하는 타이어 트레드의 재료로서, 젖은 노면 저항성 및 기계적 강도가 뛰어나면서도, 구름 저항 (rolling resistance)이 낮은 고무의 개발이 필요한 실정이다.
- [3] 종래 타이어 트레드는 공액 디엔계 고무에 상기와 같은 물성을 보강하기 위해 무기 충전제 등을 배합하여 사용하였으나, 히스테리시스 손실이 크든지 아니면 분산성이 떨어지는 문제가 있었다.
- [4] 이를 위하여, 예를 들어, 한국공개특허 2005-0091988호에서, 반발 탄성이 우수하여, 우수한 연비 절감 효과를 갖는 개질 중합체에 대한 연구가 진행되었으나, 그 효과가 충분하지 않은 실정이다.

발명의 상세한 설명

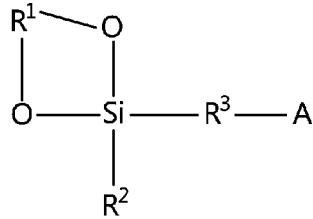
기술적 과제

- [5] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 종래에 비하여 변성율이 높을 뿐만 아니라 우수한 가공성을 갖는 변성 공액 디엔계 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

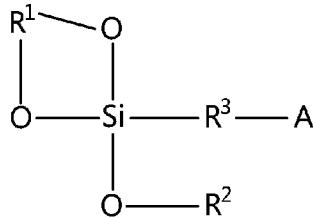
- [6] 상기의 목적을 달성하기 위하여,
- [7] 본 발명은 (a) 공액 디엔계 단량체, 또는 비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔계 단량체를 탄화수소 용매 하에서 유기 알칼리 금속 화합물을 이용하여, 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및
- [8] (b) 상기 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2의 화합물과 커플링 또는 결합시키는 단계를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [9] [화학식 1]

[10]

[11] (R¹, R² 및 R³는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

[12] [화학식 2]

[13]

[14] (R¹, R² 및 R³는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

[15]

[16] 또한, 본 발명은 공액 디엔 단량체 및 비닐 방향족 단량체를 포함하는 랜덤 공중합체의 말단이 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에 의하여 변성된 변성 공액 디엔계 중합체를 제공한다.

[17]

[18] 또한, 본 발명은 공액 디엔계 단량체로 이루어진 활성 중합체의 말단이 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에 의하여 변성된 변성 공액 디엔계 중합체를 제공한다.

[19]

[20] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물을 제공한다.

[21]

[22] 또한, 본 발명은 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물을 포함하는 타이어를 제공한다.

발명의 효과

[23] 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법에 따르면,

[24] 종래에 비하여 변성율이 높을 뿐만 아니라, 보강제로 실리카를 배합하는 경우에 우수한 발열성을 갖는 것과 동시에, 인장강도, 내마모성, 젖은 노면 저항성을 갖는 변성 공액 디엔계 중합체를 제공할 수 있다는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[25] 이하 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법, 이에 의하여 제조된 변성 공액 디엔계 중합체 및 이를 포함하는 변성 고무에 대하여 상세하게 설명한다.

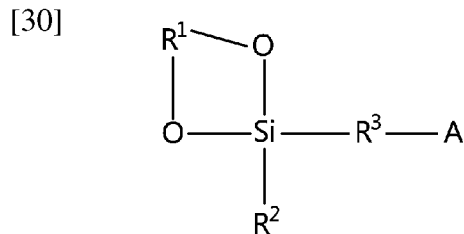
[26]

[27] 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법은 (a) 공액 디엔계 단량체, 또는

비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔계 단량체를 탄화수소 용매 하에서 유기 알칼리 금속 화합물을 이용하여, 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및

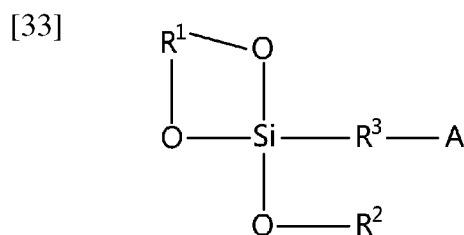
- [28] (b) 상기 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2의 화합물과 커플링 또는 결합시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[29] [화학식 1]



[31] (R^1 , R^2 및 R^3 는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

[32] [화학식 2]



[34] (R^1 , R^2 및 R^3 는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

[35]

[36] 본 발명의 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법에서는 공액 디엔계 단량체만을 중합하여 단일 중합체를 형성하거나, 또는 비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔계 단량체를 공중합한 랜덤 공중합체를 형성한다.

[37]

[38] 상기 공액 디엔계 단량체는 일례로 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 공액 디엔계 단량체는 공액 디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 60 내지 100 중량%를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 60 내지 85 중량%를 포함할 수 있으며, 가장 바람직하게는 60 내지 80 중량%를 포함할 수 있다. 상기 공액 디엔계 단량체가 공액 디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 100 중량%를 포함하는 경우에는 방향족 비닐계 단량체 없이 공액 디엔계 단량체만으로 중합 반응을 수행하여 활성 중합체를 형성하는 것을 나타낸다.

[39]

[40] 상기 비닐 방향족 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 있고, 또 다른 일례로 스티렌 또는 α -메틸스티렌일 수 있다. 상기 비닐 방향족 단량체는 공액 디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 0 내지 40 중량%를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 40 중량%를 포함할 수 있으며, 가장 바람직하게는 20 내지 40 중량%를 포함할 수 있다. 상기 비닐 방향족 단량체가 공액 디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 0 중량%를 포함하는 경우에는 방향족 비닐계 단량체 없이 공액 디엔계 단량체만으로 중합 반응을 수행하여 활성 중합체를 형성하는 것을 나타낸다.

[41]

[42] 상기 탄화수소 용매는 탄화수소, 혹은 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않는다.

[43]

[44] 상기 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체는 중합체 음이온과 알칼리 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미한다.

[45]

[46] 상기 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체는 공액 디엔 단량체 및 비닐 방향족 단량체를 포함하는 랜덤 공중합체일 수 있다.

[47]

[48] 본 발명의 변성 공역 디엔계 중합체의 제조방법은 일례로 상기 (a)의 중합 시 극성첨가제를 더 첨가하여 중합시키는 것이다.

[49]

상기 극성첨가제는 일례로 염기이고, 또 다른 일례로 에테르, 아민 또는 이들의 혼합이거나, 테트라히드로퓨란, 디테트라히드로프로필프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸) 에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이며, 바람직하게 디테트라히드로프로필프로판, 트리에틸아민 또는 테트라메틸에틸렌디아민이다.

[50]

상기 극성첨가제는 일례로, 투입되는 단량체 총 100g을 기준으로 0.001 내지 50g, 바람직하게는 0.001 내지 10g, 보다 바람직하게는 0.005 내지 1g으로 사용될 수 있다.

[51]

또 다른 일례로, 상기 극성첨가제는 투입되는 유기 알칼리 금속 화합물 총 1 mmol을 기준으로 0.001 내지 10g, 바람직하게는 0.005 내지 1g, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.1g으로 사용될 수 있다.

- [52] 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이로 인해 대체로 블록 공중합체가 제조되기 쉬우나, 상기 극성첨가제를 첨가하는 경우 반응 속도가 느린 비닐 방향족 화합물의 반응 속도를 증가시켜 이에 상응하는 공중합체의 미세구조, 예를 들어 랜덤 공중합체를 유도하는 효과가 있다.
- [53] 상기 (a)의 중합은 일레로 음이온 중합일 수 있다.
- [54] 또 다른 일레로, 상기 (a)의 중합은 음이온에 의한 성장반응에 의해 활성 말단을 얻는 리빙 음이온 중합일 수 있다.
- [55] 상기 (a)의 중합은 일레로 승온 중합 혹은 정온 중합일 수 있다.
- [56] 상기 승온 중합은 유기금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가해 반응 온도를 높이는 단계를 포함하는 중합방법을 의미하고, 상기 정온 중합은 유기금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않는 중합방법을 의미한다.
- [57] 상기 (a)의 중합 온도는 일레로 -20°C 내지 200°C, 바람직하게는 0°C 내지 150°C, 보다 바람직하게는 10°C 내지 120°C이다.
- [58]
- [59] 상기 (b) 단계는 0°C 내지 90°C에서 1분 내지 5 시간 동안 진행된다.
- [60] 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법은 일레로 회분식, 혹은 하나 또는 둘 이상의 반응기를 포함하는 연속식 중합방법일 수 있다.
- [61]
- [62] 상기 유기 알칼리 금속 화합물은 일레로 상기 단량체 총 100g을 기준으로 0.01 내지 10 mmol, 바람직하게는 0.05 내지 5 mmol, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2 mmol로 사용된다.
- [63] 상기 유기 알칼리 금속 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 몰비는 일레로 1:0.1 내지 1:10, 또는 1:0.5 내지 1:2이다.
- [64] 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법은 일레로 회분식, 혹은 하나 또는 둘 이상의 반응기를 포함하는 연속식 중합방법일 수 있다.
- [65]
- [66] 본 발명은 상기 변성 공역디엔계 중합체의 제조방법에 따라 제조되는 변성 공역디엔계 중합체를 제공한다.
- [67]
- [68] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 일레로 공역디엔계 단량체 단독의 중합체이거나, 혹은 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 랜덤 공중합체일 수 있다. 상기 공역 디엔계 단량체로 이루어진 활성 중합체의 말단이 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에 의하여 변성될 수 있으며, 상기 공역 디엔 단량체 및 비닐 방향족 단량체를 포함하는 랜덤 공중합체의 말단이 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에 의하여 변성될 수 있다.
- [69]

- [70] 상기 공역디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 사슬은, 공역 디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 비닐 방향족 단량체 0 내지 40 중량%를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 15 내지 40 중량%를 포함할 수 있으며, 가장 바람직하게는 20 내지 40 중량%를 포함할 수 있다. 상기 비닐 방향족 단량체가 공역 디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 합한 총 100 중량%를 기준으로 0 중량%를 포함하는 경우에는 방향족 비닐계 단량체 없이 공역 디엔계 단량체만으로 중합 반응을 수행하여 활성 중합체를 형성하는 것을 나타낸다.
- [71]
- [72] 상기 변성 공역 디엔계 중합체는 무니점도가 20 이상, 바람직하게는 30 내지 150, 보다 바람직하게는 40 내지 120일 수 있다.
- [73] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 일레로 수평균분자량이 1,000 내지 2,000,000g/mol, 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000g/mol, 보다 바람직하게는 100,000 내지 500,000g/mol 일 수 있다.
- [74] 상기 변성 공역 디엔계 중합체는 일레로 비닐 함량이 18% 이상, 바람직하게는 25% 이상, 보다 바람직하게는 30 내지 70%일 수 있고, 이 범위 내에서 중합체의 유리전이온도가 상승되어 타이어에 적용시 주행저항 및 제동력과 같은 타이어에 요구되는 물성을 만족시킬 수 있을 뿐만 아니라, 연료소모를 줄이는 효과가 있다.
- [75] 이때 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단위체의 함량, 혹은 공역 디엔계 단량체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공역 디엔계 단량체의 함량을 의미한다.
- [76] 상기 변성 공역 디엔계 중합체는 일레로 PDI가 0.5 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 5, 보다 바람직하게는 1.0 내지 2.0일 수 있다.
- [77] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 점탄성의 특징에 있어서, 실리카 배합 후 DMA를 통하여 10 Hz로 측정하는 경우, 0 °C에서의 Tan δ 값(Tan δ at 0°C)은 0.6 내지 1, 또는 0.9 내지 1이고, 이 범위 내에서 종래 발명에 비해 노면 저항 또는 습윤 저항이 크게 향상되는 효과가 있다.
- [78] 또한, 60°C에서의 Tan δ 값(Tan δ at 60°C)은 일레로 0.06 내지 0.09, 또는 0.07 내지 0.08일 수 있고, 이 범위 내에서 종래 발명에 비하여 구름저항 또는 회전저항(RR)이 크게 향상되는 효과를 보인다.
- [79]
- [80] 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 무기 충전제 0.1 내지 200 중량부를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [81] 상기 무기 충전제는 일레로 10 내지 150 중량부, 혹은 50 내지 100 중량부일 수 있다.
- [82] 상기 무기 충전제는 일레로 카본블랙, 실리카계 충전제 또는 이들의 혼합일 수

있다.

- [83] 또 다른 일례로, 상기 무기 충전제는 실리카일 수 있는데, 이 경우 분산성이 크게 개선되고, 또한 실리카 입자가 본 기재의 변성 공역 디엔계 중합체의 말단과 결합(밀봉)함으로써 히스테리시스 손실이 크게 감소되는 효과가 있다.

[84]

- [85] 상기 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 다른 공역디엔계 중합체를 더 포함할 수 있다.

- [86] 상기 다른 공역디엔계 중합체는 일례로 SBR(styrene-butadiene rubber), BR(butadiene rubber), 천연고무 또는 이들의 혼합일 수 있다.

- [87] 상기 SBR은 일례로 SSBR(solution styrene-butadiene rubber)일 수 있다.

- [88] 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 상기 변성 공역디엔계 중합체 20 내지 100 중량부 및 이와 다른 공역디엔계 중합체 0 내지 80 중량부를 포함하여 이루어진 것일 수 있다.

- [89] 또 다른 일례로, 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 20 내지 99 중량부 및 이와 다른 공역디엔계 중합체 1 내지 80 중량부를 포함하여 이루어진 것일 수 있다.

- [90] 또 다른 일례로, 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 10 내지 100 중량부, 이와 다른 공역디엔계 중합체 0 내지 90 중량부, 카본블랙 0 내지 100중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진 것일 수 있다.

- [91] 또 다른 일례로, 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 10 내지 100 중량부, 이와 다른 공역디엔계 중합체 0 내지 90 중량부, 카본블랙 0 내지 100중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하되, 상기 변성 공역디엔계 중합체 및 이와 다른 공역디엔계 중합체의 중량의 합은 100 중량부인 것일 수 있다.

- [92] 또 다른 일례로, 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 상기 변성 공역디엔계 중합체 10 내지 99 중량%와 이와 다른 공역디엔계 중합체 1 내지 90 중량%로 이루어진 중합체 혼합물 100 중량부에, 카본블랙 1 내지 100중량부, 실리카 5 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진 것일 수 있다.

[93]

- [94] 상기 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 오일 1 내지 100 중량부를 더 포함할 수 있다.

- [95] 상기 오일은 일례로 광물유나 연화제 등일 수 있다.

- [96] 상기 오일은 일례로 공역디엔계 공중합체 100 중량부에 대하여 10 내지 100 중량부 혹은 20 내지 80 중량부로 사용될 수 있고, 이 범위 내에서 물성 발현이 잘되며, 또한 고무 조성물을 적당히 연화시켜 가공성이 우수한 효과가 있다.

- [97] 상기 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물은 일례로 타이어 혹은 타이어

트레드의 재료로 이용될 수 있다.

[98]

[99] 본 발명의 타이어는 본 발명의 변성 공역디엔계 중합체 고무 조성물을 포함하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

[100]

[101] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[102] 실시예

[103] 변성 공역 디엔계 중합체의 제조

[104] [실시예 1]

[105] 교반기 및 자켓을 구비하는 10리터의 반응기로를 미리 질소로 건조한 후 미리 불순물을 제거한 부타디엔 777g, 스티렌 273g, 헥산 4800g, 극성물질로서 TMEDA 0.85g를 반응기에 넣은 후, 반응기 안의 온도를 50°C로 유지했다.

[106] 중합개시제로 n-butyllithium (chemetal사)를 고체 기준으로 0.5g를 반응기에 공급했다. 반응 개시 후, 중합에 의한 발열로, 반응기 안의 온도는 상승을 시작해 최종적인 반응기 안의 온도는 80°C에 이르렀다. 중합반응 종료 후, 반응기에 변성 화합물 A(3-(2-ethoxy-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxasilinan-2-yl)-N,N-dimethylpropan-1-amine)를 5.25 mmol 첨가하고, 80°C의 온도 조건으로 5분간의 변성반응을 실시하였다. 이 중합체 용액에 산화방지제로 2,6-지t-부틸-p-크레졸(BHT) 2.1g를 첨가한 후, 스팀 스트립핑에 의해 용매를 제거하고, 건조기에 의해 건조 처리를 베풀고, 변성 성분을 가지는 시료(스티렌-부타디엔 공중합체)를 얻었다.

[107] [실시예 2]

[108] 변성제 A 대신에 변성제

B(3-(2-ethyl-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxasilinan-2-yl)-N,N-dimethylpropan-1-amine)를 동일 당량 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 변성 성분을 가지는 시료(스티렌-부타디엔 공중합체)를 얻었다.

[109] [비교예 1]

[110] 변성제 A 대신에 변성제 SiCl₄를 동일 당량 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 변성 성분을 가지는 시료(스티렌-부타디엔 공중합체)를 얻었다.

[111] [비교예 2]

[112] 변성제 A 대신에 변성제 C(3-(diethoxy(methyl)silyl)-N

-(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-N-methylpropan-1-amine)를 동일 당량 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 변성 성분을 가지는

시료(스티렌-부타디엔 공중합체)를 얻었다.

[113]

[114] 실험예

[115]

[116] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 변성 공액 디엔계 중합체에 대하여, 다음과 같이 무니점도, 변성율, GPC에 의한 분자량 분포, RR, wet grip 및 마모성 특성을 측정하여 표 1에 나타내었다.

[117]

[118] 1. 무니 점도(Mooney viscosity) 측정법

[119] 고무의 점도는 무니점도계(ALPH A Technologies, Mooney MV 2000)를 사용하여 측정하였다. 측정을 위해 고무시료는 25~30g이 사용되며, 100°C에서 큰 로우터를 사용, 예열 1분에서 로우터 시동 후 4분 후의 값을 측정 관독하여 무니값이 결정된다[ML₁₊₄(100°C)].

[120]

[121] 2. 변성율 측정법

[122] 변성율은 아래와 같이 바운드 러버(Bound Rubber) 측정법을 이용하여 측정하였다. 제2차 혼련 공정의 종료후의 배합물 약 0.2그램을 약 1 mm 각 모양으로 잘라 100 메시 철망에 넣어 중량을 측정한 후, 톨루엔 안에 24시간 담근 후, 건조 처리 후, 중량을 측정하였다.

[123] 용해되지 않고 남아 있는 성분의 양으로부터 충전제와 결합한 고무의 양을 계산해, 최초의 배합물 중의 고무 양에 대한 충전제와 결합한 고무의 비율을 구하였다. 이 값을 변성율로 이용하였다.

[124] 더욱 상세한 방법은 아래와 같다.

[125] 1) 100 mesh Stainless Steel 망으로 1 cm³ 부피 (1cm x 1cm x 1cm)의 육각 정육면체 상자를 만든다. 그리고 소숫점 3자리까지 정확히 무게를 측정한다(W₀).

[126] 2) Cured 된 Rubber 시료 약 1 g을 1mm x 1mm x 1 mm 크기로 균일하게 세단한 후 소숫점 3자리까지 무게를 정확하게 측정한다(W₁).

[127] 3) 제작된 Cubic Mesh 상자에 세단된 고무 시료를 주의하여 담고, 뚜껑을 덮어 시료가 망실되지 않게 한다.

[128] 4) 2L 정도 크기의 Glass Bottle (직육면체형 모양의 Bottle 사용)에 Toluene 1000cc를 채운 후 시료가 들어 있는 Mesh 상자를 톨루엔 Bottle에 담근다. 이때 시료상자가 용액의 중간 위치에 놓이도록 한다.

[129] 5) 용액 속에 시료를 담근 후 14일 동안 정치시킨다. 이때 Bottle의 이동이나 흔들리는 행위로 용액이 교반되지 않도록 주의한다.

[130] 6) 14일 경과 후 시료가 담긴 Mesh 상자를 용액에서 꺼낸 후 140°C Vacuum Oven에서 35 분간 건조시킨다.

[131] 7) 건조된 시료 (Mesh 상자+시료)의 무게를 측정한다(W₂).

- [132] 8) (W2-W₀)를 계산하여 추출 후 남은 시료량을 확인한다(W3).
- [133] 9) W1 중에 포함된 Rubber량 및 무기물량을 계산한다. (배합 Recipe를 이용하여 Compound 1g 중 포함된 Rubber량 및 무기 Filler량을 계산한다)
- [134] (이론고무량 = W4, 이론 무기물량 = W5)
- [135] 10) B-rubber 계산
- [136] $B\text{-rubber \%} = [(W3 - W5)/(W4)] \times 100$
- [137]
- [138] 3. 구름저항성(RR), 제동성(wet grip)
- [139] 고무의 구름저항성(RR)과 제동성(wet grip)은 DMTS(Dynamic mechanical thermal spectrometry; GABO, EPLEXOR 500N)를 사용하여 측정하였다. 측정 시험 조건은 Frequency: 10Hz, Strain(Static strain: 3%, Dynamic strain: 0.25%), Temperature: -60 ~ 70°C로 하였다. 이 때 구름저항성은 60°C에서 측정된 Tan δ값으로 하며, 제동성은 0°C에서 측정된 Tan δ값으로 하였다. 이 값을 비교 예 1의 값을 100으로 기준하여 index로 비교하였다.
- [140]
- [141] 4. 마모성
- [142] 마모성은 ASTM D 5963-97a에 근거한 DIN 마모시험 평가 지수에 대한 계산법을 이용하여 분석하였다.
- [143] (Relative volume loss)
- [144] 시험시편 마모량(mg) X 200(mg) / 시험시편 비중 X 표준시편 마모량(mg)
- [145]
- [146] 표 1

[표1]

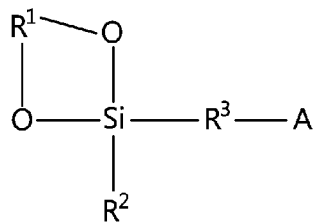
	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
변성제	변성제 A	변성제 B	SiCl ₄	변성제 C
무니점도	89	85	90	88
변성율	92	87	10	90
RR index	113	115	100	110
Wet index	117	108	100	112
마모성	110	110	100	108

- [147] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의해 제조된 실시예 1 내지 실시예 2의 시료들은 비교예 1에 비해 월등히 우수한 변성율을 가지며, 비교예 2에 비해서도 떨어지지 않는 변성율을 얻을 수 있었다. 또한 상기 실시예 1 내지 2의 시료들은 마모성이 우수할 뿐만 아니라, RR과 wet grip 특성 역시 우수하다는 장점을 가진다는 것을 알 수 있었다.

청구범위

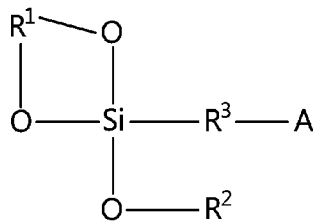
- [청구항 1] (a) 공액 디엔계 단량체, 또는 비닐 방향족 단량체 및 공액 디엔계 단량체를 탄화수소 용매 하에서 유기 알칼리 금속 화합물을 이용하여, 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 형성하는 단계; 및
(b) 상기 알칼리 금속 말단을 갖는 활성 중합체를 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2의 화합물과 커플링 또는 결합시키는 단계를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법.

[화학식 1]



(R¹, R² 및 R³는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

[화학식 2]

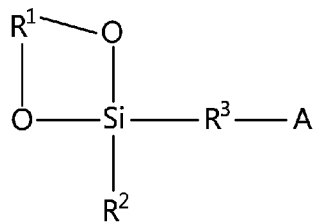


(R¹, R² 및 R³는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 활성 중합체는 공액 디엔 단량체 및 비닐 방향족 단량체를 포함하는 랜덤 공중합체인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 활성 중합체는 공액 디엔 단량체/비닐 방향족 단량체의 비율이 100:0 내지 60:40인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 2에 있어서,
상기 랜덤 공중합체는 공액 디엔계 단량체/비닐 방향족 단량체의 비율이 90:10 내지 60:40인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 유기 알칼리 금속 화합물은 상기 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 내지 10 mmol로 사용되는 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의 제조방법.

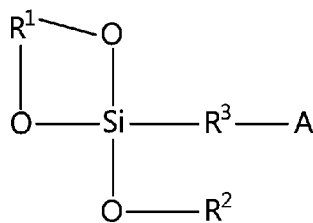
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 유기 알칼리 금속 화합물과 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의
몰비는 1: 0.1 내지 1: 10인 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계 중합체의
제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 (a)의 중합은, 극성첨가제가 더 투입되는 것을 특징으로 하는 변성
공역디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
상기 극성첨가제는, 상기 유기 알칼리 금속 화합물 총 1 mmol을 기준으로
0.001 내지 50 g으로 투입되는 것을 특징으로 하는 변성 공역디엔계
중합체의 제조방법.
- [청구항 9] 공액 디엔 단량체 및 비닐 방향족 단량체를 포함하는 랜덤 공중합체의
말단이 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에 의하여
변성된 변성 공액 디엔계 중합체.

[화학식 1]



(R¹, R² 및 R³는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

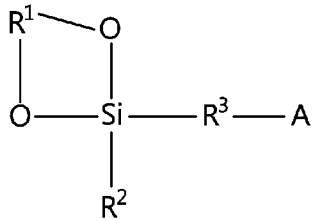
[화학식 2]



(R¹, R² 및 R³는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

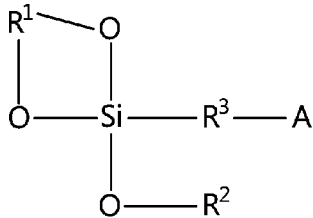
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 랜덤 공중합체는 공액 디엔 단량체/비닐 방향족 단량체의 비율이
90:10 내지 60:40인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체의
제조방법.
- [청구항 11] 공액 디엔계 단량체로 이루어진 활성 중합체의 말단이 하기 화학식 1
또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에 의하여 변성된 변성 공액
디엔계 중합체.

[화학식 1]



(R¹, R² 및 R³는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

[화학식 2]



(R¹, R² 및 R³는 탄소수 1~20인 탄화 수소이며, A는 아민이다.)

[청구항 12] 청구항 9 또는 청구항 11의 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 13] 청구항 12에 있어서,
상기 변성 고무 조성물은 조성물 총중량 대비 변성 공액 디엔계 중합체 20 중량% 내지 90 중량%를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 14] 청구항 12에 있어서,
상기 변성 고무 조성물은 변성 공액 디엔계 중합체 100 중량부에 0.1 내지 200 중량부의 무기 충전제를 포함하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 무기 충전제는, 실리카계 충전제인 것을 특징으로 하는 변성 공액 디엔계 중합체 고무 조성물.

[청구항 16] 청구항 9 또는 청구항 11의 변성 공액 디엔계 중합체를 포함하는 타이어.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007512**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 36/04(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08F 2/06(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)

C08F 36/04; C08F 8/42; C08L 15/00; C08C 19/42; C08F 212/00; C08F 8/00; C08K 3/04; C08C 19/25; C08F 236/10; C08F 2/06

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) & Keywords: conjugated diene polymer, solvent, alkaline metal, silane, silyl, silicon, tire

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-053768 B2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 20 July 1994 See page 2, left column, line 33 - page 3, right column, line 45.	1-16
A	KR 10-2005-0091988 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 16 September 2005 See abstract; and claims 1-3.	1-16
A	KR 10-2014-0007373 A (JSR CORPORATION) 17 January 2014 See abstract; paragraphs [0028]-[0039], [0050]-[0051], [0143]-[0151], [0195]-[0200] and [0211]-[0214]; and tables 1-4.	1-16
A	KR 10-2009-0008478 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION) 21 January 2009 See abstract; and paragraphs [0026]-[0054].	1-16
A	JP 2006-241358 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 14 September 2006 See abstract; paragraphs [0019] and [0035]; and claims 1, 20 and 21.	1-16



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

16 OCTOBER 2015 (16.10.2015)

Date of mailing of the international search report

16 OCTOBER 2015 (16.10.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/007512

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 06-053768 B2	20/07/1994	JP 63-139902 A	11/06/1988
		JP 63-168401 A	12/07/1988
		JP 63-186748 A	02/08/1988
		JP 63-199745 A	18/08/1988
		US 4957976 A	18/09/1990
		US 5015692 A	14/05/1991
KR 10-2005-0091988 A	16/09/2005	CN 1667006 A	14/09/2005
		CN 1667006 B	16/06/2010
		JP 2005-290355 A	20/10/2005
		US 2005-0203251 A1	15/09/2005
		US 2009-0036567 A1	05/02/2009
KR 10-2014-0007373 A	17/01/2014	CN 103298839 A	11/09/2013
		EP 2664626 A1	20/11/2013
		US 2013-0296481 A1	07/11/2013
		WO 2012-096300 A1	19/07/2012
KR 10-2009-0008478 A	21/01/2009	CN 102344513 A	08/02/2012
		CN 102344513 B	16/10/2013
		EP 2045272 A1	08/04/2009
		EP 2045272 B1	29/12/2010
		JP 4316004 B2	19/08/2009
		US 2009-0203843 A1	13/08/2009
		US 8106130 B2	31/01/2012
JP 2006-241358 A	14/09/2006	WO 2008-013090 A1	31/01/2008
		CN 101160353 A	09/04/2008
		CN 101160353 B	11/05/2011
		JP 4911904 B2	04/04/2012
		KR 10-2007-0117626 A	12/12/2007
		US 2009-0239974 A1	24/09/2009
		US 7868081 B2	11/01/2011
		WO 2006-093051 A1	08/09/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 36/04(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08F 2/06(2006.01)i, C08F 8/42(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 36/04; C08F 8/42; C08L 15/00; C08C 19/42; C08F 212/00; C08F 8/00; C08K 3/04; C08C 19/25; C08F 236/10; C08F 2/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 공액 디엔계 중합체, 용매, 알칼리 금속, 실란, 실릴, 규소, 타이어

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 06-053768 B2 (스미토모 가가꾸 가부시킴카이가이샤) 1994.07.20 페이지 2, 왼쪽 컬럼, 라인 33 - 페이지 3, 오른쪽 컬럼, 라인 45 참조.	1-16
A	KR 10-2005-0091988 A (스미토모 가가꾸 가부시킴카이가이샤) 2005.09.16 요약; 및 청구항 1-3 참조.	1-16
A	KR 10-2014-0007373 A (제이에스알 가부시킴카이가이샤) 2014.01.17 요약; 단락 [0028]-[0039], [0050]-[0051], [0143]-[0151], [0195]-[0200] 및 [0211]-[0214]; 및 표 1-4 참조.	1-16
A	KR 10-2009-0008478 A (아사히 가세이 케미칼즈 가부시킴카이가이샤) 2009.01.21 요약; 및 단락 [0026]-[0054] 참조.	1-16
A	JP 2006-241358 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 2006.09.14 요약; 단락 [0019] 및 [0035]; 및 청구항 1, 20 및 21 참조.	1-16

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

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

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 10월 16일 (16.10.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 10월 16일 (16.10.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 06-053768 B2	1994/07/20	JP 63-139902 A JP 63-168401 A JP 63-186748 A JP 63-199745 A US 4957976 A US 5015692 A	1988/06/11 1988/07/12 1988/08/02 1988/08/18 1990/09/18 1991/05/14
KR 10-2005-0091988 A	2005/09/16	CN 1667006 A CN 1667006 B JP 2005-290355 A US 2005-0203251 A1 US 2009-0036567 A1	2005/09/14 2010/06/16 2005/10/20 2005/09/15 2009/02/05
KR 10-2014-0007373 A	2014/01/17	CN 103298839 A EP 2664626 A1 US 2013-0296481 A1 WO 2012-096300 A1	2013/09/11 2013/11/20 2013/11/07 2012/07/19
KR 10-2009-0008478 A	2009/01/21	CN 102344513 A CN 102344513 B EP 2045272 A1 EP 2045272 B1 JP 4316004 B2 US 2009-0203843 A1 US 8106130 B2 WO 2008-013090 A1	2012/02/08 2013/10/16 2009/04/08 2010/12/29 2009/08/19 2009/08/13 2012/01/31 2008/01/31
JP 2006-241358 A	2006/09/14	CN 101160353 A CN 101160353 B JP 4911904 B2 KR 10-2007-0117626 A US 2009-0239974 A1 US 7868081 B2 WO 2006-093051 A1	2008/04/09 2011/05/11 2012/04/04 2007/12/12 2009/09/24 2011/01/11 2006/09/08