



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0118794
(43) 공개일자 2017년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/10 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01) C08F 236/14 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) C08K 5/544 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07F 7/10 (2013.01)
B60C 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7025752

(22) 출원일자(국제) 2016년01월20일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년09월13일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/051086

(87) 국제공개번호 WO 2016/131590
국제공개일자 2016년08월25일

(30) 우선권주장
15155545.5 2015년02월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
트린세오 유럽 게엠베하
스위스 8810 호르젠 주게르스트라췌 231

(72) 발명자
뢰슬 미카엘
독일 06217 메르제부르크 카스타니엔프로메나데 22

되링 크리스티안
독일 04420 마르크란슈타트 슈바넨베크 72
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 조윤성

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **기능화된 탄성중합체에 대한 분지화제로서의 멀티비닐아미노실란**

(57) 요약

본 발명은 합성 및 천연 고무에 대한 분지화제로서 유용한 신규한 중합 가능한 멀티비닐아미노실란에 관한 것이다. 본 발명의 화합물은, 선택적으로 방향족 비닐 단량체와 함께 컨쥬게이팅된 다이엔 단량체의 중합에서 있는 그대로 사용될 수 있고, 그에 따라 타이어와 같은 고무 물품에서 유리하게 사용될 수 있는 중합체, 구체적으로는 탄성중합체를 생성할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08F 2/38 (2013.01)
C08F 236/14 (2013.01)
C08J 3/24 (2013.01)
C08K 5/544 (2013.01)

(72) 발명자

틸레 스벤

독일 06120 할레 코이첸베크 2

틸레만 도미니크

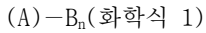
독일 04279 라이프치히 뢰티셰 스트라세 12

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1의 멀티비닐아미노실란:



식 중,

A는 적어도 2개의 아미노기를 갖는 유기기이고;

각각의 B는 $-\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$ 기로부터 독립적으로 선택되되, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 비닐, 부타다이엔일, 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 헥실, 옥틸, 페닐 및 벤질로부터 선택되며, 단, R^1 , R^2 및 R^3 중 적어도 하나는 비닐 및 부타다이엔일로부터 선택되고, 각각의 B기는 A기의 아미노기의 치환체이며;

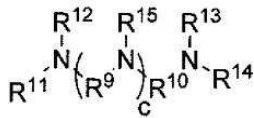
A기의 아미노기 중 적어도 2개는 적어도 하나의 B기로 각각 치환되고;

n은 적어도 2의 정수, 바람직하게는 2 내지 6으로부터 선택된 정수이며; 그리고

A기의 모든 아미노기는 3차 아미노기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 화학식 1-1 내지 1-5로부터 선택된, 멀티비닐아미노실란:



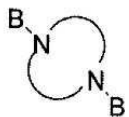
(화학식 1-1)

식 중,

각각의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 B기, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴, 선택적으로 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 알킬-치환된 $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ 헤테로아릴, $\text{C}_7\text{-C}_{18}$ 아르알킬, $(\text{R}^4)_a\text{-O}(\text{R}^5)_b$ (각각의 R^4 및 R^5 는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬 및 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 아릴로부터 독립적으로 선택되고, a 및 b는 각각 0 내지 4로부터 독립적으로 선택된 정수임) 및 $-\text{Si}(\text{R}^6)(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ 로부터 독립적으로 선택되되, 각각의 R^6 , R^7 및 R^8 은 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 헥실, 옥틸, 페닐 및 벤질로부터 독립적으로 선택되며;

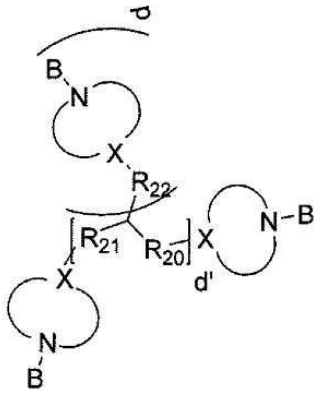
각각의 R^9 및 R^{10} 은 2가 에틸, 프로필, 뷰틸, 페닐 및 $-(\text{CH}_2)_{a'}\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(CH}_2)_{b'}$ -로부터 독립적으로 선택되되, 각각의 a' 및 b' 는 0 및 1로부터 독립적으로 선택된 정수이고; 그리고

c는 0, 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수이며;



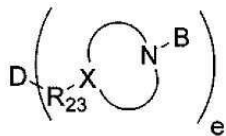
(화학식 1-2)

$-\text{N}<>\text{N}$ -기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 고리의 임의의 탄소 원자 상에서 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬기로 치환될 수 있는 5- 내지 18-원 복소환식기이되, 화학식 1-2에 분명하게 나타내는 2개의 N 원자 이외의 헤테로방향족기는 $-\text{N}=\text{NR}^{16}$ (R^{16} 은 B기, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 페닐 및 벤질로부터 선택됨), $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ 및 $-\text{SiR}^{17}\text{R}^{18}$ 로부터 선택되고, 각각의 R^{17} 및 R^{18} 은 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 알킬, 페닐 및 벤질로부터 독립적으로 선택되고;



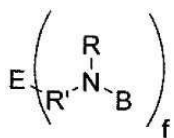
(화학식 1-3)

식 중, 각각의 R^{20} , R^{21} 및 R^{22} 는 단일 결합 및 2가 C_1-C_{10} 알킬기로부터 독립적으로 선택되고, d 는 0, 1 및 2로부터 선택된 정수이며, d' 는 0 및 1로부터 선택된 정수이며, d' 가 0일 때, d 는 0이고, 각각의 $-N<X-$ 기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 고리의 임의의 탄소 원자 상에서 C_1-C_6 알킬기로 치환될 수 있는 5- 내지 10-원 복소환식기로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 X 는 $-N-$, $-C=$ 및 $-CH-$ 로부터 독립적으로 선택되고, 화학식 1-3에 분명하게 나타낸 2개의 N 및 X 기 이외의 헤테로원자 기는 $-N=$, $>NR^{16}$ (R^{16} 은 C_1-C_6 알킬, B기, 페닐 및 벤질로부터 선택됨), $-O-$, $-S-$ 및 $>SiR^{17}R^{18}$ 로부터 선택되며, 각각의 R^{17} 및 R^{18} 은 C_1-C_6 알킬, 페닐 및 벤질로부터 독립적으로 선택되며;



(화학식 1-4)

식 중, D 는 포화 또는 불포화될 수 있고, 고리의 임의의 탄소 원자 상에서 C_1-C_6 알킬기로 치환될 수 있는, 5- 내지 10-원의 탄소환식 또는 복소환식기이되, 헤테로원자 기는 $-N=$, $>NR^{16}$ (R^{16} 은 C_1-C_6 알킬, B기, 페닐 및 벤질로부터 선택됨), $-O-$, $-S-$ 및 $>SiR^{17}R^{18}$ 로부터 선택되며, 각각의 R^{17} 및 R^{18} 은 C_1-C_6 알킬 및 페닐로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 $-N<X-$ 기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 고리의 임의의 탄소 원자 상에서 C_1-C_6 알킬기로 치환될 수 있는 5- 내지 10-원 복소환식기로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 X 는 $-N-$, $-C=$ 및 $-CH-$ 로부터 독립적으로 선택되고, R^{23} 은 단일 결합 및 2가 C_1-C_{10} 알킬기로부터 선택되며, e 는 2, 3 및 4로부터 선택된 정수이고;



(화학식 1-5)

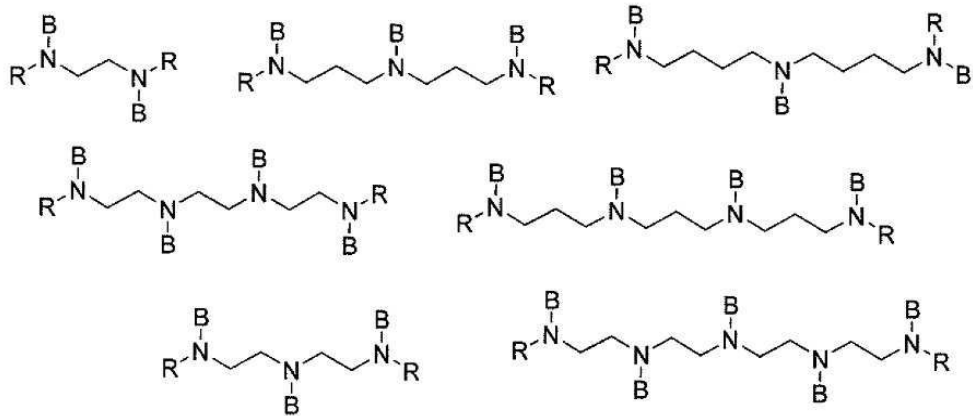
식 중, E 는 6- 내지 10-원 사이클로지방족 또는 방향족기이고, 각각의 R' 은 단일 결합 및 C_1-C_2 알킬로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 R 은 B, C_1-C_4 알킬 및 벤질로부터 독립적으로 선택되고, f 는 2 및 3으로부터 선택된 정수이다.

청구항 3

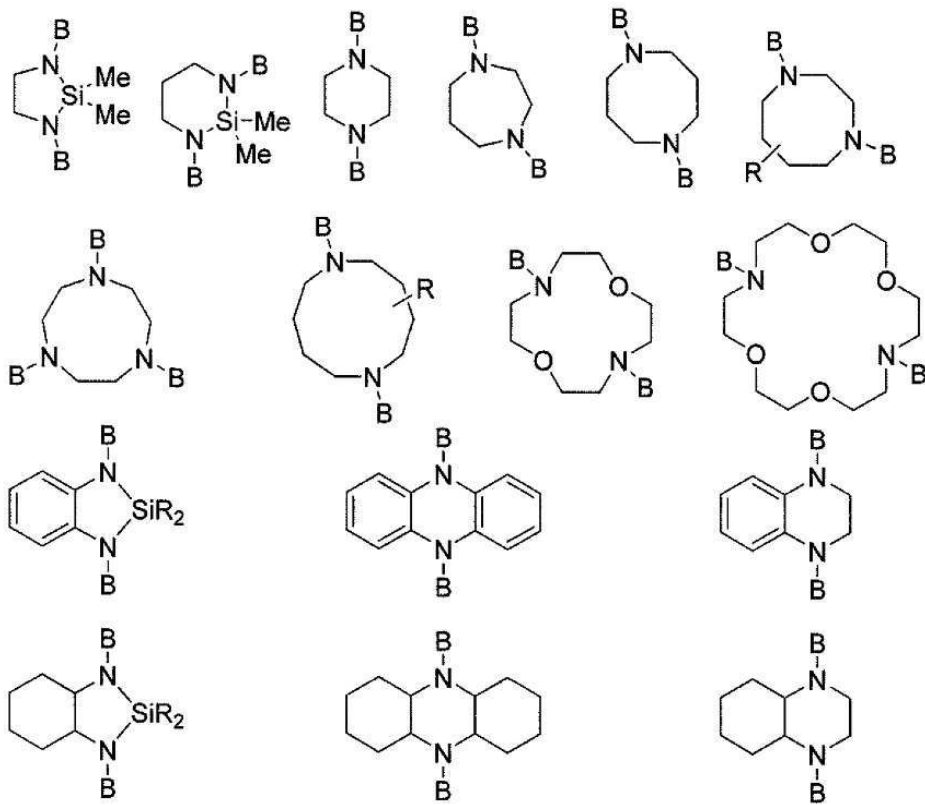
제2항에 있어서, 화학식 1-1에서 각각의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 B기 및 메틸로부터 독립적으로 선택되고; 각각의 R^9 및 R^{10} 은 2가 에틸이며; c 는 0, 1, 2 및 3으로부터 선택된 정수인, 멀티비닐아미노실란.

청구항 4

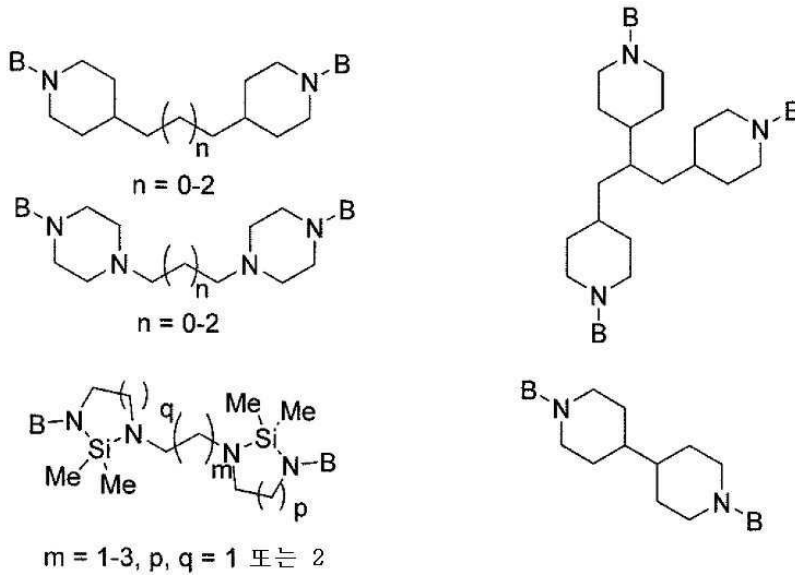
제2항에 있어서, 하기로부터 선택되며,



(각각의 R은 B, C₁-C₆ 알킬 및 벤질로부터 독립적으로 선택됨);



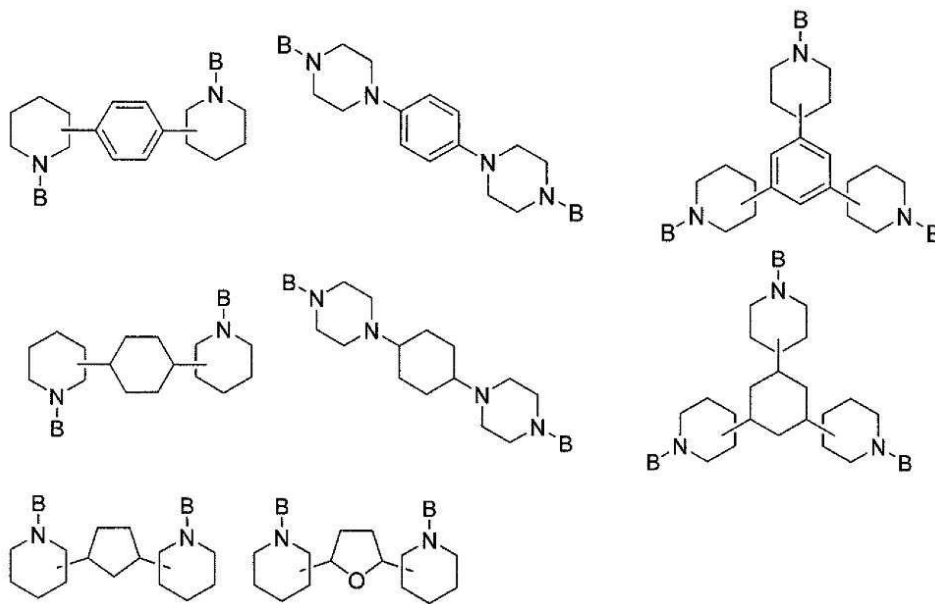
(R은 C₁-C₆ 알킬기임); 및



인, 멀티비닐아미노실란.

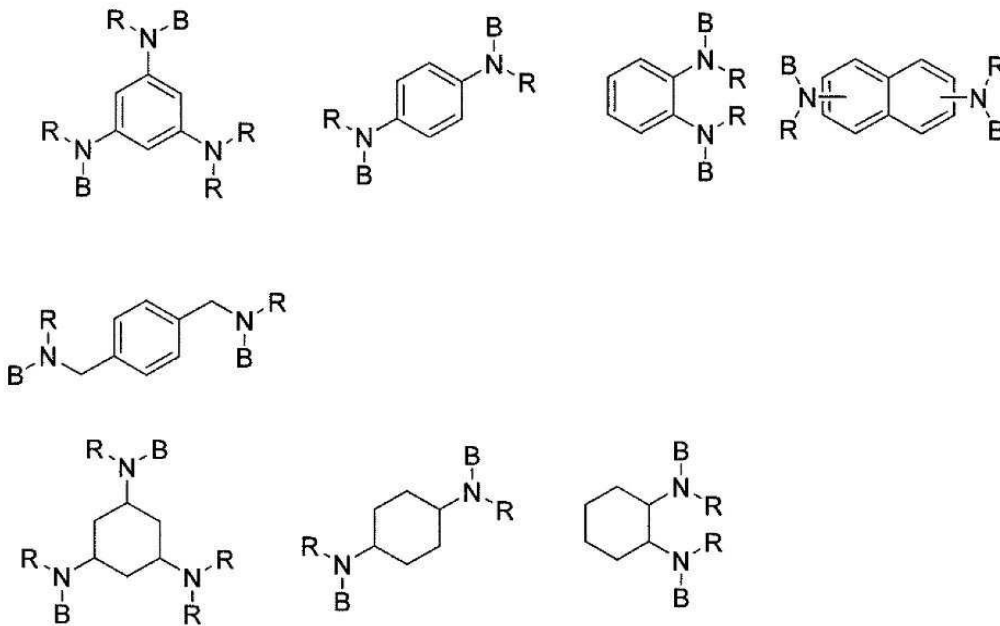
청구항 5

제2항에 있어서, 화학식 1-4에서, D는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐 및 테트라하이드로푸란일로부터 선택되고; 각각의 -N<O>X-기는 피페리딘일 및 피페라진일로부터 선택되며; R²³은 단일 결합이고; e는 2 및 3으로부터 선택된 정수이며; 바람직하게는 하기로부터 선택된, 멀티비닐아미노실란



청구항 6

제2항에 있어서, 화학식 1-5에서, E는 사이클로헥실 및 페닐로부터 선택되고; R'은 단일 결합이며; R은 B, C₁-C₄ 알킬 및 페닐로부터 선택되고; f는 2 및 3으로부터 선택된 정수이며; 바람직하게는 하기로부터 선택되,



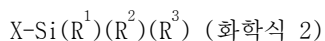
각각의 R은 B, C₁-C₄ 알킬 및 페닐로부터 독립적으로 선택된, 멀티비닐아미노실란.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 나타난 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 메틸리튬, 에틸리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-옥틸리튬, 아이소프로필리튬, 페닐리튬, 사이클로헥실리튬, 2-부틸리튬, 4-페닐부틸리튬, t-부틸 다이메틸실릴옥시프로필리튬, 다이알킬아미노프로필-리튬, N-몰폴리노프로필리튬, 나트륨 바이페닐라이드, 나트륨 나프탈레나이드 및 칼륨 나프탈레나이드로부터 바람직하게 선택된 유기-알칼리 금속 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있는 개시제 화합물.

청구항 8

제1항에 나타난 바와 같은 화학식 1의 비닐아미노실란의 제조 방법으로서, 상기 방법은 염기의 존재 하에서 아민을 하기 화학식 2의 실란과 반응시키는 단계를 포함하는, 화학식 1의 비닐아미노실란의 제조 방법:



식 중,

X는 Cl, Br, I, 트라이플루오로메탄설포네이트(OTf) 및 토실레이트(OTos)로부터 선택되고;

R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 비닐, 부타다이엔일, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 헥실, 옥틸, 벤질 및 페닐로부터 선택되며, 단, R¹, R² 및 R³ 중 적어도 하나는 비닐 및 부타다이엔일로부터 선택되며; 그리고

상기 아민은 1차 아미노기 및 2차 아미노기로부터 독립적으로 선택된 적어도 2개의 기를 갖는 화합물이다.

청구항 9

탄성중합체에서 분지를 도입하기 위한 분지화제로서 제1항 내지 제6항 중 어느 하나에 나타난 바와 같은 화학식 1의 비닐아미노실란의 용도.

청구항 10

분지된 탄성중합체의 제조 방법으로서, 상기 방법은:

개시제 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔 및 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 나타난 바와 같은 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 중합하는 단계, 또는

제7항에 나타난 바와 같은 개시제 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔을 중합하는 단계

또는

적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔을 음이온 중합함으로써 얻을 수 있는 리빙 중합체(living polymer)를 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 나타낸 바와 같은 화학식 1의 멀티비닐아미노실란과 반응시키는 단계를 포함하는, 분지된 탄성중합체의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 나타낸 바와 같은 공정에 의해 얻을 수 있는 분지된 탄성중합체.

청구항 12

제11항에 나타낸 바와 같은 분지된 탄성중합체 및 (i) 상기 중합체를 제조하기 위해 사용되는 중합 공정의 결과에 첨가되거나 또는 중합 공정의 결과로서 형성되는 성분, (ii) 상기 중합 공정으로부터의 용매 제거 후에 남아 있는 성분, 및 (iii) 상기 중합체 제조 공정의 완료 후에 상기 중합체에 첨가된 성분으로부터 선택된 하나 이상의 추가적인 성분을 포함하는 비-가황 중합체 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 1종 이상의 충전제를 포함하는, 비-가황 중합체.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 1종 이상의 가황제를 포함하는, 비-가황 중합체 조성물.

청구항 15

제14항에 나타낸 바와 같은 비-가황 중합체 조성물을 가황처리함으로써 얻어지는 가황 중합체 조성물.

청구항 16

제14항에 나타낸 바와 같은 비-가황 중합체 조성물을 가황처리하는 단계를 포함하는, 가황 중합체 조성물의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 나타낸 바와 같은 가황 중합체 조성물로부터 형성된 적어도 하나의 성분을 포함하는 물품으로서, 물품은 타이어, 타이어 접지면, 타이어 사이드월(tire side wall), 타이어 카카스(tire carcass), 벨트, 개스킷, 씰(seal), 호스, 진동 댐퍼, 신발 성분, 골프공 및 호스인, 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 선택적으로 방향족 비닐 단량체와 함께 컨쥬게이팅된 다이엔 단량체의 중합에서 분지화제(branching agent)로서 유용하고, 따라서 중합체, 구체적으로는 타이어와 같은 고무 물품에서 유리하게 사용될 수 있는 탄성중합체를 생산하는 신규한 멀티비닐아미노실란에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 오일 가격의 증가 및 자동차의 이산화탄소 배출 감소를 요구하는 국가적 법률 제정은 타이어 및 고무 생산자가 "연료 효율적이고" 따라서 연료를 절약하는 타이어를 생산하도록 강제한다. 연료-효율적 타이어를 얻기 위한 일 접근은 히스테리시스 손실(hysteresis loss)이 감소된 타이어 제형의 생산에 있다. 가교된 탄성중합체 조성물의 히스테리시스 손실은 60°C에서 그의 tan δ 값에 관한 것이다(문헌[ISO 4664-1:2005; Rubber, Vulcanized or thermoplastic; Determination of dynamic properties - part 1: General guidance] 참조). 일반적으로, 60°C에서 상대적으로 낮은 tan δ 값을 갖는 가황 탄성중합체 조성물은 더 낮은 히스테리시스 손실을 갖기 때문에 바람직하다. 최종 타이어 제품에서, 이는 더 낮은 구름 저항 및 더 양호한 열 소비율을 의미한다. 대조적으로, 0°C에서 더 낮은 tan δ 값을 갖는 타이어 제품의 약화된 웨트 그립(wet grip)에 대응한다. 따라서, 일반적으로 더

낮은 구름 저항 타이어가 악화된 웨트 그립 특성의 대가로 제조될 수 있다는 것으로 받아들여진다. 예를 들어, 랜덤 솔루션 스타이렌-부타다이엔 고무(랜덤 SSBP)에서, 폴리스타이렌 단위 농도가 총 폴리부타다이엔 단위 농도에 대해 감소된다면, SSBP 유리 전이 온도는 감소되고, 그 결과, 타이어의 개선된 구름 저항 및 악화된 웨트 그립 성능에 일반적으로 대응하여 60°C에서의 $\tan \delta$ 와 0°C에서의 $\tan \delta$ 는 둘 다 감소된다. 따라서, 고무 가황물 성능을 정확하게 평가할 때, 60°C에서의 $\tan \delta$ 와 0°C에서의 $\tan \delta$ 는 둘 다 타이어 열 축적과 함께 모니터링되어야 한다.

[0003] WO 2012/091753은 실란-작용기 중합체 및 그로부터 제조된 고무 가황물에 관한 것이다. 저자는 음이온성 중합의 개시에서 사용하기 위한 특정 알케닐아미노실란의 용도를 기재한다.

[0004] 미국 특허 제8,299,167 B2호는 알칼리 금속 촉매의 존재 하에 컨쥬게이팅된 다이엔 단량체 및 비닐아미노실란을 중합함으로써 얻어진 컨쥬게이팅된 다이엔 중합체에 관한 것이다.

[0005] WO 2011/028523은 폴리아디엔을 제조하는 공정에 관한 것이며, 상기 공정은 비닐실란, 알릴실란, 또는 알릴비닐실란의 존재 하에 탄탄축계 촉매계와 함께 컨쥬게이팅된 다이엔 단량체의 중합을 포함한다.

[0006] 미국 특허 제3,485,857호는 규소 작용기, 탄소 작용기 또는 둘 다를 갖는 유기규소 화합물의 제조에서 중간체로서 유용한 규소-질소 결합과 금속-탄소 결합을 둘 다 갖는 화합물의 부류에 관한 것이다. 이는 sym.-다이비닐테트라메틸-N-메틸다이실라잔을 생성하기 위한 메틸아민과 비닐다이메틸클로로실란의 반응 및 n-부틸리튬의 존재 하에서 반응 생성물과 스타이렌의 공중합을 기재한다.

[0007] 본 발명은 양호한 가공 특성(CML-ML) 및 상대적으로 낮은 무니 점성도(Mooney viscosity)와 균형되게 열축적(HBU), 리바운드(rebound) 60, 웨트 그립 및 아이스 그립(ice grip)의 체류 시 구름 저항(동일한 마이크로구조에서, $\tan \delta$ 에 의해 반영된 Tg)에 대한 개선된 성능을 나타내는 경화된 탄성중합체(고무) 조성물의 제공을 목적으로 한다. 장기간의 저장 시 중합체 무니 점성도는 증가를 나타내지 않는다. 전반적으로, 본 발명은 연료 절약 및 가공 특성의 균형을 개선시키는 것을 목적으로 한다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 특히 상기 목적이 분지화제로서 신규한 중합 가능한 멀티비닐아미노실란을 사용함으로써, 특히 하나 이상의 컨쥬게이팅된 다이엔, 예컨대 1,3-부타다이엔("부타다이엔") 및 아이소프렌 및 선택적으로 1종 이상의 방향족 비닐 화합물, 예컨대 스타이렌의 중합에서 이러한 화합물을 사용함으로써 해결될 수 있다는 발견에 기반한다.

[0009] 따라서, 제1 양상에서, 본 발명은 하기 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 제공한다:



[0011] 식 중,

[0012] A는 적어도 2개의 아미노기를 갖는 유기기이고;

[0013] 각각의 B는 -Si(R¹)(R²)(R³) 기로부터 독립적으로 선택되며, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 비닐, 부타다이엔일, 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 헥실, 옥틸, 페닐 및 벤질로부터 선택되며, 단, R¹, R² 및 R³ 중 적어도 하나는 비닐 및 부타다이엔일로부터 선택되고, 각각의 B기는 A기의 아미노기의 치환체이며;

[0014] A기의 아미노기 중 적어도 2개는 적어도 하나의 B기로 각각 치환되고;

[0015] n은 적어도 2의 정수, 바람직하게는 2 내지 6으로부터 선택된 정수이며; 그리고

[0016] A기의 모든 아미노기는 3차 아미노기이다.

[0017] 제1 양상에 대한 대안에서, 본 발명은 컨쥬게이팅된 다이엔의 중합에서 개시제로서 사용하는 데 적합한 개시제 화합물을 제공하되, 상기 개시제 화합물은 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 유기-알칼리 금속 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

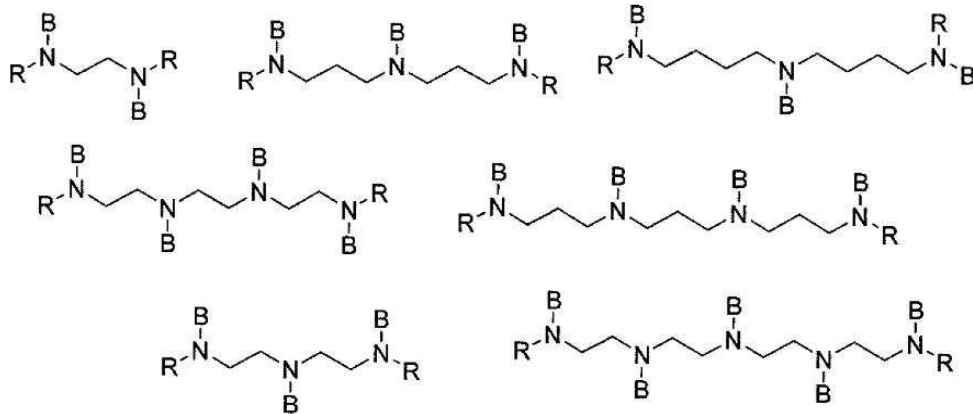
[0018] 제2 양상에서, 본 발명은 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 제조하는 공정을 제공하며, 상기 공정은 염기의 존재 하에서 아민을 하기 화학식 2의 실란과 반응시키는 단계를 포함한다:

- [0019] $X-Si(R^1)(R^2)(R^3)$ (화학식 2)
- [0020] 식 중,
- [0021] X는 Cl, Br, I, 트라이플루오로메탄설포네이트(OTf) 및 토실레이트(OTos)로부터 선택되고;
- [0022] R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 비닐, 부타다이엔일, 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 헥실, 옥틸, 벤질 및 페닐로부터 선택되며, 단, R^1 , R^2 및 R^3 중 적어도 하나는 비닐 및 부타다이엔일로부터 선택되며; 그리고
- [0023] 상기 아민은 1차 아미노기 및 2차 아미노기로부터 독립적으로 선택된 적어도 2개의 기를 갖는 화합물이다.
- [0024] 제3 양상에서, 본 발명은 탄성중합체에서 분지를 도입하기 위한 분지화제로서 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 용도를 제공한다.
- [0025] 제4 양상에서, 본 발명은 분지된 탄성중합체를 제조하는 공정을 제공하며, 상기 공정은 (i) 개시제 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔 및 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 중합하는 단계, 또는 (ii) 화학식 1의 멀티비닐아미노실란과 유기-알칼리 금속 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있는 개시제 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔을 중합하는 단계를 포함한다.
- [0026] 제5 양상에서, 본 발명은 분지된 탄성중합체를 제공하는 다른 공정을 제공하며, 상기 공정은 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔을 음이온 중합함으로써 얻을 수 있는 리빙중합체(living polymer)를 화학식 1의 멀티비닐아미노실란과 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0027] 제6 양상에서, 본 발명은 본 발명의 제4 또는 제5 양상에 따른 공정에 의해 얻을 수 있는 분지된 탄성중합체를 제공한다.
- [0028] 제7 양상에서, 본 발명은 본 발명의 제6 양상에 따른 분지된 탄성중합체 및 (i) 상기 중합체를 제조하기 위해 사용된 중합 공정의 결과에 첨가되거나 또는 중합 공정의 결과로서 형성된 성분, (ii) 중합 공정으로부터 용매 제거 후에 남아있는 성분, 및 (iii) 중합체 제조 공정의 완료 후에 중합체에 첨가되고, 그에 따라 기계적 혼합기(이것으로 제한되지 않음)의 적용에 의해 "무 용매(solvent-free)" 중합체에 첨가된 성분을 포함하는 성분으로부터 선택된, 1종 이상의 추가적인 성분을 포함하는 비가황(비경화) 중합체를 제공한다.
- [0029] 제8 양상에서, 본 발명은 1종 이상의 가황(경화)제를 포함하는 본 발명의 제7 양상에 따른 비경화 중합체 조성물을 가황(경화) 처리함으로써 얻어지는 가황(경화된) 중합체 조성물을 제공한다.
- [0030] 제9 양상에서, 본 발명은 가황 중합체 조성물을 제조하기 위한 공정을 제공하며, 상기 공정은 1종 이상의 가황제를 포함하는 본 발명의 제7 양상에 따른 비가황 중합체 조성물을 가황 처리하는 단계를 포함한다.
- [0031] 제10 양상에서, 본 발명은 본 발명의 제8 양상에 따른 가황 중합체 조성물로부터 형성된 적어도 하나의 성분을 포함하는 물품을 제공한다.
- [0032] 화학식 1의 멀티비닐아미노실란은 공통적으로 동시에 2개 이상의 중합체 사슬을 가역적으로 분지화하고, 기능화하는 능력을 가지며, "기능화"는 이렇게 기능화된 중합체가 중합체 조성물 중의 다른 성분과, 특히 충전제와 반응할 수 있다는 것을 의미한다. 가교 능력, 즉, 결합 기능 정도에 따라서, 화학식 1의 1개 분자는 몇 개, 바람직하게는 6개까지의 작용기를 중합체 사슬 내로 도입하고, 따라서 목적으로 하는 정도의 기능화에 필요한 분지화제의 총량을 감소시키고, 관련된 비용 이점을 가질 수 있다.
- [0033] 본 발명의 제6 양상에 따른 탄성중합체는 도 1에 나타낸 바와 같이 장기간 저장 동안 상당한 점성도를 나타내지 않는다는 것이 발견되었다. 본 발명의 제7 양상에 따른 비-가황 중합체 조성물은, 특히 충전제로서 실리카를 함유할 때, 비교적 낮은 화합물 무니(CML1+4) 점성도를 나타낸다는 것이 발견되었다. 게다가, 본 발명의 제8 양상에 따른 가황 중합체 조성물은 감소된 구름 저항 및 개선된 아이스 그립에 대응하는 감소된 열축적 및 개선된 $\tan \delta$ 값을 나타내는 것이 발견되었다.
- [0034] 전반적으로, 본 발명은 가황 및 타이어 형성 후에, 중합체 조성물의 가공 특성과 중합체 조성물의 연료 절약 특성의 개선된 균형을 얻는 목적을 달성한다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 실시예 M12의 멀티비닐아미노실란에 의해 개질된(분지된) 본 발명의 탄성중합체 Y의 무니 점성도 MU의

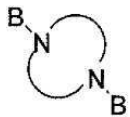
[0049] 화학식 1-1의 구체적 실시형태는 하기를 포함한다:



[0050]

[0051] 식 중, 각각의 R은 B, C₁-C₆ 알킬 및 벤질로부터 독립적으로 선택된다.

[0052] 실시형태 2:

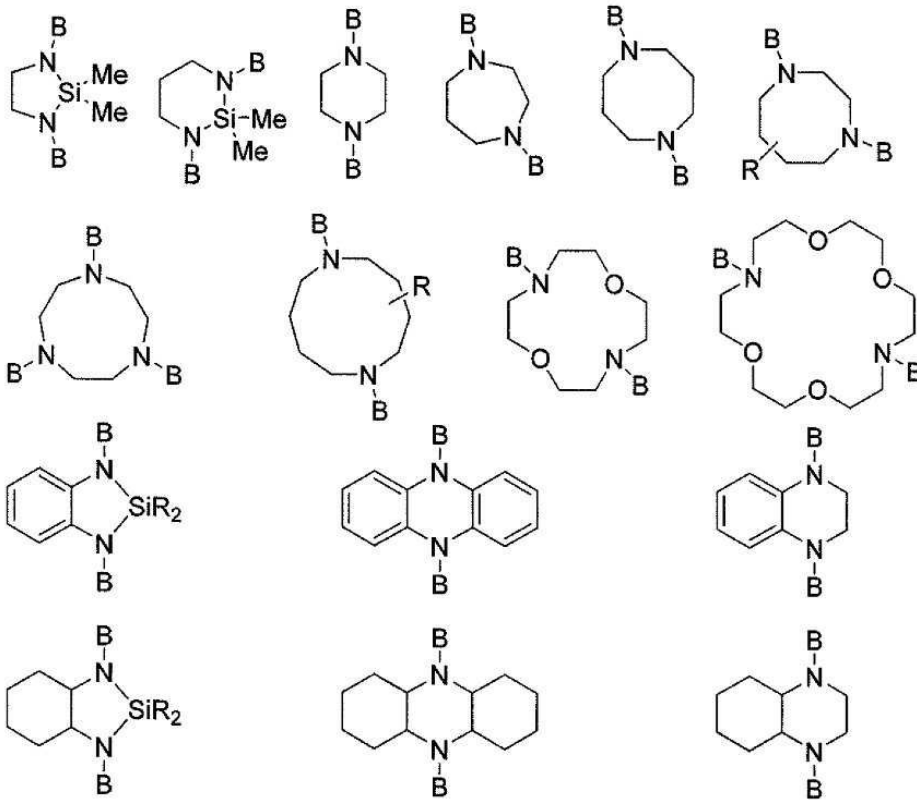


(화학식 1-2)

[0053]

[0054] -N<N-기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 고리의 임의의 탄소 원자 상에서 C₁-C₆ 알킬기로 치환될 수 있는 5- 내지 18-원 복소환식기이되, 화학식 1-2에 분명하게 나타내는 2개의 N 원자 이외의 헤테로방향족기는 -N=¹⁶ (여기서, R¹⁶은 B기, C₁-C₆ 알킬, 페닐 및 벤질로부터 선택됨), -O-, -S- 및 >SiR¹⁷R¹⁸로부터 선택되고, 각각의 R¹⁷ 및 R¹⁸은 C₁-C₆ 알킬, 페닐 및 벤질로부터 독립적으로 선택된다. 바람직한 -N<N-기는 피페라진일이다.

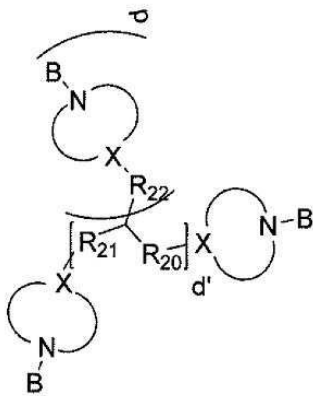
[0055] 화학식 1-2의 구체적 실시형태는 하기를 포함한다:



[0056]

[0057] 식 중, R은 C₁-C₆ 알킬기이다.

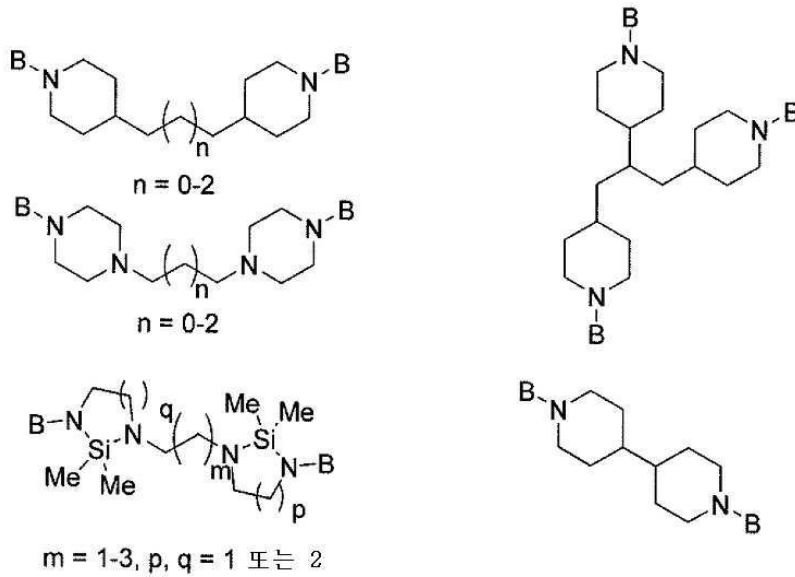
[0058] 실시형태 3:



[0059]

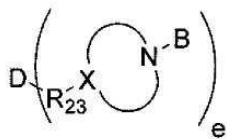
[0060] 식 중, 각각의 R²⁰, R²¹ 및 R²²는 단일 결합 및 2가 C₁-C₁₀ 알킬기로부터 독립적으로 선택되고, d는 0, 1 및 2로부터 선택된 정수이며, d'는 0 및 1로부터 선택된 정수이며, d'가 0일 때, d는 0이고, 각각의 -N<X-기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 고리의 임의의 탄소 원자 상에서 C₁-C₆ 알킬기로 치환될 수 있는 5- 내지 10-원 복소환식 기로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 X는 -N-, -C= 및 -CH-로부터 독립적으로 선택되고, 화학식 1-3에 분명하게 나타낸 2개의 N 및 X기 이외의 헤테로원자 기는 -N=, >NR¹⁶ (여기서, R¹⁶은 C₁-C₆ 알킬, B기, 페닐 및 벤질로부터 선택됨), -O-, -S- 및 >SiR¹⁷R¹⁸로부터 선택되며, 각각의 R¹⁷ 및 R¹⁸은 C₁-C₆ 알킬, 페닐 및 벤질로부터 독립적으로 선택된다. 바람직한 -N<X-기는 피페리딘일 및 피페라진일을 포함한다.

[0061] 화학식 1-3의 구체적 실시형태는 하기를 포함한다:



[0062]

[0063] 실시형태 4:



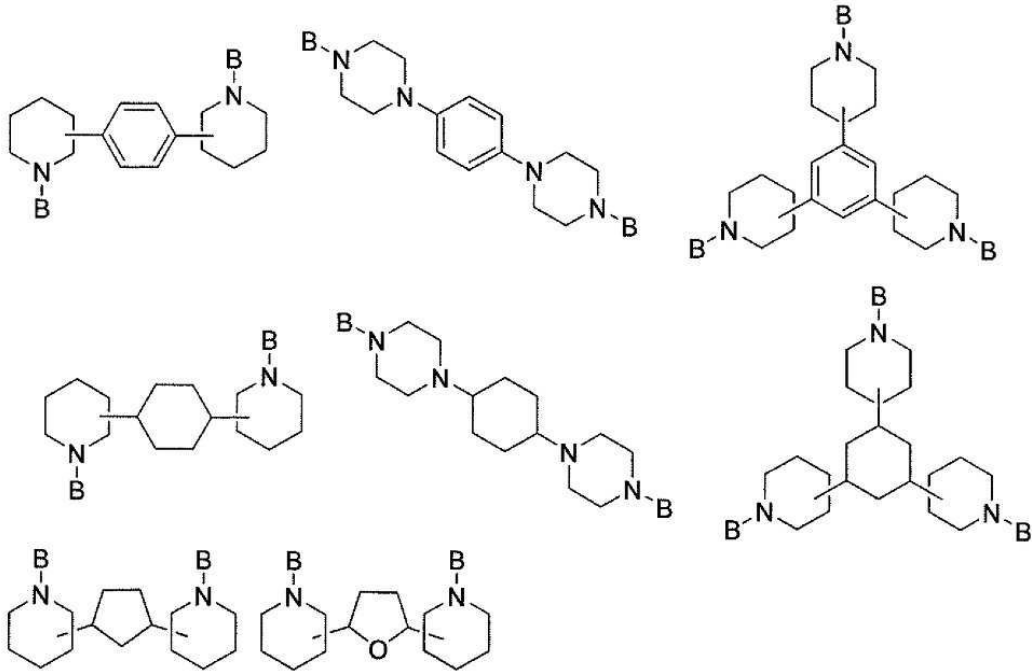
(화학식 1-4)

[0064]

[0065] 식 중, D는 포화 또는 불포화될 수 있고, 고리의 임의의 탄소 원자 상에서 C₁-C₆ 알킬기로 치환될 수 있는, 5- 내지 10-원의 탄소환식 또는 복소환식기이되, 헤테로원자 기는 -N=, >NR¹⁶(여기서, R¹⁶은 C₁-C₆ 알킬, B기, 페닐 및 벤질로부터 선택됨), -O-, -S- 및 >SiR¹⁷R¹⁸로부터 선택되며, 각각의 R¹⁷ 및 R¹⁸은 C₁-C₆ 알킬 및 페닐로부터 독립적으로 선택되고, 각각의 -N<X-기는 포화 또는 불포화될 수 있고, 고리의 임의의 탄소 원자 상에서 C₁-C₆ 알킬기로 치환될 수 있는 5- 내지 10-원 복소환식기로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 X는 -N-, -C= 및 -CH-로부터 독립적으로 선택되고, R²³은 단일 결합 및 2가 C₁-C₁₀ 알킬기로부터 선택되며, e는 2, 3 및 4로부터 선택된 정수이다. 바람직한 D기는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐 및 테트라하이드로퓨란일을 포함한다. 바람직한 -N<X-기는 피페리딘일 및 피페라진일을 포함한다.

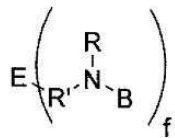
[0066] 바람직하게는 화학식 1-4에서, D는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 페닐 및 테트라하이드로퓨란일로부터 선택되고; 각각의 -N<X-기는 피페리딘일 및 피페라진일로부터 선택되며; R²³은 단일 결합이고; e는 2 및 3로부터 선택된 정수이다.

[0067] 화학식 1-4의 구체적 실시형태는 하기를 포함한다:



[0068]

[0069] 실시형태 5:



(화학식 1-5)

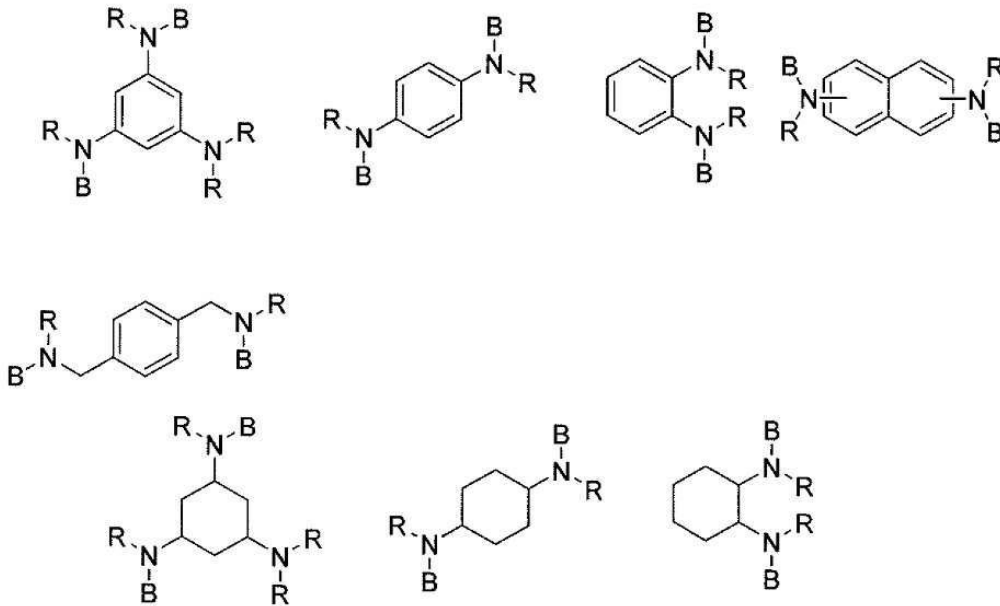
[0070]

[0071] 식 중, E는 6- 내지 10-원 사이클로지방족 또는 방향족기이고, 각각의 R'은 단일 결합 및 C₁-C₂ 알킬로부터 독립적으로 선택되며, 각각의 R은 B, C₁-C₄ 알킬 및 벤질로부터 독립적으로 선택되고, f는 2 및 3으로부터 선택된 정수이다.

[0072]

바람직하게는 화학식 1-5에서, E는 사이클로헥실 및 페닐로부터 선택되고; R'은 단일 결합이며, R은 B, C₁-C₄ 알킬 및 벤질로부터 선택되고; f는 2 및 3으로부터 선택된 정수이다.

[0073] 화학식 1-5의 구체적 실시형태는 하기를 포함한다:



[0074] 식 중, 각각의 R은 B, C₁-C₄ 알킬 및 벤질로부터 독립적으로 선택된다.

[0075] 화학식 1의 화합물로부터 얻을 수 있는 개시제 화합물

[0076] 본 발명의 제1 양상의 부분을 구성하는 개시제 화합물은 상기 나타난 바와 같은 화학식 1의 멀티비닐아미노실란 (이들의 모든 실시형태를 포함)을 유기-알칼리 금속 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0077] 적합한, 예시적인 유기-알칼리 금속 화합물은 메틸리튬, 에틸리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-옥틸리튬, 아이소프로필리튬, 페닐리튬, 사이클로헥실리튬, 2-부틸리튬, 4-페닐부틸리튬, t-부틸다이메틸실릴옥시프로필리튬, 다이알킬아미노프로필-리튬, N-몰폴리노프로필리튬, 나트륨 바이페닐라이드, 나트륨 나프탈레나이드 및 칼륨 나프탈레나이드를 포함한다. 더 바람직하게는, 개시제 화합물은 모노리튬 알킬, 알킬아릴 또는 아릴 화합물이다.

[0078] 화학식 1의 멀티비닐아미노실란로부터 얻을 수 있는 개시제 화합물은 비활성 용매 중에서 그리고 랜더마이저 화합물의 존재 하에서 제조될 수 있고, 적합한 용매는 이하에 나타내는 것과 같은 용액 중합에서 사용될 수 있는 것과 동일하다.

[0079] 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 제조

[0080] 일반적으로, 본 발명의 제2 양상에 따르면, 본 발명의 제1 양상의 화학식 1의 멀티비닐아미노실란은, 염기의 존재 하에서, 1차 아미노기 및 2차 아미노기로부터 독립적으로 선택된 적어도 2개의 기를 갖는 아민을 본 명세서에 나타난 바와 같은 화학식 2의 실란과 반응시킴으로써 제조된다.

[0081] 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 제조하기 위한 화학식 2의 유용한 실란은 클로로다이(C₁-C₄ 알킬)비닐실란, 특히 클로로다이메틸비닐실란, 클로로다이에틸-비닐-실란 및 클로로다이페닐비닐실란, 바람직하게는 클로로다이메틸비닐실란을 포함한다.

[0082] 적어도 2개의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 아민은 대응하는 3차 아미노기 대신에 아직 적어도 2개의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 화학식 1의 A기에 구조적으로 대응한다.

[0083] 따라서, 실시형태 1에서, 화학식 1-1의 화합물을 제조하기 위해 사용되는 아민은 페닐렌 다이아민, C₂-C₄ 모노알킬렌 다이아민, C₂-C₄ 다이알킬렌 트리아민 및 C₂-C₄ 트리아알킬렌 테트라아민으로부터, 바람직하게는 모노에틸렌 다이아민, 다이에틸렌 트리아민, 다이프로필렌 트리아민, 트라이에틸렌 테트라아민 및 테트라에틸렌 펜타민으로부터 선택될 수 있다.

[0084] 실시형태 2에서, 화학식 1-2의 화합물을 제조하기 위해 사용된 아민은 피페라진 및 1,7-다이옥사-4,10-다이아자 사이클로데칸으로부터 선택될 수 있다.

- [0086] 실시형태 3에서, 화학식 1-3의 화합물을 제조하기 위해 사용된 아민은 트라이에틸렌 테트라민, 4,4'-트라이메틸렌다이피페리딘, 4,4'-에틸렌다이피페리딘 및 1-(3-피페라진-1-일프로필)피페라진으로부터 선택될 수 있다.
- [0087] 실시형태 4에서, 화학식 1-4의 화합물을 제조하기 위해 사용된 아민은 (예를 들어, 1,4-다이브로모벤젠 및 피페라진으로부터 제조된) 1,4-다이(피페라진-1-일)벤젠일 수 있다. 화학식 1-4의 화합물을 제조하기 위해 사용되는 포화 아민은 대응하는 방향족 아민의 전이금속 촉매된 수소화에 의해 제조될 수 있다.
- [0088] 실시형태 5에서, 화학식 1-5의 화합물을 제조하기 위해 사용된 아민은 1,2-사이클로헥산다이아민, *o*- 또는 *p*-페닐렌다이아민, 1,3,5-트리아미노벤젠, 1,5-다이아미노나프탈렌 및 1,8-다이아미노나프탈렌으로부터 선택될 수 있다.
- [0089] 일반적으로, 화학식 2의 아민 및 실란은, 예를 들어 (아민 수에 따라서) 화학식 2의 아민 대 실란의 몰비를 0.5 내지 0.1 범위로 사용함으로써, 아민에 적어도 2개의 B기를 부착하기 위한 비율로 반응될 것이다. 1차 및 2차 아미노기의 각각의 mol에 대해, 화학식 2의 실란 1 내지 3몰이 사용된다.
- [0090] 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 제조는 또한 아민과 화학식 2의 실란 이외의 실란 사이의 (부분적) 반응을 수반할 수 있다. 이러한 경우에, 아민, 화학식 2의 실란과 다른 실란 사이의 반응은 순차적으로, 예를 들어 처음에 아민을 화학식 2의 실란과 반응시키고, 두 번째로 다른 실란과 반응시키거나, 또는 그 반대로 반응시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0091] 염기는 바람직하게는 3차 지방족 또는 방향족 아민, 예컨대 트라이에틸아민, 피리미딘 및 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄(DABCO) 또는 치환된 아미딘 또는 구아니딘, 예컨대 1,8-다이아자바이사이클로운데센(DBU), 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]비-5-엔(DBN), 1,1,3,3-테트라메틸구아니딘, 바람직하게는 트라이에틸아민 및 피리미딘으로부터 선택된다. 염기는 일반적으로 1차 및 2차 아미노기의 mol 당 0.5 내지 5mol, 바람직하게는 1차 및 2차 아미노기의 mol 당 1 내지 3mol의 총량으로 사용된다. 또한 염기로서 적어도 2개의 1차 또는 2차 아미노기를 갖는 아민을 사용할 수 있으며, 또한 이어서, 이에 따라 보통 1.5 내지 5 당량까지 그의 양을 증가시키는 것이 필요할 것이다. 반응에서 생성된 모든 HX가 염기에 의해 포획(중단)될 수 있도록 몰량에 대해 실란 반응물에 비해 과량의 염기를 보장하는 것은 중요하다.
- [0092] 반응은 용매, 특히 비활성 용매 중에서, 예컨대 헵탄, *n*-헥산, 사이클로헥산, 헵탄, 벤젠 및 톨루엔을 포함하는 탄화수소 용매, 다이에틸에터, 테트라하이드로퓨란 및 *tert*-부틸메틸에터를 포함하는 에터 용매, 클로로폼, 테트라클로로메탄 및 다이클로로메탄을 포함하는 염소화된 용매, 에틸 아세테이트 및 메틸 아세테이트와 같은 에스터 용매, 또는 아세톤, 다이메틸폼아마이드 및 아세토나이트릴과 같은 다른 이극성 용매 중에서 수행될 수 있다. 바람직한 용매는 다이클로로메탄, 클로로폼, 다이에틸에터, 에틸 아세테이트, 톨루엔 및 사이클로헥산이다. 용매 중의 반응물의 총 농도는 보통 0.1 내지 2M의 범위이다.
- [0093] 화학식 2의 아민과 실란 사이의 반응은 당업자에 대해 명확한 조건 하에서, 예를 들어 아민과 할로실란을 반응시키기 위해 사용되는 반응으로부터 수행될 수 있다.
- [0094] 반응은 -30°C 내지 반응 혼합물의 환류 온도, 바람직하게는 0°C 내지 25°C의 온도에서 적합하게 수행될 수 있다.
- [0095] 보통, 반응은 화학식 2의 실란을 용액 중에 또는 있는 그대로 아민 및 염기 용액에 적가함으로써 수행된다. 반응 혼합물은 교반되고, 충분한 시간 동안, 일반적으로 몇 시간, 바람직하게는 적어도 1시간 동안, 보통 0°C 내지 환류 온도에서 반응된다. 반응의 종료 또는 완료 후에, 반응 과정에서 형성된 임의의 불용성 염은 여과될 수 있고, 용매는 감압 하에 증류에 의해 제거될 수 있고, 예컨대 진공 증류 또는 재결정화를 통한 정제는 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 제공한다.
- [0096] 분지화제로서의 용도 - 중합
- [0097] 본 발명의 제3 양상에 따르면, 본 발명의 화학식 1의 멀티비닐아미노실란은 탄성중합체에서 가역적 분지화를 도입하기 위해 분지화제로서 적합하게 사용된다. 이 목적을 위해, 멀티비닐아미노실란은 (있는 그대로 또는 개시제 화합물을 생성하기 위해 유기-알칼리 금속 화합물과의 반응 후에) 탄성중합체를 제조하기 위해 수행되는 중합 반응(본 발명의 제4 양상)에서 이미 사용될 수 있거나, 또는 리빙 탄성중합체(본 발명의 제5 양상)에 첨가되고, 이와 반응될 수 있다. 본 발명의 제4 양상의 공정은 구체적으로는 (i) 개시제 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 컨주게이팅된 다이엔 및 화학식 1의 멀티비닐아미노실란 및 선택적으로 1종 이상의 방향족 비닐 단량체를 중합시키는 단계, 또는 (ii) 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 유기-알칼리 금속 화합물과 반응시킴으로써

얻을 수 있는 개시제 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔 및 선택적으로 1종 이상의 방향족 비닐 단량체를 중합시키는 단계를 포함한다.

- [0098] 탄성중합체는 일반적으로 음이온성, 라디칼 또는 전이금속-촉매된 중합을 통해 제조될 수 있지만, 바람직하게는 음이온성 중합에 의해 제조된다. 화학식 1의 2 이상의 비닐아미노실란 화합물은 조합하여 사용될 수 있다. 중합은 용매 중에서 수행될 수 있고, 사슬 말단-개질제, 결합제(개질 결합제를 포함), 랜더마이저 화합물 및 중합 촉진제 화합물 중 하나 이상에 의해 수행될 수 있다.
- [0099] 다음의 구체적 개시내용에 추가로, (개시제의 반응성을 증가/변화시키기 위해, 방향족 비닐 단량체를 무작위로 배열시키기 위해 그리고/또는 중합체에 도입된 1,2-폴리부타다이엔 또는 1,2-폴리아이소프렌 또는 3,4-폴리아이소프렌 단위의 농도를 변화시키기 위한) 중합 개시제 화합물, 극성 배위 화합물 및 촉진제를 포함하는 중합 기법에 대한 일반적으로 적용 가능한 방향; 각각의 화합물의 양; 단량체(들); 및 적합한 공정 조건은 본 명세서에 완전히 포함된 WO 2009/148932에 기재되어 있다.
- [0100] 컨쥬게이팅된 다이엔(컨쥬게이팅된 다이엔 단량체)
- [0101] 본 발명에서 유용한 예시적인 컨쥬게이팅된 다이엔 단량체는 1,3-부타다이엔, 2-(C₁-C₅ 알킬)-1,3-부타다이엔, 예컨대 아이소프렌(2-메틸-1,3-부타다이엔), 2,3-다이메틸-1,3-부타다이엔, 1,3-펜타다이엔, 2,4-헥사다이엔, 1,3-헥사다이엔, 1,3-헵타다이엔, 1,3-옥타다이엔, 2-메틸-2,4-펜타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 2,4-헥사다이엔 및 1,3-사이클로옥타다이엔을 포함한다. 2 이상의 컨쥬게이팅된 다이엔의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직한 컨쥬게이팅된 다이엔은 1,3-부타다이엔 및 아이소프렌을 포함한다. 일 실시형태에서, 컨쥬게이팅된 다이엔은 1,3-부타다이엔이다.
- [0102] 방향족 비닐 단량체
- [0103] 선택적 방향족 비닐 단량체는 모노비닐방향족 화합물, 즉, 방향족기에 부착된 단지 하나의 비닐기를 갖는 화합물, 및 방향족기에 부착된 2개 이상의 비닐기를 갖는 2- 또는 더 고등의 비닐방향족 화합물을 포함한다. 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔과 함께 선택적으로 사용되는 예시적인 방향족 비닐 단량체는 스타이렌, C₁₋₄ 알킬-치환된 스타이렌, 예컨대 2-메틸스타이렌, 3-메틸스타이렌, 4-메틸스타이렌, 2,4-다이메틸스타이렌, 2,4,6-트라이메틸스타이렌, α-메틸스타이렌, 2,4-다이아이소프로필-스타이렌 및 4-tert-뷰틸스타이렌, 스틸벤, 비닐 벤질 다이메틸아민, (4-비닐벤질)다이메틸 아미노에틸 에터, N,N-다이메틸아미노에틸 스타이렌, tert-뷰톡시스타이렌, 비닐피리미딘 및 다이비닐방향족 화합물, 예컨대 1,2-다이비닐벤젠, 1,3-다이비닐벤젠 및 1,4-다이비닐벤젠을 포함한다. 2종 이상의 방향족 비닐 단량체가 조합하여 사용될 수 있다. 바람직한 방향족 비닐 단량체는 모노비닐방향족 화합물, 더 바람직하게는 스타이렌이다.
- [0104] 모노비닐방향족 화합물(들)(특히 스타이렌을 포함)은 용도에 따라서 중합 반응에서 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 70중량%, 특히 40 내지 70중량%, 또는 15 내지 40중량%, 또는 1 내지 15중량%까지의 총량으로 사용될 수 있다. 2- 또는 더 고등의 비닐방향족 화합물, 예컨대 1,2-다이비닐벤젠, 1,3-다이비닐벤젠 및 1,4-다이비닐벤젠을 포함하는 다이비닐벤젠은 (중합체를 제조하기 위해 사용되는 단량체의 총 몰량을 기준으로) 1중량% 이하의 총량으로 사용될 수 있다. 일 바람직한 실시형태에서, 1,2-다이비닐벤젠은 스타이렌 및 부타다이엔 또는 아이소프렌과 조합하여 사용된다.
- [0105] 다른 단량체
- [0106] 본 발명의 탄성중합체를 제조하는 데 사용될 수 있는 화학식 1의 멀티비닐아미노실란 이외의 공단량체, 즉, 컨쥬게이팅된 다이엔 단량체와 선택적 방향족 비닐 단량체는 아크릴 단량체, 예컨대 아크릴로나이트릴, 아크릴레이트, 예를 들어, 아크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트 및 뷰틸 아크릴레이트, 및 메타크릴레이트, 예를 들어, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트 및 뷰틸 메타크릴레이트를 포함한다. 이러한 다른 공단량체는 보통 중합 반응에서 사용되는 단량체의 총 중량을 기준으로 5중량% 이하의 비율로 사용된다. 추가적으로, 비닐아미노다이실록산 또는 부타다이엔일아미노다이실록산 단량체, 예컨대 4-[3-(tert-뷰틸)-1,3,3-트라이메틸-1-비닐다이실록산일]몰폴린, 3-(tert-뷰틸)-N,N-다이에틸-1,3,3-트라이메틸-1-비닐-다이실록산-1-아민 및 3-(tert-뷰틸)-N,N-다이뷰틸-1,3,3-트라이메틸-1-비닐다이실록산-1-아민이 사용될 수 있다.
- [0107] 개시제 화합물
- [0108] 개시제 화합물은 본 발명의 중합 공정에서 사용되며, 2 이상의 개시제 화합물은 조합하여 사용될 수 있다. 개시

제 화합물은 1차 또는 다가(2가, 3가 등) 개시제 화합물일 수 있다. 적합한 개시제 화합물은 알칼리 금속, 유기-알칼리 금속 화합물, 알칼리 금속과 극성 화합물 간의 복합체, 알칼리 금속을 함유하는 올리고머, 및 루이스산-염기 복합체를 포함한다. 예시적인 알칼리 금속은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘을 포함한다. 예시적인 유기-알칼리 금속 화합물은 에틸리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-옥틸리튬, 아이소프로필리튬, 페닐리튬, 사이클로헥실리튬, 2-부틸리튬, 4-페닐부틸리튬, t-부틸다이메틸실릴옥시프로필리튬, 다이알킬아미노프로필리튬, N-몰폴리노프로필리튬, 리튬다이아미노프로필아마이드, 리튬 피페리다이드, 리튬 피롤리다이드, 2리튬화된 다이페닐에틸렌 화합물, 2리튬화된 비스(1-아릴에텐일)벤젠, 멀티-리튬화된 트라이비닐 벤젠 화합물, 나트륨 바이페닐라이드, 나트륨 나프탈레나이드 및 칼륨 나프탈레나이드를 포함한다. 알칼리 금속과 극성 화합물 간의 예시적인 복합체는 리튬-테트라메틸에틸렌다이아민 복합체, 리튬-테트라하이드로퓨란 복합체, 리튬-다이트트라하이드로퓨란프로판 복합체, 및 이들의 나트륨 및 칼륨 유사체를 포함한다. 더 바람직하게는, 개시제 화합물은 모노- 또는 다이리튬 알킬, 알킬아릴 또는 아릴 화합물이다. 추가적인 유용한 개시제는 WO2014/040640에 기재된 아미노 실란 중합 개시제 및 PCT/EP2013/065399에 기재된 중합 개시제를 포함한다.

[0109] 특정 실시형태에서, 개시제 화합물은 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 상기 나타낸 바와 같은 유기-알칼리 금속 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있는 것이다. 본 실시형태에서, 개시제 화합물은 개시제 화합물과 분지화제 둘 다의 기능을 수행할 수 있다.

[0110] 개시제(들), 특히 유기리튬 개시제(들)의 총량은 단량체 및 표적 분자량 또는 중합체에 따라서 조절될 수 있다. 총량은 전형적으로 100그램의 단량체 당 0.05 내지 5mmol, 바람직하게는 0.2 내지 3mmol이다. 저분자량 중합체는 100g의 단량체 당 5 내지 20mmol의 개시제를 사용함으로써 제조될 수 있다.

[0111] 용매

[0112] 중합은 보통 용액 중합으로서 수행되되, 형성된 중합체는 반응 혼합물 중에서 또는 현탁액/슬러리 중합으로서 실질적으로 가용성이고, 형성된 중합체는 반응 매질 중에서 실질적으로 불용성이다. 더 바람직하게는, 중합체는 용액 중합에서 얻는다. 중합 용매로서, 개시제, 촉매 또는 활성 중합체 사슬을 비활성화시키지 않는 탄화수소 용매가 통상적으로 사용된다. 중합 용매는 2종 이상의 용매의 조합물일 수 있다. 예시적인 탄화수소 용매는 지방족 및 방향족 용매를 포함한다. 구체적 예는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 부텐, 프로펜, 펜텐, 헥산, 옥탄, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠 및 자일렌을 포함한다(모든 상상할 수 있는 구성적 이성질체를 포함함).

[0113] 사슬 말단-개질제

[0114] 본 발명의 중합체 내 중합체 사슬의 말단 단부와 반응시킴으로써 중합체 특성을 추가로 제어하기 위해 본 발명의 중합 반응에서 1종 이상의 사슬 말단-개질제가 사용될 수 있다. 일반적으로, 본 명세서에 전문이 각각 포함된 WO 2007/047943, WO 2009/148932, 미국 특허 제6,229,036호 및 미국 특허 제2013/0131263호에 개시된 것과 같은 실란-설파이드 오메가 사슬 말단-개질제는 이 목적을 위해 사용될 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 다른 사슬 말단-개질제는 WO2014/040640 및 PCT/EP2013/065399에 개시된 것 및 WO2014/040639에 기재된 실란 설파이드 개질제이다.

[0115] 사슬 말단-개질제는 중합 동안 간헐적으로(정기적으로 또는 비정기적 간격으로) 또는 연속적으로 첨가될 수 있지만, 바람직하게는 80% 초과 중합 전환율 및 더 바람직하게는 90% 초과 전환율로 첨가된다. 바람직하게는, 중합체 사슬 말단의 실질적인 양은 사슬 말단-개질제와의 반응 전에 종결되지 않으며; 즉, 리빙 중합체 사슬 말단이 존재하고, 개질제와 반응할 수 있다.

[0116] 결합제

[0117] 중합체 분자량 및 중합체 특성을 추가로 제어하기 위해, 결합제("연결제")는 본 발명의 공정에서 선택적 성분으로서 사용될 수 있다. 결합제는 동일한 분자량의 비결합된 본질적으로 선형 중합체 거대분자에 비해, 탄성중합체의 유리 사슬 말단 수를 감소시킴으로써 히스테리시스 손실을 감소시키고/시키거나 중합체 용액 점성도를 감소시킬 것이다. 결합제, 예컨대 사염화주석은 중합체 사슬 말단을 기능화시킬 수 있고, 탄성중합체 조성물의 성분과, 예를 들어 충전제와 또는 중합체의 불포화 부분과 반응한다. 예시적인 결합제는 미국 특허 제3,281,383호, 미국 특허 제3,244,664호 및 미국 특허 제3,692,874호(예를 들어, 테트라클로로실란); 미국 특허 제3,978,103호, 미국 특허 제4,048,206호, 제4,474,908호 및 미국 특허 제6,777,569호(차단된 머캡토실란); 미국 특허 제3,078,254호(다중-할로젠-치환된 탄화수소, 예컨대 1,3,5-트라이(브로모 메틸) 벤젠); 미국 특허 제4,616,069호(주석 화합물 및 유기 아미노 또는 아민 화합물); 및 미국 특허 제2005/0124740호에 기재되어 있다.

- [0118] 일반적으로, 사슬 말단-개질체는 결합체의 첨가 전에, 동안에 또는 후에 첨가되고, 개질 반응은 바람직하게는 결합체의 첨가 후에 수행된다.
- [0119] 사용되는 결합체의 총량은 결합 중합체의 무너 점성도에 영향을 미칠 것이고, 전형적으로 100 그램의 탄성중합체 당 0.001 내지 4.5 밀리당량, 예를 들어 100 그램의 중합체 당 0.01 내지 약 1.5 밀리당량의 범위이다.
- [0120] 랜더마이저 화합물
- [0121] 당업계에 통상적으로 공지된 바와 같은 랜더마이저 화합물(또한 극성 배위 화합물로서 알려짐)은 중합체의 컨주게이팅된 다이엔 부분의 마이크로구조(즉, 비닐 결합 함량)를 조절하기 위해, 또는 임의의 방향족 비닐 단량체의 조성 분포 및 중합체 사슬 내 비닐 결합의 조성 분포를 조절하기 위해, 단량체 혼합물 또는 중합 반응에 선택적으로 첨가될 수 있다. 2종 이상의 랜더마이저 화합물의 조합물이 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 랜더마이저 화합물은 루이스 염기 화합물에 의해 일반적으로 예시된다. 본 발명에서 사용하기 위한 적합한 루이스 염기는, 예를 들어, 에터 화합물, 예컨대 다이에틸 에터, 다이-n-부틸 에터, 에틸렌 글리콜 다이에틸 에터, 에틸렌 글리콜 다이부틸 에터, 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에터, 프로필렌 글리콜 다이메틸 에터, 프로필렌 글리콜 다이부틸 에터, (C₁-C₈ 알킬)테트라하이드로퓨릴에터(메틸테트라하이드로퓨릴에터, 에틸테트라하이드로퓨릴에터, 프로필테트라하이드로퓨릴에터, 부틸테트라하이드로퓨릴에터, 헥실테트라하이드로퓨릴에터 및 옥틸테트라하이드로퓨릴에터를 포함), 테트라하이드로푸란, 2,2-(비스테트라하이드로푸르푸릴)프로판, 비스테트라-하이드로푸르푸릴폼알, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올의 메틸 에터, 테트라하이드로-푸르푸릴 알코올의 에틸 에터, 테트라하이드로푸르푸릴 알코올의 부틸 에터, α-메톡시테트라하이드로푸란, 다이메톡시벤젠 및 다이메톡시에탄, 및 3차 아민, 예컨대 트라이에틸아민, 피리미딘, N,N,N',N'-테트라메틸 에틸렌다이아민, 다이피페리디노에탄, N,N-다이에틸에탄올아민의 메틸 에터, N,N-다이에틸에탄올아민의 에틸 에터, N,N-다이에틸에탄올아민 및 다이메틸 N,N-테트라하이드로푸르푸릴 아민이다. 바람직한 랜더마이저 화합물의 예는 본 명세서에 전문이 참고로 포함된 WO 2009/148932에서 동정된다.
- [0122] 랜더마이저 화합물은 전형적으로 0.012:1 대 10:1, 바람직하게는 0.1:1 대 8:1 및 더 바람직하게는 0.25:1 대 약 6:1의 랜더마이저 화합물 대 개시제 화합물의 몰비로 첨가된다.
- [0123] 촉진제 화합물
- [0124] 중합은 선택적으로 개시제의 반응성을 증가시키기 위해(그리고, 그에 따라 중합 속도를 증가시키기 위해), 방향족 비닐 단량체를 중합체 내로 무작위로 배열하기 위해, 또는 방향족 비닐 단량체의 단일 사슬을 제공하여, 리빙 음이온성 탄성중합 공중합체에서 방향족 비닐 단량체의 분포에 영향을 미치기 위해 촉진제를 포함할 수 있다. 촉진제의 예는 알콕시화나트륨 또는 페녹시화나트륨 및 알콕시화칼륨 또는 페녹시화 칼륨, 바람직하게는 알콕시화칼륨 또는 페녹시화칼륨, 예컨대 칼륨 아이소프로폭사이드, 칼륨 t-부톡사이드, 칼륨 t-아밀옥사이드, 칼륨 n-헵틸옥사이드, 칼륨 벤질옥사이드, 칼륨 페녹사이드; 카복실산의 칼륨염, 예컨대 아이소발레르산, 카프릴산, 라우르산, 팔미트산, 스테아르산, 올레산, 리놀렌산, 벤조산, 프탈산 및 2-에틸 헥산산; 유기 설폰산의 칼륨염, 예컨대 도데실 벤젠설폰산, 테트라데실 벤젠설폰산, 헥사데실 벤젠설폰산 및 옥타데실 벤젠설폰산; 및 유기 아인산, 예컨대 다이에틸 포스파이트, 다이아이소프로필 포스파이트, 다이페닐 포스파이트, 다이부틸 포스파이트, 및 디라우릴 포스파이트의 칼륨염을 포함한다.
- [0125] 이러한 촉진제 화합물은 리튬 개시제의 1.0 그램 원자 당량 당 0.005 내지 0.5mol의 총량으로 첨가될 수 있다. 0.005mol 미만인 첨가된다면, 전형적으로 충분한 효과는 달성되지 않는다. 반면에, 촉진제 화합물의 양이 약 0.5 mol 초과라면, 사슬 말단 개질 반응의 생산성 및 효율이 상당히 감소될 수 있다.
- [0126] 멀티비닐아미노실란의 투약
- [0127] 화학식 1의 멀티비닐아미노실란은 개시제 화합물(들)의 mol 당 0.01 내지 10 mol의 총량으로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이는 0.1 내지 5mol, 또는 0.1 내지 3mol, 또는 0.1 내지 1.5mol의 총량으로 사용된다. 화학식 1의 상이한 멀티비닐아미노실란은 본 발명에 따라 조합하여 사용될 수 있다. 본 발명의 중합체가 타이어 분야, 예를 들어 타이어 접지면 또는 타이어 사이드 월(tire sidewall)에 대한 고무 화합물에서 사용될 때, 개시제 화합물(들)의 mol 당 0.1 내지 5mol, 더 바람직하게는 0.1 내지 2mol의 총량으로 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0128] 컨주게이팅된 다이엔 단량체 및 선택적 방향족 비닐 단량체, 개시제 화합물 및 기타 성분에 대해 중합 공정에서 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 첨가 방식("투약")은 얻어진 중합체의 구조에 영향을 미칠 것이다. 따라서,

목적으로 하는 비율 및 순서로 멀티비닐아미노실란 중합체의 블록 및 다른 단량체의 블록을 갖는 통계학적 공중합체 및 블록 공중합체가 제조될 수 있다. 예시적인 투약 계획은 다음과 같다:

- [0129] (1) 중합이 진행함에 따라 컨쥬게이팅된 다이엔 단량체, 선택적으로 방향족 비닐 단량체 및 개시제 화합물을 포함하는 혼합물에 대한 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 연속적 (증분적) 첨가는 통계학적 공중합체의 제조를 초래한다.
- [0130] (2) 다량의 공단량체와 함께 다량의 개시제의 첨가 전에 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 투약. 단량체의 정량적 또는 정량에 가까운 전환 후에, 멀티비닐아미노실란의 제2 첨가는 중합체 말단에서 블록 구조를 생성하도록 수행될 수 있다.
- [0131] (3) 멀티비닐아미노실란의 정량적 또는 정량적에 가까운 전환 후에 첨가될 수 있는 다량의 공단량체와 함께 다량의 개시제의 첨가 전에 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 투약. 추가적으로, 가변적 비율로 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 몇몇 투약 단계는 중합체 사슬 내에서 테이퍼드(tapered) 구조 또는 블록 구조 요소를 생성하도록 총 단량체의 정해진 전환 정도에서 이루어질 수 있다. 단량체의 정량적 또는 정량적에 가까운 전환 후에, 멀티비닐아미노실란 또는 사슬-말단 개질제 또는 결합제의 최종 첨가는 중합체 말단에서 블록 구조 또는 다른 기능화 또는 결합을 생성하는 데 사용될 수 있다.
- [0132] (4) 가변적 비율로 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 몇몇 투약 단계는 중합체 사슬 내에서 테이퍼드 구조 또는 블록 구조 요소를 생성하도록 총 단량체의 정해진 전환 정도에서 이루어질 수 있다. 단량체의 정량적 또는 정량적에 가까운 전환 후에, 멀티비닐아미노실란 또는 사슬-말단 개질제 또는 결합제의 최종 첨가는 중합체 말단에서 블록 구조 또는 다른 기능화 또는 결합을 생성하는 데 사용될 수 있다.
- [0133] (5) 블록 구조를 생성하기 위해 멀티비닐아미노실란의 정량적 또는 정량적에 가까운 전환 후에 첨가될 수 있는 다량의 공단량체(테이퍼드 구조)와 함께 다량의 개시제의 첨가 전에 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 투약. 단량체의 정량적 또는 정량적에 가까운 전환 후에, 사슬 말단 개질제 또는 결합제는 바람직한 투약 선택인 중합체 사슬을 기능화하거나 또는 결합하도록 첨가될 수 있다.
- [0134] 중합체
- [0135] 본 발명의 제6 양상에 따른 탄성중합체는 본 발명의 공정에 의해, 즉, 개시제 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔 및 화학식 1의 멀티비닐아미노실란을 중합하는 단계, 화학식 1의 멀티비닐아미노실란 및 유기-알칼리 금속 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있는 개시제 화합물의 존재 하에서 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔을 중합하는 단계, 또는 적어도 하나의 컨쥬게이팅된 다이엔을 음이온 중합함으로써 얻을 수 있는 리빙 중합체를 화학식 1의 멀티비닐아미노실란과 반응시키는 단계에 의해 얻을 수 있다. 본 발명의 중합체는 통계학적, 블록 또는 테이퍼드 공중합체, 또는 알파- 또는 알파, 오메가-개질 중합체일 수 있으며, 화학식 1의 멀티비닐아미노실란은 그의 비닐 작용기에 의해 중합체 사슬에 혼입된다. 얻어진 중합체는 일반적으로 분지된 탄성중합체이다.
- [0136] 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 중합체는 40 내지 70중량%, 또는 15 내지 40중량%, 또는 1 내지 15중량%의 총량으로 15 내지 80%, 더 바람직하게는 30 내지 75%, 가장 바람직하게는 40 내지 70%(구체적 적용분야에 따름)의 스타이렌 함량(구체적 적용분야에 따라)의 바람직한 비닐 함량을 지니는 SSBR(솔루션 스타이렌 부타다이엔 고무); 15% 미만; 또는 15 내지 40%, 또는 40 내지 80%의 비닐 함량을 갖는 PBR(폴리부타다이엔 고무); PIR(폴리아이소프렌 고무); SSIR(용액 스타이렌 아이소프렌 고무); 또는 SSIBR(용액 스타이렌 아이소프렌 부타다이엔 고무); 더 바람직하게는 SSBR 또는 PBR; 훨씬 더 바람직하게는 SSBR이며, 각각은 화학식 1의 멀티비닐아미노실란의 혼입에 의해 개질된다. SSBR의 경우에, 탄성중합체는 -90 내지 0°C, 바람직하게는 -80 내지 -5°C, 더 바람직하게는 -70 내지 -10°C의 유리 전이 온도(Tg, DSC에 의해 결정됨)를 특징으로 한다. 트럭 타이어 적용분야에 대한 가장 바람직한 Tg는 -70 내지 -40°C이고, 승용차 타이어 적용분야에 대한 가장 바람직한 Tg는 -40 내지 -10°C이다.
- [0137] 비경화 중합체 조성물
- [0138] 본 발명의 제7 양상의 비-경화 중합체 조성물은 본 발명의 제6 양상의 탄성중합체 및 (i) 상기 중합체를 제조하기 위해 사용되는 중합 공정의 결과에 첨가되거나 또는 공정 결과로서 형성된 성분, (ii) 중합 공정으로부터의 용매 제거 후에 남아있는 성분, 및 (iii) 중합체 제조 공정의 완료 후에 중합체에 첨가되는 성분. 특히, 이러한 성분 (i) 내지 (iii)은 오일(엑스텐더유(extender oil)), 충전제, 안정제 및 추가적인 중합체(본 발명의 중합체가 아님)로부터 선택된 하나 이상의 추가적인 성분을 포함한다. 일 실시형태에서, 중합체 조성물은 추가적으로

1종 이상의 가황제를 포함한다.

- [0139] 일 실시형태에서, 비-경화(비-가교된 또는 비가황) 중합체 조성물은 중합 공정에서 얻어지는 반응 혼합물의 통상적인 워크업에 의해 얻어진다. 워크업은 스팀 스트리핑 또는 진공 증발 기법을 이용하는 용매의 제거를 의미한다.
- [0140] 다른 실시형태에서, 본 발명의 비-경화 중합체 조성물은 바람직하게는 고무 베일(bale)(즉, 내부 믹서에서 및/또는 2-롤 밀에 의한 통상적인 조제 공정의 생성물) 및 적어도 하나의 충전제의 형태로 워크업 반응 혼합물(본 발명의 중합체를 포함)을 수반하는 추가적인 기계적 혼합 공정의 결과로서 얻어진다. 추가적인 상세한 설명은 문헌[F. R \ddot{o} themeyer, F. Sommer, Kautschuk Technologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte, 3rd ed., (Hanser Verlag, 2013)] 및 그에 인용된 참고문헌에 기재된다.
- [0141] 다음의 성분은 보통 타이어에서 사용되는 비경화 조성물에 첨가된다: 엑스텐더유, 안정제, 충전제, 추가적인 중합체.
- [0142] (엑스텐더)유
- [0143] 일 실시형태에서, 본 발명의 중합체 조성물은 1종 이상의 오일, 특히 광유와 조합하여 본 발명의 탄성중합체를 포함한다. 오일의 대표적인 예 및 분류에 대해, WO 2009/148932 및 미국 특허 제2005/0159513호를 참조하며, 이들 각각은 그의 전문이 본 명세서에 참고로 포함된다. 이러한 오일은, 예를 들어 통상적으로 공지된 엑스텐더유, 예컨대 방향족, 나프탈렌 및 파라핀 엑스텐더유, 예를 들어 MES(약한 추출 용매), TDAE(처리된 증류 방향족 추출물), 고무-대-액체(RTL) 오일, 바이오매스-대-액체(BTL) 오일, 팩티스(factice), 증량제 수지 또는 중앙값 분자량(BS ISO 11344:2004에 따른 GPC를 통해 결정)이 500 내지 20000g/mol인 액체 중합체(예컨대 액체 BR)를 포함한다. 엑스텐더유로서 광유를 이용할 때, 이는 바람직하게는 DAE(증류 방향족 추출물), RAE(잔여 방향족 추출물), TDAE, MES 및 나프탈렌 오일로부터 선택된 1종 이상이다. 앞서 언급한 오일은 상이한 농도의 다환식 방향족 화합물, 파라핀, 나프텐 및 방향족을 포함하고, 상이한 유리 전이 온도를 가진다. 상기 언급한 유형의 오일은 문헌["Kautschuk. Gummi Kunststoffe", vol. 52, 페이지 799-805]에서 특성규명되었다. 일부 실시형태에서, MES, RAE 및 TDAE는 바람직한 고무용 증량제이다.
- [0144] 중합 공정의 종결 전에 또는 후에 1종 이상의 오일이 중합체에 첨가될 수 있다. 엑스텐더 유는 중합체 용액에 첨가되고, 첨가 시간은 바람직하게는 중합체의 개질 또는 중합체의 종결 후, 예를 들어 개질제 또는 중합 종결제의 첨가 후이어야 한다. 엑스텐더유의 첨가 후에, 오일-증량 중합체 조성물은 직접적 건조 방법 또는 증기 스트리핑에 의해 중합체로부터 임의의 중합 용매를 분리시키고, 진공 건조기, 열풍 건조기, 롤러 등을 이용하여 고무를 건조시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0145] 중합체 조성물은 0 내지 70phr, 바람직하게는 0.1 내지 60phr, 더 바람직하게는 0.1 내지 50phr의 총량으로 1종 이상의 오일을 함유할 수 있다. 액체 중합체가 본 발명의 중합체 조성물 중의 엑스텐더유로서 사용될 때, 그들은 중합체 매트릭스의 조성물을 계산할 때 고려되지 않는다.
- [0146] 다른 실시형태에서, 오일은 적어도 하나의 충전제와 함께, 바람직하게는 적어도 하나의 충전제 및 적어도 하나의 추가적인 중합체와 함께 기계적 믹서에서 "무 용매" 중합체에 첨가된다.
- [0147] 충전제
- [0148] 상기 나타낸 바와 같은 1종 이상의 엑스텐더유를 선택적으로 포함하는 본 발명의 중합체 조성물은 하나 이상의 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 충전제는 중합 공정의 종결 전에 또는 후에 중합체에 첨가될 수 있다. 적합한 충전제의 예는 카본블랙(전도성 카본블랙을 포함), 탄소나노튜브(CNT)(하나 이상의 작용기, 예컨대 하이드록실, 카복실 및 카보닐기를 운반하는 별개의 CNT, 중공형 탄소 섬유(HCF) 및 개질된 CNT), 흑연, 그래핀(별개의 그래핀 판상을 포함), 실리카, 카본-실리카 이중상 충전제, 점토(박리된 나노점토 및 유기점토를 포함하는 층상 실리케이트), 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 이산화티타늄, 고무 겔, 리그닌, 무정형 충전제, 예컨대 유리 입자계 충전제, 전분계 충전제 및 이들의 조합물을 포함한다. 적합한 충전제의 추가적인 예는 본 명세서에 전문이 참고로 포함된 WO 2009/148932에 기재되어 있다.
- [0149] 당업자에게 통상적으로 공지된 임의의 유형의 카본블랙이 사용될 수 있다. 일 실시형태에서, 카본블랙은 20 내지 250mg/g, 바람직하게는 30 내지 180mg/g, 더 바람직하게는 40 내지 180mg/g, 및 훨씬 더 바람직하게는 40 내지 130mg/g의 ASTM D 1510에 따른 요오드 번호, 및 80 내지 200ml/100g, 바람직하게는 100 내지 200ml/100g, 더 바람직하게는 115 내지 200ml/100g에 따른 ASTM D 2414의 DBP 번호를 가진다(DBP 번호는 다이뷰틸프탈레이트

에 의한 카본블랙의 또는 임의의 윤이 나는 충전제의 구체적 흡수 용적을 결정한다).

[0150] 당업자에게 통상적으로 공지된 그리고 타이어 고무 배합물에 대한 충전제로서 적합한 임의의 유형의 실리카가 사용될 수 있다. 질소 표면적(BET 표면적; DIN ISO 9277 및 DIN 66132에 따름)이 35 내지 350m²/g, 바람직하게는 35 내지 260m²/g, 더 바람직하게는 100 내지 260m²/g 및 훨씬 더 바람직하게는 130 내지 235m²/g이고, CTAB 표면적(ASTM D 3765에 따름)이 30 내지 400m²/g, 바람직하게는 30 내지 250m²/g, 더 바람직하게는 100 내지 250m²/g, 훨씬 더 바람직하게는 125 내지 230m²/g인 고도로 분산된, 침전 실리카를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 실리카는, 예를 들어, 타이어 접지면에 대한 고무 배합물에서 가황물의 특히 유리한 물리적 특성을 초래한다. 추가로, 배합물의 가공에서, 즉, 배합에 필요한 시간을 감소시키는 한편, 생성물 특성을 유지하여, 생산성을 개선시킴으로써 이점을 초래할 수 있다. 유용한 실리카는 울트라실(Ultrasil)(등록상표) VN3(에보니크 인터스트리즈(Evonik Industries)의 상표명) 유형뿐만 아니라 고도로 분산된 유형의 소위 HD 실리카(예를 들어, 로디아사(Rhodia)의 제오실(Zeosil)(등록상표) 1165 MP)의 실리카를 포함한다.

[0151] 안정제

[0152] 1종 이상의 안정제("항산화제")는 분자 산소에 의한 탄성중합체의 분해를 방지하기 위해 중합 공정의 종결 전에 또는 후에 중합체에 선택적으로 첨가될 수 있다. 입체장애 페놀, 예컨대 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀, 6,6'-메틸렌비스(2-tert-부틸-4-메틸페놀), 아이소-옥틸-3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐) 프로피오네이트, 헥사메틸렌비스[3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시-페닐)-프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐) 프로피오네이트, 아이소트라이데실-3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐) 프로피오네이트, 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시벤질) 벤젠, 2,2'-에틸리덴비스-(4,6-다이-tert-부틸페놀), 테트라키스-[메틸렌-3-(3,5-다이-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 2-[1-(2-하이드록시-3, 5-다이-tert-펜틸-페닐)-에틸]-4, 6-다이-tert-펜틸페닐 아크릴레이트 및 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐 아크릴레이트에 기반한 항산화제, 및 티오-에스터, 예컨대 4,6-비스(옥틸티오메틸)-o-크레졸 및 펜타에리트리톨 테트라키스(3-라우릴티오프로피오네이트)에 기반한 항산화제가 전형적으로 사용된다. 적합한 안정제의 추가적인 예는 문헌[F. Röthemeyer, F. Sommer, Kautschuk Technologie, 2nd ed., (Hanser Verlag, 2006) 페이지 340-344], 및 그에 인용된 참고문헌에서 발견할 수 있다.

[0153] 추가적인 중합체

[0154] 본 발명의 중합체, 엑스텐더유(들), 충전제(들) 등과 별도로, 본 발명의 중합체 조성물은 추가적으로 추가 중합체, 특히 추가 탄성중합체를 함유할 수 있다. 추가적인 중합체는 중합체 배합물의 워크업 전에 본 발명의 중합체의 용액에 대한 용액으로서 첨가될 수 있거나, 또는 기계적 혼합 공정 동안, 예를 들어 브라벤더(Brabender) 믹스에서 첨가될 수 있다.

[0155] 본 명세서에서 언급되는 추가적인(탄성) 중합체는 본 발명의 중합체에 따르지 않는, 즉, 화학식 1의 멀티비닐아미노실란으로부터 유도된 반복 단위를 함유하지 않는 탄성중합체이다.

[0156] 가황제 및 가황 촉진제

[0157] 본 발명의 중합체 조성물은 선택적으로 적어도 1종의 가황제를 추가로 포함할 수 있다. 고무 제품의 제조에서 통상적으로 사용되는 임의의 가황제는 본 발명에서 사용될 수 있고, 2종 이상의 가황제의 조합물이 사용될 수 있다.

[0158] 황, 황 공여체로서 작용하는 황-함유 화합물, 예컨대 다이티올, 황 촉진제 시스템 및 과산화물은 가장 통상적인 가황제이다. 황 공여체로서 작용하는 황-함유 화합물의 예는 다이티오다이몰폴린(DTDM), 테트라메틸티우람 다이설파이드(TMTD), 테트라에틸 티우람 다이설파이드(TETD) 및 다이펜타메틸렌 티우람 테트라설파이드(DPTT)를 포함한다. 황 촉진제의 예는 아민 유도체, 구아니딘 유도체, 알데하이드아민 촉합 생성물, 티아졸, 잔토게네이트, 티우람 설파이드, 다이티오카바메이트 및 티오포스페이트를 포함한다. N-사이클로헥실 2-벤조티아졸 설펜아마이드(CBS), N,N-다이사이클로헥실 벤조티아졸 2-설펜아마이드(DCBS), 벤조티아졸 2-설펜모플라이드(MBS) 및 N-tert-부틸 2-벤조티아졸 설펜아마이드(TBBS)로부터 선택된 하나 이상의 설펜아마이드 촉진제를 사용하는 것이 바람직하다. 추가적인 가교제, 예컨대 상표명 볼쿠렌(Vulkuren)(등록상표)(1,6-비스(N,N-다이벤질 티오카바모일 다이티오)-헥산; 란세스(Lanxess)), 듀라링크(Duralink)(등록상표) 또는 퍼칼링크(Perkalink)(등록상표)(1,3-비스(시트라코니미도메틸)벤젠; 란세스) 또는 WO 2010/049261에 개시된 것이 중합체 조성물에 첨가될 수 있다. 과산화물의 예는 다이-tert.-부틸-퍼옥사이드, 다이-(tert.-부틸-퍼옥시-트라이메틸-사이클로헥산), 다이-

(*tert.*-부틸-퍼옥시-아이소프로필-)벤젠, 다이클로로-벤조일퍼옥사이드, 다이쿠밀퍼옥사이드, *tert.*-부틸-쿠밀-퍼옥사이드, 다이메틸-다이(*tert.*-부틸-퍼옥시)헥산, 다이메틸-다이(*tert.*-부틸-퍼옥시)헥신 및 부틸-다이(*tert.*-부틸-퍼옥시)발레레이트(*Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technolgy 2000*)를 포함한다.

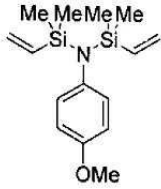
- [0159] 실렌 아마이드-유형, 구아니딘-유형 또는 티우람-유형의 가황 촉진제는 필요하다면 가황제와 함께 사용될 수 있다.
- [0160] 추가로, 본 발명의 중합체 조성물은 통상적으로 사용되는 비율로 통상적인 첨가제 및 가황 보조제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제는 하기를 포함한다:
 - [0161] a) 노화 저해제, 예컨대 N-페닐 N'-(1,3-다이메틸부틸)-p-페닐렌디아민(GPPD), N,N'-다이페닐-p-페닐렌디아민(DPPD), N,N'-다이톨릴-p-페닐렌디아민(DTPD), N-아이소프로필 N'-페닐-p-페닐렌디아민(IPPD), 2,2,4-트라이메틸 1,2-다이하이드로키놀린(TMQ),
 - [0162] b) 활성제, 예컨대 산화아연 및 지방산(예를 들어, 스테아르산),
 - [0163] c) 왁스,
 - [0164] d) 수지, 특히 접착제 수지,
 - [0165] e) 내립(mastication) 첨가제, 예컨대 2,2'-다이벤즈아미도다이페닐다이설파이드 (DBD) 및
 - [0166] f) 첨가제, 예컨대 아연 비누 및 지방산 에스터 및 그들의 유도체의 가공. 산화아연(아연백)은 바람직하게는 황 촉진제 시스템의 성분으로서 사용된다.
- [0167] 가황제는 전형적으로 총 중합체의 100중량부 당 0.5 내지 10중량부, 또는 일부 실시형태에서, 1 내지 6중량부의 양으로 중합체 조성물에 첨가된다. 가황 촉진제 및 총 중합체에 대해 첨가되는 이들의 양의 예는 본 명세서에 전문이 참고로 포함되는 WO 2009/148932에서 제공된다.
- [0168] 가황 중합체 조성물 및 그의 제조 공정
- [0169] 본 발명의 제8 양상의 가황 중합체 조성물은 당업계에 통상적으로 공지된 조건 및 메커니즘 하에서 1종 이상의 가황제를 포함하는 본 발명의 제7 양상의 중합체 조성물을 가황처리함으로써 얻어진다. 가황처리 공정은 본 발명의 제9 양상을 구성한다.
- [0170] 가황 중합체 조성물을 포함하는 물품
- [0171] 본 발명의 가황 중합체 조성물은 낮은 구름 저항, 낮은 역학적 열축적 및 증가된 웨트 그립을 나타내기 때문에, 그들은, 예를 들어, 타이어 또는, 예를 들어: 타이어 접지면, 사이드 월(side wall) 및 타이어 카카스(tire carcass)를 포함하는 타이어의 부분뿐만 아니라 다른 산업적 제품, 예컨대 벨트, 호스, 진동 및 신발 성분을 제조함에 있어서 사용하는 데 상당히 적합하다. 따라서, 본 발명의 제10 양상의 물품은 본 발명의 가황 중합체 조성물로부터 형성된 적어도 하나의 성분을 포함한다. 물품은, 예를 들어, 타이어, 타이어 접지면, 타이어 사이드 월, 타이어 카카스, 벨트, 개스킷, 씰(seal), 호스, 진동 댐퍼, 골프공 또는 신발 성분, 예컨대 신발 밑창일 수 있다.
- [0172] 정의
- [0173] 본 명세서에 정의되는 바와 같은 알킬기는 있는 그대로이든 또는 다른 기, 예컨대 알킬아릴 또는 알콕시와 함께 이든 직쇄 알킬 기, 예컨대 메틸(Me), 에틸(Et), n-프로필(Pr), n-부틸(Bu), n-펜틸, n-헥실 등, 분지된 알킬기, 예컨대 아이소프로필, tert-부틸 등과 환식 알킬기, 예컨대 사이클로헥실을 둘 다 포함한다.
- [0174] 본 명세서에 나타난 바와 같은 아릴기는 페닐, 바이페닐 및 다른 벤젠노이드 화합물을 포함한다. 아릴기는 바람직하게는 단지 하나의 방향족 고리를 함유하고, 가장 바람직하게는 C₆ 방향족 고리를 함유한다.
- [0175] 본 명세서에 나타난 바와 같은 알킬아릴기는 하나 이상의 알킬 기에 결합된 하나 이상의 아릴기의 조합물, 예를 들어 알킬-아릴, 아릴-알킬, 알킬-아릴-알킬 및 아릴-알킬-아릴의 형태를 지칭한다. 알킬아릴기는 바람직하게는 단지 하나의 방향족 고리를 함유하고, 가장 바람직하게는 C₆ 방향족 고리를 함유한다.
- [0176] 본 발명은 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는 예로서 더 상세하게 설명될 것이다.

[0177] 실시예

[0178] **분지화제(BA) 및 선택된 개질제의 제조 및 특성규명**

[0179] 본 발명의 화합물은 별표(*)로 표시한다.

[0180] ***N*-[다이메틸(비닐)실릴]-*N*-(4-메톡시페닐)-1,1-다이메틸-1-비닐실란아민**



[0181]

[0182] 25℃에서 DCM(60ml) 중에서 TEA(8.68g, 85.8mmol, 2.5당량) 및 클로로다이메틸비닐실란(10.3g, 85.8mmol, 2.5당량)의 용액에 *p*-메톡시아닐린(4.22g, 34.3mmol, 1.0당량)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 16일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물(7.80g, 26.8mmol, 78%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0183] $C_{15}H_{25}NOSi_2$, $M_w = 291.54 \text{ g mol}^{-1}$

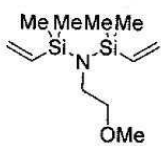
[0184] bp = 130-132℃(6mbar).

[0185] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 6.87\text{--}6.85$ (m, 2 H), 6.70-6.67 (m, 2 H), 6.29 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 14.7 \text{ Hz}$, 2 H), 5.91 (dd, $J = 14.7 \text{ Hz}$, $J = 3.7 \text{ Hz}$, 2 H), 5.72 (dd, $J = 20.4 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H), 3.29 (s, 3 H), 0.19 (s, 12 H) ppm.

[0186] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 156.88$ (C), 140.83 (2 CH), 139.74 (C), 131.60 (2 CH_2), 131.19 (2 CH), 114.15 (2 CH), 54.77 (CH_3), 0.40 (4 CH_3) ppm.

[0187] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 291 (M^+ , 76), 276 (M^+-CH_3 , 100), 260 (22), 248 (67), 222 (41), 176 (21), 134 (8), 85 (17).

[0188] ***N*-[다이메틸(비닐)실릴]-*N*-(2-메톡시에틸)-1,1-다이메틸-1-비닐실란아민**



[0189]

[0190] 25℃에서 DCM(60ml) 중에서 메톡시에틸아민(5.00g, 66.6mmol, 1.0당량) 및 TEA (16.8g, 166mmol, 2.5당량)의 용액에 클로로다이메틸비닐실란(20.1g, 166mmol, 2.5당량)을 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 16시간 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물(11.0g, 45.2mmol, 68%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0191] $C_{11}H_{25}NOSi_2$, $M_w = 243.50 \text{ g mol}^{-1}$

[0192] bp = 83-84℃(7mbar).

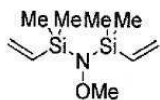
[0193] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 6.25$ (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 14.6 \text{ Hz}$, 2 H), 5.90 (dd, $J = 14.7 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H), 5.69 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H), 3.21 (t, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 2 H), 3.09 (s, 3 H), 3.08 (t, $J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H), 0.23 (s, 12 H) ppm.

[0194] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 141.10$ (2 CH), 131.50 (2 CH_2), 75.78 (CH_2), 58.59 (CH_3), 44.90 (CH_2),

0.52 (4 CH₃) ppm.

[0195] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 243 (M⁺-CH₃, 2), 198 (100), 170 (6), 142 (1), 112 (6), 85 (24), 59 (25).

[0196] *N,N*-비스[다이메틸(비닐)실릴]-*O*-메틸하이드록실아민



[0197]

[0198] 실온에서 DCM(150ml) 중에서 메톡시아민하이드로클로라이드(4.83g, 57.8mmol, 1.0당량)를 현탁시켰다. 이어서, TEA(17.6g, 174mmol, 3.0당량)를 첨가한 다음에 25℃에서 클로로다이메틸비닐실란(16.0g, 133mmol, 2.3당량)을 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 4일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물(4.64g, 21.6mmol, 37%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0199] C₉H₂₁NOSi₂, M_w = 215.44 g mol⁻¹

[0200] bp = 89-90℃(40 mbar).

[0201] ¹H NMR (400 MHz, 20℃, C₆D₆): δ = 6.28 (dd, J = 20.4 Hz, J = 14.7 Hz, 2 H), 5.92 (dd, J = 14.8 Hz, J = 3.8 Hz, 2 H), 5.75 (dd, J = 20.4 Hz, J = 3.8 Hz, 2 H), 3.37 (s, 3 H), 0.23 (s, 12 H) ppm.

[0202] ¹³C NMR (100 MHz, 20℃, C₆D₆): δ = 139.23 (2 CH), 132.27 (2 CH₂), 65.30 (CH₃), -1.33 (4 CH₃) ppm.

[0203] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 215 (M⁺, 100), 200 (M⁺-CH₃, 1), 186 (8), 170 (53), 142 (56), 116 (41), 85 (60), 59 (86).

[0204] *N*-[다이메틸(비닐)실릴]-1,1-다이메틸-*N*-(피리미딘-3-일메틸)-1-비닐실란아민



[0205]

[0206] 25℃에서 DCM(60ml) 중에서 2-아미노메틸피리미딘(3.92g, 36.2mmol, 1.0당량)을 TEA(9.16g, 90.5mmol, 2.5당량) 및 클로로다이메틸-비닐실란(10.9g, 90.5mmol, 2.5당량)의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 5일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물(8.78g, 31.8mmol, 88%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0207] C₁₄H₂₄N₂Si₂, M_w = 276.53 g mol⁻¹

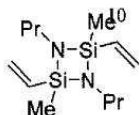
[0208] bp = 110-112℃(7 mbar).

[0209] ¹H NMR (400 MHz, 20℃, C₆D₆): δ = 8.67 (dd, J = 2.2 Hz, J = 0.8 Hz, 1 H), 8.49-8.47 (m, 1 H), 7.32-7.29 (m, 1 H), 6.78 (ddd, J = 7.8 Hz, J = 4.8 Hz, J = 0.4 Hz, 1 H), 6.13 (dd, J = 20.3 Hz, J = 14.7 Hz, 2 H), 5.83 (dd, J = 14.7 Hz, J = 3.8 Hz, 2 H), 5.61 (dd, J = 20.3 Hz, J = 3.8 Hz, 2 H), 3.89 (s, 2 H), 0.11 (s, 12 H) ppm.

[0210] ¹³C NMR (100 MHz, 20℃, C₆D₆): δ = 149.33 (CH), 148.38 (CH), 140.12 (2 CH), 138.82 (C), 133.70 (CH), 132.02 (2 CH₂), 122.88 (CH), 46.79 (CH₂), 0.18 (4 CH₃) ppm.

[0211] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 276 (M⁺, 30), 261 (M⁺-CH₃, 100), 233 (15), 198 (32), 163 (28), 136 (12), 116 (10), 85 (35), 59 (53).

[0212] 2,4-다이메틸-1,3-다이프로필-2,4-다이비닐-1,3,2,4-다이아자다이실레티딘



[0213]

[0214] 25°C에서 MTBE(25ml) 중에서 1-메틸-*N,N'*-다이프로필-1-비닐실란다이아민(2.00g, 10.7mmol, 1.0당량)을 용해시켰다. 이후에 사이클로헥산(20 wt%) 중의 nBuLi-용액(7.05g, 22.0mmol, 2.05당량)을 30분에 걸쳐 첨가하였다. 1시간 후에, MTBE(10ml) 중의 클로로다이메틸비닐실란(1.51g, 10.7mmol, 1.0당량) 용액을 첨가하고 나서, 얻어진 혼합물을 추가 1시간 동안 25°C에서 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물(1.0g, 3.9mmol, 37%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0215] $C_{12}H_{26}N_2Si_2$, $M_w = 254.52 \text{ g mol}^{-1}$

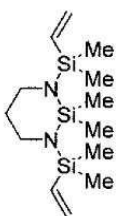
[0216] bp = 78-80°C (6 mbar).

[0217] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = 6.21$ (ddd, $J = 20.2 \text{ Hz}$, $J = 14.6 \text{ Hz}$, $J = 10.4 \text{ Hz}$, 2 H) ABX-시스템의 부분, 6.02 (ddd, $J = 14.7 \text{ Hz}$, $J = 5.2 \text{ Hz}$, $J = 4.1 \text{ Hz}$, 2 H) ABX-시스템의 부분, 5.87 (ddd, $J = 20.2 \text{ Hz}$, $J = 7.7 \text{ Hz}$, $J = 4.1 \text{ Hz}$, 2 H) ABX-시스템의 부분, 2.78-2.73 (m, 4 H), 1.41 (sext, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 4 H), 0.84 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 6 H), 0.40 (s, 3 H), 0.38 (s, 3 H) ppm.

[0218] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = 140.12$ (CH), 139.97 (CH), 134.22 (CH_2), 134.18 (CH_2), 43.98 (2 CH_2), 28.21 (2 CH_2), 11.99 (2 CH_3), -0.72 (CH_3), -0.92 (CH_3) ppm.

[0219] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (M^+ , 1), 225 (M^+ , 100), 198 (29), 170 (6), 128 (7), 98 (24), 85 (8), 71 (27).

[0220] 1,3-비스[다이메틸(비닐)실릴]-2,2-다이메틸-1,3,2-다이아자실란(*)



[0221]

[0222] 25°C에서 DCM(70ml)에서 30ml DCM 중의 1,3-다이아미노프로판(3.72g, 50.2mmol, 1.0당량) 용액을 TEA(21.8g, 216mmol, 4.3당량) 및 다이클로로-다이메틸-실란(6.51g, 50.2mmol, 1.0당량)의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 25°C에서 16시간 동안 교반시켰다. 이후에 클로로-다이메틸-비닐실란(12.1g, 100mmol, 2.0당량)을 첨가하고 나서, 얻어진 현탁액을 25°C에서 추가 16시간 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물(11.1g, 37.2mmol, 74%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0223] $C_{13}H_{30}N_2Si_3$, $M_w = 298.65 \text{ g mol}^{-1}$

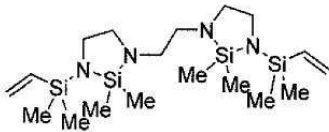
[0224] bp = 115-117°C (7 mbar).

[0225] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = 6.21$ (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 14.7 \text{ Hz}$, 2 H), 5.93 (dd, $J = 14.6 \text{ Hz}$, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 2 H), 5.74 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 2 H), 2.98-2.95 (m, 4 H), 1.49-1.43 (m, 2 H), 0.30 (s, 6 H), 0.19 (s, 12 H) ppm.

[0226] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = 140.67$ (2 CH), 131.55 (2 CH_2), 42.50 (2 CH_2), 31.93 (CH_2), 3.96 (2 CH_3), -0.24 (4 CH_3) ppm.

[0227] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 298 (M⁺, 14), 283 (M⁺-CH₃, 100), 255 (8), 228 (7), 184 (13), 158 (8), 130 (5), 100 (1).

[0228] 1,2-비스[3-[다이메틸(비닐)실릴]-2,2-다이메틸-1,3,2-다이하자실로리딘-1-일]에탄 (*)



[0229]

[0230] 25℃에서 DCM(50ml) 중에서 트라이에틸렌-테트라민(2.50g, 17.1mmol, 1.0당량) 및 TEA(11.2g, 111mmol, 6.5당량)의 용액에 클로로-다이메틸-비닐실란(4.3.g, 35.9mmol, 2.1당량)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 1시간 동안 교반시켰다. 이어서, 다이클로로-다이메틸-실란(4.41g, 34.2mmol, 2.0당량)을 첨가하고 나서, 얻어진 현탁액을 25℃에서 추가 1일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물(772mg, 1.81mmol, 11%)을 약간 황색의 고도로 점성인 오일로서 수득하였다.

[0231] C₁₈H₄₂N₄Si₄, M_w = 426.90 g mol⁻¹

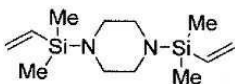
[0232] bp = 152-154℃(1.7 x 10⁻² mbar).

[0233] ¹H NMR (400 MHz, 20℃, C₆D₆): δ = 6.20 (dd, J = 20.2 Hz, J = 14.7 Hz, 2 H), 5.96 (dd, J = 14.6 Hz, J = 4.0 Hz, 2 H), 5.76 (dd, J = 20.2 Hz, J = 4.0 Hz, 2 H), 3.06 (t, J = 6.2 Hz, 4 H), 2.95-2.85 (m, 8 H), 0.21 (s, 12 H), 0.20 (s, 12 H) ppm.

[0234] ¹³C NMR (100 MHz, 20℃, C₆D₆): δ = 139.54 (2 CH), 132.04 (2 CH₂), 50.75 (2 CH₂), 48.10 (2 CH₂), 45.30 (2 CH₂), 1.77 (4 CH₃), -1.48 (4 CH₃) ppm.

[0235] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 426 (M⁺, 4), 411 (M⁺-CH₃, 3), 320 (9), 278 (2), 213 (100), 199 (1), 185 (2), 171 (2), 157 (1), 142 (3), 100 (4), 85 (6).

[0236] 1,4-비스[다이메틸(비닐)실릴]피페라진 (M1) (*)



[0237]

[0238] 실온에서 DCM(150ml) 중에 피페라진(8.00g, 92.9mmol)을 용해시켰다. TEA (21.6g, 214mmol, 2.3당량)을 첨가한 다음에, 클로로다이메틸비닐실란(25.8g, 214mmol, 2.3당량)을 25℃에서 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 7일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 M1(17.4g, 68.4mmol, 74%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0239] C₁₂H₂₆N₂Si₂, M_w = 254.52 g mol⁻¹

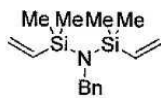
[0240] bp = 92-93℃(5 mbar).

[0241] ¹H NMR (400 MHz, 20℃, C₆D₆): δ = 6.14 (dd, J = 20.2 Hz, J = 14.7 Hz, 2 H), 5.94 (dd, J = 14.7 Hz, J = 4.1 Hz, 2 H), 5.73 (dd, J = 20.2 Hz, J = 4.1 Hz, 2 H), 2.97 (s, 8 H), 0.12 (s, 12 H) ppm.

[0242] ¹³C NMR (100 MHz, 20℃, C₆D₆): δ = 139.34 (2 CH), 132.15 (2 CH₂), 47.36 (4 CH₂), -2.43 (4 CH₃) ppm.

[0243] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 254 (M⁺, 100), 239 (M⁺-CH₃, 9), 210 (2), 170 (9), 140 (20), 85 (44).

[0244] *N,N*-비스[다이메틸(비닐)실릴]벤질아민(M2)



[0245]

[0246] 실온에서 DCM(110ml) 중에서 벤질아민(6.00g, 56.0mmol, 1.0당량)을 용해시켰다. TEA(14.2g, 140mmol, 2.5당량)를 첨가한 다음에, 클로로다이메틸비닐실란(16.9g, 140mmol, 2.5당량)을 25℃에서 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 3일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 **M2**(8.96g, 32.5mmol, 58%)를 무색 오일로서 수득하였다.

[0247] $C_{15}H_{25}NSi_2$, $M_w = 275.54 \text{ g mol}^{-1}$

[0248] bp = 109–113℃(5 mbar).

[0249] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 7.28\text{--}7.24$ (m, 2 H), 7.21–7.17 (m, 2 H), 7.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 6.23 (dd, $J = 20.4$ Hz, $J = 14.7$ Hz, 2 H), 5.87 (dd, $J = 14.7$ Hz, $J = 3.8$ Hz, 2 H), 5.66 (dd, $J = 20.3$ Hz, $J = 3.8$ Hz, 2 H), 4.08 (s, 2 H), 0.19 (s, 12 H) ppm.

[0250] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 144.14$ (C), 140.61 (2 CH), 131.71 (2 CH_2), 128.34 (2 CH), 126.75 (2 CH), 126.52 (CH), 49.14 (CH_2), 0.29 (4 CH_3) ppm.

[0251] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275 (M^+ , 14), 260 ($M^+ - CH_3$, 100), 232 (14), 198 (66), 162 (25), 135 (23), 116 (10), 85 (41), 59 (64).

[0252] *N,N*-비스[다이메틸(비닐)실릴]톨루이딘 (M3)



[0253]

[0254] 실온에서 DCM(60ml) 중에서 톨루이딘(3.89g, 36.3mmol, 1.0당량) 및 TEA (9.18g, 90.7mmol, 2.5당량)를 용해시켰다. 이어서, 클로로다이메틸비닐실란(10.9g, 90.7mmol, 2.5당량)을 25℃에서 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 3일 동안 교반시켰다. 이어서, 클로로다이메틸비닐실란(2.20g, 18.2mmol, 0.5당량)의 제2 부분을 첨가하고 나서, 얻어진 혼합물을 추가 6일 동안 25℃에서 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 **M3**(7.70g, 27.9mmol, 77%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0255] $C_{15}H_{25}NSi_2$, $M_w = 275.54 \text{ g mol}^{-1}$

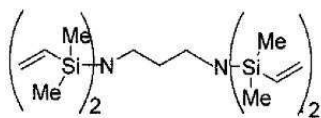
[0256] bp = 100–102℃(4 mbar).

[0257] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 6.92\text{--}6.88$ (m, 4 H), 6.29 (dd, $J = 20.4$ Hz, $J = 14.7$ Hz, 2 H), 5.90 (dd, $J = 14.7$ Hz, $J = 3.7$ Hz, 2 H), 5.71 (dd, $J = 20.3$ Hz, $J = 3.8$ Hz, 2 H), 2.09 (s, 3 H), 0.18 (s, 12 H) ppm.

[0258] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 144.65$ (C), 140.83 (2 CH), 133.39 (C), 131.62 (2 CH_2), 130.27 (2 CH), 129.60 (2 CH), 20.84 (CH_3), 0.44 (4 CH_3) ppm.

[0259] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 275 (M^+ , 74), 260 ($M^+ - CH_3$, 99), 246 (23), 232 (100), 222 (60), 206 (55), 174 (21), 148 (13), 121 (5), 85 (32), 59 (91).

[0260] *N,N,N',N'*-테트라키스[다이메틸(비닐)실릴]-1,3-다이아미노프로판 (**M4**) (*)



[0261]

[0262] 1,3-다이아미노프로판(1.50g, 20.2mmol, 1.0당량)을 첨가하고 나서, 25℃에서 DCM(70ml) 중에서 TEA(12.3g, 121.4mmol, 6.0당량) 및 클로로-다이메틸-비닐-실란(13.1g, 101.2mmol, 5.0당량) 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 4일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 **M4**(7.15g, 17.4mmol, 86%)를 무색 오일로서 수득하였다.

[0263] $C_{19}H_{42}N_2Si_4$, $M_w = 410.90 \text{ g mol}^{-1}$

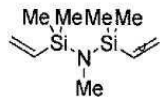
[0264] $bp = 144-147^\circ\text{C} (3 \times 10^{-2} \text{ mbar})$.

[0265] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 6.27$ (dd, $J = 20.6 \text{ Hz}$, $J = 14.6 \text{ Hz}$, 4 H), 5.94 (dd, $J = 14.6 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 4 H), 5.73 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 4 H), 2.67-2.63 (m, 4 H), 1.70-1.62 (m, 2 H), 0.26 (s, 24 H) ppm.

[0266] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 141.04$ (4 CH), 131.55 (4 CH_2), 43.24 (2 CH_2), 41.34 (CH_2), 0.53 (8 CH_3) ppm.

[0267] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 410 (M^+ , 64), 395 (M^+-CH_3 , 12), 309 (3), 198 (100), 142 (6), 85 (26).

[0268] *N,N*-비스[다이메틸(비닐)실릴]메틸아민(**M5**)



[0269]

[0270] 실온에서 DCM(120ml) 중에서 클로로다이메틸비닐실란(30.2g, 251mmol, 2.3당량)을 용해시켰다. 이어서, 염화메틸 암모늄(6.77g, 100mmol, 1.0당량)을 첨가한 다음에, 25℃에서 DCM(30ml) 중에서 TEA(36.5g, 361mmol, 3.6당량) 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 3일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 **M5**(13.9g, 697mmol, 70%)를 무색 오일로서 수득하였다.

[0271] $C_9H_{21}NSi_2$, $M_w = 199.44 \text{ g mol}^{-1}$

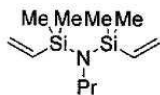
[0272] $bp = 75-76^\circ\text{C} (30 \text{ mbar})$.

[0273] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 6.20$ (dd, $J = 20.2 \text{ Hz}$, $J = 14.6 \text{ Hz}$, 2 H), 5.92 (dd, $J = 14.6 \text{ Hz}$, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H), 5.70 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 4.0 \text{ Hz}$, 2 H), 2.42 (s, 3 H), 0.19 (s, 12 H) ppm.

[0274] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 140.52$ (2 CH), 131.49 (2 CH_2), 31.46 (CH_3), -0.26 (4 CH_3) ppm.

[0275] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 199 (M^+ , 16), 185 (M^+-CH_3 , 100), 172 (14), 156 (48), 144 (15), 130 (15), 116 (10), 103 (4), 73 (21), 59 (51).

[0276] *N,N*-비스[다이메틸(비닐)실릴]프로필아민(**M6**)



[0277]

[0278] 실온에서 DCM(120ml) 중에서 프로필아민(4.00g, 67.7mmol, 1.0당량)을 용해시켰다. TEA(17.1g, 169mmol,

2.5당량)을 첨가한 다음에, 클로로다이메틸비닐실란(20.4g, 169mmol, 2.5당량) 25℃에서 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 18시간 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 **M6**(10.3g, 45.3mmol, 67%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0279] $C_{11}H_{23}NSi_2$, $M_w = 227.50 \text{ g mol}^{-1}$

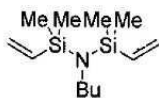
[0280] **bp** = 75-76℃(10 mbar).

[0281] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 6.24 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 14.6 \text{ Hz}$, 2 H), 5.91 (dd, $J = 14.6 \text{ Hz}$, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H), 5.70 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H), 2.75-2.71 (m, 2 H), 1.45-1.35 (m, 2 H), 0.71 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 0.22 (s, 12 H) ppm.

[0282] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 141.21 (2 CH), 131.36 (2 CH₂), 47.98 (CH₂), 28.65 (CH₂), 11.35 (CH₃), 0.53 (4 CH₃) ppm.

[0283] **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 227 (M^+ , 0.8), 212 ($M^+ - CH_3$, 5), 198 (100), 184 (3), 170 (7), 156 (2), 142 (3), 114 (15), 100 (7), 85 (50), 59 (57).

[0284] *N,N*-비스[다이메틸(비닐)실릴]뷰틸아민(**M7**)



[0285]

[0286] 실온에서 DCM(120ml) 중에 뷰틸아민(5.00g, 68.4mmol, 1.0당량)을 용해시켰다. TEA(17.3g, 170mmol, 2.5당량)을 첨가한 다음에, 25℃에서 클로로다이메틸비닐실란(20.6g, 170mmol, 2.5당량)을 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 2일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 **M7**(8.87g, 36.7mmol, 54%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0287] $C_{12}H_{27}NSi_2$, $M_w = 241.52 \text{ g mol}^{-1}$

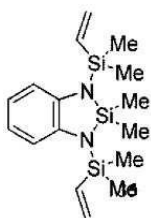
[0288] **bp** = 75-76℃(6 mbar).

[0289] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 6.26 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 14.7 \text{ Hz}$, 2 H), 5.92 (dd, $J = 14.7 \text{ Hz}$, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H), 5.72 (dd, $J = 20.2 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H), 2.82-2.78 (m, 2 H), 1.46-1.39 (m, 2 H), 1.14 (sext, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2 H), 0.84 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H), 0.24 (s, 12 H) ppm.

[0290] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20℃, C_6D_6): δ = 141.24 (2 CH), 131.38 (2 CH₂), 45.83 (CH₂), 37.85 (CH₂), 20.58 (CH₂), 14.20 (CH₃), 0.56 (4 CH₃) ppm.

[0291] **GC-MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 241 (M^+ , 2), 226 ($M^+ - CH_3$, 17), 198 (100), 170 (21), 154 (6), 128 (32), 112 (12), 85 (100), 59 (100).

[0292] *N,N*-비스[다이메틸(비닐)실릴]-2,2-다이메틸-2,3-다이하이드로-1*H*-벤조[d][1,3,2]다이아자실올(**M8**)(*)



[0293]

[0294] 다이클로로-다이메틸-실란(4.02g, 31.0mmol, 1.0당량)을 첨가하고 나서, 25℃에서 DCM(100ml) 중의 *o*-페닐렌다이아민(3.35g, 31.0mmol, 1.0당량) 및 TEA(15.7g, 155mmol, 5.0당량)의 용액에 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에

서 16시간 동안 교반시켰다. 이후에 클로로-다이메틸-비닐실란(9.35g, 77.5mmol, 2.5당량)을 첨가하고 나서, 얻어진 현탁액을 25°C에서 추가 3일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 **M8**(7.20g, 21.6mmol, 70%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0295] $C_{16}H_{28}N_2Si_3$, $M_w = 332.67 \text{ g mol}^{-1}$

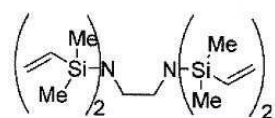
[0296] bp = 135°C (1.3 x 10⁻² mbar).

[0297] ¹H NMR (400 MHz, 20°C, C₆D₆): δ = 6.98 (dd, *J* = 5.8 Hz, *J* = 3.4 Hz, 2 H), 6.78 (dd, *J* = 5.8 Hz, *J* = 3.4 Hz, 2 H), 6.24 (dd, *J* = 20.3 Hz, *J* = 14.7 Hz, 2 H), 5.90 (dd, *J* = 14.7 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2 H), 5.73 (dd, *J* = 20.3 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2 H), 0.34 (s, 6 H), 0.30 (s, 12 H) ppm.

[0298] ¹³C NMR (100 MHz, 20°C, C₆D₆): δ = 142.45 (2 C), 138.09 (2 CH), 133.16 (2 CH₂), 118.51 (2 CH), 114.16 (2 CH), 5.54 (2 CH₃), -1.36 (4 CH₃) ppm.

[0299] GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 275 (M⁺, 14), 260 (M⁺-CH₃, 100), 232 (14), 198 (66), 162 (25), 135 (23), 116 (10), 85 (41), 59 (64).

[0300] *N,N,N',N'*-테트라키스[다이메틸(비닐)실릴]-1,2-다이아미노에탄 (**M9**) (*)



[0301]

[0302] 실온에서 DCM(50ml) 중에서 에틸렌다이아민(1.00g, 16.6mmol)을 용해시켰다. TEA(10.1g, 99.8mmol, 6.0당량)을 첨가한 다음에, 25°C에서 클로로다이메틸-비닐-실란(12.0g, 99.8mmol, 6.0당량)을 적가하였다. 반응 혼합물을 25°C에서 2일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 **M9**(3.71g, 9.35mmol, 56%)를 무색 오일로서 수득하였다.

[0303] $C_{18}H_{40}N_2Si_4$, $M_w = 396.87 \text{ g mol}^{-1}$

[0304] bp = 155-157°C (1.7 mbar).

[0305] ¹H NMR (400 MHz, 20°C, C₆D₆): δ = 6.28 (dd, *J* = 20.4 Hz, *J* = 14.7 Hz, 4 H), 5.92 (dd, *J* = 14.7 Hz, *J* = 3.8 Hz, 4 H), 5.71 (dd, *J* = 20.3 Hz, *J* = 3.8 Hz, 4 H), 2.95 (s, 4 H), 0.28 (s, 24 H) ppm.

[0306] ¹³C NMR (100 MHz, 20°C, C₆D₆): δ = 141.59 (4 CH), 131.66 (4 CH₂), 49.41 (2 CH₂), 1.50 (8 CH₃) ppm.

[0307] GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 396 (M⁺, 0.8), 381 (M⁺-CH₃, 3), 369 (1), 295 (6), 283 (8), 269 (14), 200 (100), 170 (31), 142 (14), 112 (19), 85 (100), 59 (100).

[0308] 트리스[다이메틸(비닐)실릴]아민(**M10**)



[0309]

[0310] 25°C에서 THF(60ml) 중에 비스[다이메틸(비닐)실릴]아민(6.50g, 35.1mmol, 1.0당량)을 용해시켰다. 이후에 사이클로헥산(20중량%) 중의 nBuLi-용액(11.8g, 36.8mmol, 1.05당량)을 첨가하였다. 이 온도에서 1시간 후에, 클로로다이메틸비닐실란(5.29g, 43.8mmol, 1.25당량)을 첨가하고 나서, 얻어진 혼합물을 추가 16시간 동안 25°C에서 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물

M10(7.00g, 26.0mmol, 74%)을 점착성 오일/고체로서 수득하였다.

[0311] $C_{12}H_{27}NSi_3$, $M_w = 269.61 \text{ g mol}^{-1}$

[0312] bp = 85°C (4 mbar).

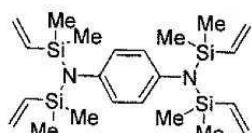
[0313] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20°C, $CDCl_3$): $\delta = 6.26$ (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 14.7 \text{ Hz}$, 3 H), 5.88 (dd, $J = 14.7 \text{ Hz}$, $J = 3.6 \text{ Hz}$, 3 H), 5.66 (dd, $J = 20.4 \text{ Hz}$, $J = 3.6 \text{ Hz}$, 3 H), 0.24 (s, 18 H) ppm.

[0314] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20°C, $CDCl_3$): $\delta = 143.27$ (3 CH), 130.40 (3 CH_2), 3.84 (6 CH_3) ppm.

[0315] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369 (M^+ , 0.5), 254 ($M^+ - CH_3$, 100), 226 (M^+ , 65), 200 (62), 172 (18), 154 (9), 130 (32), 100 (30), 59 (30).

[0316] 문헌: J. Hu, D. Son, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8644.

[0317] N^1, N^1, N^4, N^4 -테트라키스[다이메틸(비닐)실릴]벤젠-1,4-다이아민(M11) *



[0318]

[0319] 클로로-다이메틸-비닐실란(12.2g, 101mmol, 4.5당량)을 첨가하고 나서, 25°C에서 DCM(60ml) 중에서 p-페닐렌다이아민(2.43g, 22.5mmol, 1.0당량) 및 TEA(10.5g, 104mmol, 4.6당량)의 용액을 적가하였다. 반응 혼합물을 25°C에서 3일 동안 교반시켰다. 이후에 용매를 50%로 감소시키고, 클로로-다이메틸-비닐실란(1.35g, 11.2mmol, 0.5당량)을 첨가하여 반응 속도를 증가시켰다. 얻어진 현탁액을 25°C에서 추가 21일 동안 교반시켰다. 용매의 여과 및 제거로 잔사를 제공하고, 이를 진공 증류에 의해 정제하였다. 표제 화합물 M11(6.40g, 14.4mmol, 64%)을 무색 오일로서 수득하였다.

[0320] $C_{22}H_{40}N_2Si_4$, $M_w = 442.92 \text{ g mol}^{-1}$

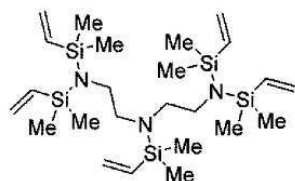
[0321] bp = 162-164°C (3.5×10^{-2} mbar).

[0322] $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = 6.81$ (s, 4 H), 6.28 (dd, $J = 20.4 \text{ Hz}$, $J = 14.7 \text{ Hz}$, 4 H), 5.91 (dd, $J = 14.9 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 4 H), 5.71 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 4 H), 0.18 (s, 24 H) ppm.

[0323] $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, 20°C, C_6D_6): $\delta = 143.35$ (2 C), 140.74 (4 CH), 131.67 (4 CH_2), 130.42 (4 CH), 0.23 (8 CH_3) ppm.

[0324] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 444 (M^+ , 100), 429 ($M^+ - CH_3$, 9), 415 (5), 401 (32), 387 (6), 373 (9), 359 (7), 345 (2), 331 (2), 289 (2), 259 (5), 218 (2), 173 (10), 130 (9), 100 (5), 85 (29).

[0325] N^1 -2-{비스[다이메틸(비닐)실릴]아미노}에틸>- N^1, N^2, N^2 -테트라키스[다이메틸(비닐)실릴]에탄-1,2-다이아민(M12) (*)



[0326]

[0327] 실온에서 DCM(125ml) 중에 다이에틸렌트라이에아민(3.00g, 29.1mmol, 1.0당량)을 용해시켰다. TEA(19.1g, 189mmol, 6.5당량)를 첨가한 다음에, 25°C에서 클로로다이메틸비닐실란(22.8g, 189mmol, 6.5당량)을 적가하였다. 반응

혼합물을 25℃에서 7일 동안 교반시켰다. 모든 휘발성 물질의 여과 및 제거로 표제 화합물 **M12**(12.0g, 23.0mmol, 79%, 순도: 91%)을 황색 오일로서 제공하였다.

[0328] $C_{24}H_{53}N_3Si_5$, $M_w = 524.13 \text{ g mol}^{-1}$

[0329] 1H NMR (400 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 6.29$ (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 14.6 \text{ Hz}$, 5 H), 5.94 (dd, $J = 14.6 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 5 H), 5.74 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 2 H), 2.99-2.95 (m, 4 H), 2.86-2.84 (m, 4 H), 0.29 (s, 24 H), 0.24 (s, 6 H) ppm.

[0330] ^{13}C NMR (100 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 141.26$ (4 CH), 140.28 (CH), 132.23 (4 CH_2), 131.73 (CH_2), 53.43 (2 CH_2), 47.25 (2 CH_2), 1.09 (8 CH_3), -0.64 (2 CH_3) ppm.

[0331] GC-MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 524 (M^+ , 0.1), 325 (100), 283 (12), 212 (100), 198 (89), 172 (5), 128 (24), 85 (82).

[0332] N^1, N^6 -(에탄-1,2-다이일)비스(N^2, N^3, N^4 -트리스[다이메틸(비닐)실릴]에탄-1,2-다이아민)(**M13**)(*)

[0333] 실온에서 DCM(60ml) 중에 트라이에틸렌테트라민(2.00g, 13.7mmol, 1.0당량)을 용해시켰다. TEA(11.1g, 109mmol, 8.0당량)를 첨가한 다음에, 클로로다이메틸-비닐-실란(13.2g, 109mmol, 8.0당량)을 25℃에서 적가하였다. 반응 혼합물을 25℃에서 7일 동안 교반시켰다. 모든 휘발성 물질의 여과 및 제거로 표제 화합물 **M13**(6.15g, 9.44mmol, 69%, 순도: 주요 이성질체의 80%)을 황색 오일로서 제공하였다.

[0334] $C_{30}H_{66}N_4Si_6$, $M_w = 651.40 \text{ g mol}^{-1}$

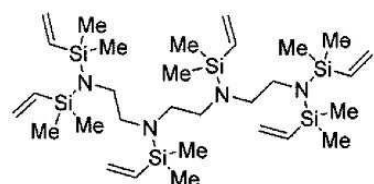
[0335] 1H NMR (400 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 6.30$ (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 14.6 \text{ Hz}$, 4 H), 6.25 (dd, $J = 20.0 \text{ Hz}$, $J = 14.8 \text{ Hz}$, 2 H), 5.97 (dd, $J = 14.7 \text{ Hz}$, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H), 5.96 (dd, $J = 14.6 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 4 H), 5.76 (dd, $J = 20.2 \text{ Hz}$, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 2 H), 5.75 (dd, $J = 20.3 \text{ Hz}$, $J = 3.8 \text{ Hz}$, 4 H), 3.00-2.82 (m, 12 H), 0.30 (s, 24 H), 0.26 (s, 12 H) ppm.

[0336] ^{13}C NMR (100 MHz, 20℃, C_6D_6): $\delta = 141.14$ (4 CH), 140.15 (2 CH), 132.18 (2 CH_2), 131.81 (4 CH_2), 52.74 (2 CH_2), 50.06 (2 CH_2), 46.52 (2 CH_2), 0.96 (8 CH_3), -0.91 (4 CH_3) ppm.

[0337] GC-MS (EI, 70 eV): 주요 이성질체 m/z (%) = 452 (M^+ -199, 32), 369 (3), 325 (100), 256 (19), 212 (100), 198 (73), 142 (32), 85 (27); 부수적 이성질체 m/z (%) = 452 (M^+ -199, 100), 212 (2). 비 4.8 : 1 (GC)

[0338] **중합 절차**

[0339] 일반적 중합 절차: 실시예 A 내지 S, Y, Z 및 문헌 기준 1+2



[0340]

[0341] 사이클로헥산(표 1 내지 5에 제공된 양), 부타다이엔(표 1 내지 6에 제공된 양의 98.3%) 및 스타이렌(표에 제공된 양)을 무 공기 10 l (또는 5 l) 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물 40℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(양은 표에서 제공함) 및 분지화제(BA)(양 및 개시제는 표 1 내지 5에 제공함)를 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여, 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할 때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 그 후에, 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 개시제의 수득량을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서, 60℃의 최종 중합 온도로 80분 동안 개시제로 채우기 시작하여 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시켰다. 이어서, 부타다이엔(표에 제공된 양의 1.7%)을 채웠다. 5분 후에, 사슬 말단 개질제 3-메톡시-3,8,8,9,9-펜타메틸-2-옥사-7-티아-3,8-다이실라데칸

(2f)(표 1 내지 5에 제공된 양)을 첨가하였다. 메탄올로 채우고 20분 후에 반응을 종결시켰다. 중합체 용액을 이르가녹스(Irganox)1520D로 안정화시키고 나서, 중합체를 증기 스트리핑에 의해 회수하고 나서, 0.6% 미만의 잔여 휘발물 함량이 얻어질 때까지 건조시켰다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 1 내지 5에 제공한다.

[0342] **중합 절차: 실시예 T**

[0343] 사이클로헥산(표 4에 제공된 양), 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 100%)을 무 공기 5ℓ 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물을 40℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(62.4mmol), 페난트롤린(지표) 및 분지화제 **M1** 및 **M12**(각각 3.25mmol)를 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 그 후에, 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 **NB**의 수득량을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서 60℃의 최종 중합 온도로 60분 동안 개시제로 채우기 시작하여 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시켰다. 이어서, 메탄올로 채워서 반응을 종결시켰다. 중합체 용액을 이르가녹스 1520D로 안정화시켰다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 4에 제공한다.

[0344] **중합 절차: 실시예 U**

[0345] 사이클로헥산(표 4에 제공된 양), 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 75%)을 무 공기 5ℓ 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물을 60℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(양을 표 4에 제공함), 페난트롤린(지표) 및 분지화제(BA)(양 및 개질제를 표 4에서 제공함)를 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 그 후에, 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 **NB**의 수득량을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서 80℃의 최종 중합 온도로 80분 동안 개시제로 채우기 시작하여 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시켰다(0.8K/분). 동시에, 부타다이엔(표에서 제공된 양의 25%)을 15분에 걸쳐 서서히 채웠다. 이어서, 사슬 말단 개질제 **N**(표 4에 제공된 양)을 첨가하였다. 메탄올로 채우고 20분 후에 반응이 종결되었다. 중합체 용액을 이르가녹스 1520D로 안정화시켰다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 4에 제공한다.

[0346] **중합 절차: 실시예 V**

[0347] 사이클로헥산(표 4에 제공된 양), 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 30%) 및 스타이렌(표에서 제공된 양)을 무 공기 5ℓ 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물을 60℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(양을 표에서 제공함) 및 분지화제 **M1**(양을 표 4에 제공함)을 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 그 후에, 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 **NB**의 수득량을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서 85℃의 최종 중합 온도로 개시제로 채우기 시작하여 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시켰다(0.5K/분). 동시에, 부타다이엔(표 4에서 제공된 양의 34%, 유속 1.6g/분)을 채우고 나서, 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 21%, 유속 1.0g/분)의 제2 증분적 투약 다음에 부타다이엔의 마지막 증분적 투약(표 4에 제공된 양의 14%, 유속 0.7/분)을 첨가하였다. 30분 교반시킨 후에, 85℃ 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 1%)을 채웠다. 5분 후에 사슬 말단 개질제 **P**(표 4에 제공된 양)를 첨가하였다. 메탄올로 채우고 10분 후에 반응이 종결되었다. 중합체 용액을 이르가녹스 1520D로 안정화시켰다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 4에 제공한다.

[0348] **중합 절차: 실시예 W**

[0349] 사이클로헥산(표 4에 제공된 양), 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 50%) 및 스타이렌(표에서 제공된 양의 65%)을 무 공기 5ℓ 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물을 40℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(양을 표에서 제공함) 및 분지화제 **M12**(양을 표 4에 제공함)를 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 그 후에, 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 **NB**의 수득량을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서 60℃의 최종 중합 온도로 개시제로 채우기 시작하여 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시켰다(0.25K/분). 동시에, 부타다이엔(표 4에서 제공된 양의 50%, 유속 2.1g/분)을 채우고 나서, 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 34%, 유속 0.6g/분)을 첨가하였다. 이어서, 스타이렌(표 4에 제공된 양의 1%)을 채웠다. 메탄올로 채우고 5분 후에 반응이 종결되었다. 중합체 용액을 이르가녹스 1520D로 안정화시켰다. TDAE 오일(비비택c 500)의 112.4 g(37.5phr)을 첨가하고 나서, 용액을 기계적 믹서를 이용하여 교반시켰다. 그 결과, 무니 점성도는 119.5 MU로부터 36.9 MU로 감소되었다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 4에 제공한다.

[0350] **중합 절차: 실시예 X**

[0351] 사이클로헥산(표 4에 제공된 양), 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 45%) 및 스타이렌(표 4에서 제공된 양의 66%)을 무 공기 5ℓ 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물을 55℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(양을 표에서 제공함) 및 분지화제 **M12**(0.82mmol)을 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할 때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 그 후에, 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 **NB**의 수득량을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서 70℃의 최종 중합 온도로 개시제로 채우기 시작하여 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시켰다(1K/분). 동시에, 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 54%, 유속 3.1g/분) 및 스타이렌(표 4에 제공된 양의 34%, 유속 0.3g/분)을 채웠다. 이어서, 부타다이엔(표 4에 제공된 양의 1%)을 채웠다. 5분 후에 분지화제 **M1**(1.94mmol)을 첨가하였다. 5분 후에, 사슬 말단 개질제 **P**(2.30mmol)를 첨가하였다. 메탄올로 채우고 10분 후에 반응이 종결되었다. 중합체 용액을 이르가눅스 1520D로 안정화시켰다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 4에 제공한다.

[0352] **비교예 1**

[0353] 사이클로헥산(4652 g), 부타다이엔(682.3g) 및 스타이렌(186.1g)을 무 공기 10ℓ 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물을 40℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(1.02g)를 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 그 후에, 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 **NB**의 수득량(4.39mmol, $c = 0.250\text{mol/kg}$)을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서 60℃의 최종 중합 온도로 80분 동안 개시제로 채우기 시작하여 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시켰다. 이어서, 부타다이엔(3.6g)을 채운 다음에, 실린더를 통해 SnCl_4 (0.31mmol) 및 50g 사이클로헥산을 채웠다. 반응을 15분 내에 완료시킨 다음, 마지막에 부타다이엔(12.5g)을 첨가하였다. 5분 후에, 20g 사이클로헥산 중에 용해시킨 사슬 말단 개질제 3-메톡시-3,8,8,9,9-펜타메틸-2-옥사-7-티아-3,8-다이실라데칸(**2f**)(1.09g)을 첨가하였다. 메탄올(10.8g)로 채우고 20분 후에 반응이 종결되었다. 중합체 용액을 이르가눅스 1520D(2.2g)으로 안정화시키고, 중합체를 증기 스트리핑에 의해 회수하고 나서, 0.6% 미만의 잔여 휘발물 함량이 얻어질 때까지 건조시켰다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 4에 제공한다.

[0354] **비교예 2**

[0355] 사이클로헥산(4739 g), 부타다이엔(649.2g) 및 스타이렌(176.0g)을 무 공기 10ℓ 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물을 40℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(2.32g) 및 DV(0.37g)를 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 그 후에, 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 **NB**의 수득량(4.14mmol, $c = 0.159\text{mol/kg}$)을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서 60℃의 최종 중합 온도로 80분 동안 개시제로 채우기 시작하여 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시켰다. 이어서, 부타다이엔(11.2g)을 채웠다. 반응을 5분 내에 완료시켰다. 5분 후에, 20g의 사이클로헥산 중에 용해시킨 사슬 말단 개질제 3-메톡시-3,8,8,9,9-펜타메틸-2-옥사-7-티아-3,8-다이실라데칸(**2f**)(1.24g)을 첨가하였다. 메탄올(10.1g)로 채우고 20분 후에 반응을 종결시켰다. 중합체 용액을 이르가눅스 1520D(2.09g)으로 안정화시키고, 중합체를 증기 스트리핑에 의해 회수하고 나서, 0.6% 미만의 잔여 휘발물 함량이 얻어질 때까지 건조시켰다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 4에 제공한다.

[0356] **비교예 3**

[0357] 사이클로헥산(4111 g), 부타다이엔(559.7g) 및 스타이렌(152.7g)을 무 공기 10ℓ 반응기에 채우고 나서, 교반 혼합물을 40℃까지 가열하였다. 이어서, TMEDA(0.84g)을 첨가하고 나서, n-부틸리튬을 적가하여 반응 혼합물의 색이 노르스름하게 변할때까지(적정) 불순불을 반응시켰다. 중합을 즉시 시작하도록 중합체의 표적 분자량에 대응하는 사이클로헥산 중의 **NB**의 수득량(3.54mmol, $c = 0.249\text{mol/kg}$)을 채웠다. 개시제 충전의 시작 시간을 중합의 시작 시간으로서 사용하였다. 병행해서 60℃의 최종 중합 온도로 80분 동안 개시제로 채우기 시작한 반응기의 벽에서 가열 또는 냉각시킴으로써 온도를 증가시킨 다음, 부타다이엔(2.7g)을 두 번째로 채웠다. 1분 후에, 20g 사이클로헥산 중에 용해시킨 결합제 SiCl_4 (1.98g)를 첨가하였다. 15분 후에, 부타다이엔(10.3g)의 세 번째 첨가를 하였다. 5분 후에, 20g의 사이클로헥산 중에 용해시킨 사슬 말단 개질제 3-메톡시-3,8,8,9,9-펜타메틸-2-옥사-7-티아-3,8-다이실라데칸(**2f**)(1.08g)을 첨가하였다. 메탄올(0.11g)로 채우고 20분 후에 반응을 종결시켰다. 중합체 용액을 이르가눅스 1520D(1.81g)으로 안정화시키고, 중합체를 증기 스트리핑에 의해 회수하고 나서, 0.6% 미만의 잔여 휘발물 함량이 얻어질 때까지 건조시켰다. 샘플의 완전한 데이터 세트를 표 4에 제공한다.

표 1

중합 1.

	A	B	C	D	E	F
사이클로헥산/g	4461	4740	4740	4741	4741	4120
부타다이엔/g	347.6	660.7	660.6	660.7	660.8	571.8
스타이렌/g	96.8	176.0	176.0	176.0	176.0	152.3
TMEDA /mmol	3.83	8.27	8.27	8.27	8.27	7.06
개시제/ mmol	NB 1.91	NB 4.14	NB 4.14	NB 4.14	NB 4.14	NB 3.59
BA /mmol	M1 3.93	M1 1.69	M1 2.91	M2 16.8	M3 4.54	M4 1.85
SnCl ₄ /mmol	-	-	-	-	-	-
Cpd 2f /mmol	1.97	4.21	4.21	4.21	4.23	3.66
Mp / kg/mol	321	297	301	374	377	395
결합률/%	54.8	24.7	41.0	46.6	37.1	29.7
비닐 함량/%	59.5	62.5	63.0	62.1	62.6	62.2
스타이렌 함량/%	21.8	21.3	21.4	21.2	21.3	20.8
M _L /MU	156.2	62.9	88.0	94.3	85.7	90.7

[0358]

표 2

중합 2.

	G	H	I	J	K	L
사이클로헥산/g	2354	2352	2452	2353	2352	2353
부타다이엔/g	329.7	327.0	259.8	328.1	329.7	328.9
스타이렌/g	87.2	87.0	70.2	87.0	87.1	87.2
TMEDA /mmol	4.88	4.85	3.88	4.79	4.08	4.08
개시제/ mmol	NB 2.44	NB 2.44	NB 1.96	NB 2.05	NB 2.05	NB 2.05
BA /mmol	M1 0.75	M1 1.26	M1 2.34	M5 8.12	M6 2.05	M7 8.19
SnCl ₄ /mmol	-	-	-	-	-	-
Cpd 2f /mmol	2.53	2.50	2.06	1.83	1.82	1.82
Mp / kg/mol	275	328	226	453	375	372
결합률/%	20.8	33.1	52.9		16.9	45.1
비닐 함량/%	63.6	63.6	62.1	63.8	63.3	63.8
스타이렌 함량/%	21.3	21.0	20.9	20.1	20.9	21.0
M _L /MU	39.8	77.4	53.1	75.5	75.3	89.3

[0359]

표 3

중합 3.

	M	N	O	P	Q	R
사이클로헥산/g	4113	4124	4109	4113	4118	3461
부타다이엔/g	573.2	604.7	575.1	569.0	580.7	500.3
스타이렌/g	154.7	156.4	152.4	153.4	155.5	130.5
TMEDA /mmol	5.78	7.17	7.09	7.19	7.44	6.09
개시제 /mmol	NB 2.90	NB 3.59	NB 3.59	NB 3.59	NB 3.59	L1 3.03
BA /mmol	M8 1.55	M9 1.83	M10 1.83	M11 1.98	M12 3.12	M12 0.67
SnCl ₄ /mmol	-	-	-	-	-	-
Cpd 2f /mmol	3.04	3.73	3.75	3.39	3.70	6.27
Mp / kg/mol	644	399	339	304	391	289
결합률/%		23.8	6	30.2	51.4	31.3
비닐 함량/%	62.7	61.6	62.1	61.1	60.4	64.3
스타이렌 함량/%	19.8	20.4	20.5	23.2	23.8	21.4
M _L /MU	108.5	88.8	55.8	65.1	126.4	65.6

[0360]

표 4

중합 4.

	S	T	U	V	W	X	Y
사이클로헥산/g	4138	2344	2517	2598	2503	2637	4118
부타다이엔/g	571.9	311.9	282.8	143.1	258.4	290.6	598.3
스타이렌/g	154.7	-	-	141.6	108.6	45.7	151.5
TMEDA /mmol	7.37	62.4	1.07	0.21	4.06	0.95	7.21
개시제 /mmol	NB 3.61	NB 31.2	NB 1.32	NB 1.43	NB 1.64	NB 1.86	NB 4.46
BA1 /mmol	M12 2.00	M1 3.25	M11 0.18	M1 0.67	M12 0.74	M12 0.82	M12 1.97
BA2 /mmol	-	M12 3.25	-	-	-	M1 1.94	-
개질제 /mmol	-	-	N 1.32	P 1.42	-	P 2.30	2f 3.66
Mp / kg/mol	295	20	486	257	533	474	347
결합률/%	50.5	29.8	54.8	22.5	37.1	29.3	44.8
비닐 함량/%	62.3	71.3	39	12.1	60.0	48.4	62.2
스타이렌 함량/%	21.1	0	0	45.3	28.3	15.9	20.9
M _L /MU	83.5	-	118.7	79	119.5	151.9	78

[0361]

표 5

중합 5.

	Z	문헌 기준1	문헌 기준2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
사이클로헥산/g	4196	4740	4745	4652	4739	4111
부타다이엔/g	571.9	660.6	661.4	698.5	660.5	574.9
스타이렌/g	151.7	176.2	176.2	186.1	176.0	152.7
TMEDA /mmol	7.32	8.28	6.82	8.80	8.28	7.21
개시제 /mmol	L1 3.59	NB 4.14	NB 3.35	NB 4.39	NB 4.14	NB 3.59
BA /mmol	MI 1.81	S 1.68	S 1.71	-	DV 2.89	Si 0.30
SnCl ₄ /mmol	-	-	-	0.31	-	-
Cpd 2f /mmol	3.76	4.20	3.41	3.76	4.21	3.68
Mp / kg/mol	295	287	384	337	311	386
결합률/%	40	2.7	2.4	22.5	37.1	29.3
비닐 함량/%	63.8	62.7	61.7	61.7	63.1	62.1
스타이렌 함량/%	22.5	21.2	21.2	21.1	21.1	21.2
M _L /MU	69.9	39.3	77.4	58.1	81.0	97.8

NB = nBuLi, 2f = 3-메톡시-3,8,8,9,9-펜타메틸-2-옥사-7-티아-3,8-다이실라데칸, N = 3-트라이에톡시실릴-1-프로필 티오옥타노에이트, P⁻ = (3-클로로프로필) 다이메톡시(메틸)실란, L1 = TMEDA의 존재 하에서 2당량 nBuLi과 1,3-비스[1-(4-(tert-부틸)페닐)비닐]벤젠과의 반응 생성물, S = N,N'-다이에틸-1,1-다이메틸-1-비닐실란아민, DV = 다이비닐-벤젠의 이성질체 혼합물, Si = SiCl₄

비교예 4 = 상업적으로 입수 가능한 기능화된 SSBR 등급 스프린탄 (SPRINTAN)(상표명) SLR 4602-Schkopau

[0362]

[0363]

본 발명의 미충전 중합체의 저장 안정성

[0364]

도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 미충전 중합체는 흔치 않은, 유리한 저장 거동을 나타낸다. 대부분의 작용기 중합체와 대조적으로, 본 발명의 미충전 중합체는 시간에 따라 25°C에서(공기에서) 무니 점성도의 상당한 증가를 나타내지 않는다. 이론에 의해 구속되는 일 없이, 그들의 화학적 구조에 기인하여 상대적으로 불안정한 Si-N 결합은 증가된 저장 시간에 개질제의 분자 구조에 따라서 결합 속도의 미미한 감소를 제공하는 것으로 추정된다(무니 점성도에 의해 반영됨). 그 결과, 산소-매개 결합 또는 축합 반응에 기인하는 느린 가교로부터 초래되는 잠재적 무니 증가는 균형을 이룰 수 있다.

[0365]

충전제로서 실리카에 의한 제형화:

표 6

화합물 정보 1.

	A	B	C	문헌 기준 1	비교예 1	비교예 2
ML1+4 100°C 다량	48.5	58.6	69.9	41.3	68.2	85.3
CML1+4	116.4	89.2	97.5	82.1	91.6	122.6
CML-ML	67.9	30.6	27.6	40.8	23.4	37.3
Mod300 /MPa	13.6	13.5	12.2	12.3	11.4	11.9
인장강도 /MPa	17.8	17.7	19.5	19.9	19.3	20.1
60°C에서 반발탄성/%	68.8	67.3	67.2	65.8	62.5	63.0
HBU /°C	103.5	100.4	106.7	105.6	110.9	110.6
Tan δ 60°C	0.087	0.093	0.101	0.107	0.130	0.121
DIN 마모 [mm ³]	133	124	129	129	130	128

중합체의 유리 전이 온도: A: -26.9°C, B: -22.3°C, C: -22.4°C, 문헌 기준 1: -22.5°C, 비교예 2: -22.5°C.

[0366]

[0367]

중합체 A, B 및 C의 화합물 무니 점성도 데이터(CML)는 상이한 양의 BA를 반영하고, 따라서 상이한 수준의 가공

능력, 즉, 더 많은 BA가 이용되었으며, CML 데이터는 더 높다(그러나 모두 비교예 2보다 낮음). 효율적인 중합체-충전제 상호작용은 모든 기준에 비해 A 및 B에 대해 개선된 Mod300 데이터에 의해 반영되며, C에 대한 Mod300은 기준에 따라 레벨을 정한다. 대조적으로, C는 기준 샘플에 따라 레벨을 정한 인장 강도를 나타내는 반면, A 및 B는 약간 더 낮은 인장 강도 값을 나타낸다. 히스테리시스 특성에 대해(HBU, 60°C에서 반발탄성, 60°C에서 $\tan \delta$), 샘플 A 및 B는 명확하게 감소된 히스테리시스 손실을 나타내고, 따라서, 덜 바람직한 방열을 동일한 투약량의 개질제에서 기술 문헌 실시예 문헌 기준 1의 상태를 포함하는 모든 기준에 비교하였다. 이들 데이터로부터, 기준 1, 비교예 1 및 비교예 2에 비해 개선된 구름 저항 특성을 예상할 수 있다. 샘플 C는 또한 비교예 1 및 비교예 2에 비해 개선된 히스테리시스 특성을 나타낸 반면, C는 문헌 기준 1에 따라 레벨을 정한다. BA의 투약량에 따라서, 아이스 그립(ice grip)(-10°C에서 $\tan \delta$ 에 의해 반영)은 모든 기준 실시예에 대해 개선된다. DIN 마모에 의해 반영되는 잠재적 내마모성은 모든 6가지 샘플에 대해 동일하다.

표 7

화합물 정보 2.

	D ^{a)}	E ^{b)}	문헌 기준 2	비교예 1	비교예 3
ML1+4 100°C 다량	101.9	90.8	82.8	68.2	103.1
CML1+4	93.9	91.6	103.4	90.5	106.3
CML-ML	-8.0	0.8	20.6	22.3	3.2
Mod300-Mod100 /MPa	10.0	10.0	9.9	10.6	10.6
인장강도 /MPa	20.2	21.0	18.8	20.1	21.1
파단연신율 /%	439	448	407	426	432
0°C에서 반발탄성 /%	12.7	13.7	13.3	12.4	13.2
실온에서 반발탄성 /%	35.1	37.2	36.7	34.8	35.1
60°C에서 반발탄성 /%	59.6	61.9	63.9	59.9	60.7
HBU /°C	113.4	111.8	108.9	115.1	114.2
Tan δ -10°C	0.677	0.663	0.664	0.628	0.660
Tan δ 0°C	0.445	0.445	0.435	0.470	0.418
Tan δ 60°C	0.150	0.137	0.121	0.147	0.136
DIN 마모 [mm ³]	143	151	134	154	136

^{a)} 미국 특허 제 3,485,857호에 따른 개질제를 이용하는 비교예

중합체의 유리 전이 온도: D: -22.6°C, E: -23.6°C,
 문헌 기준 2: -23.5°C, 비교예 3: -23.8°C.

[0368]

[0369]

표 7은 미국 특허 제 3,485,857호에 개시된 바와 같은 1차 아민 개질제를 문헌과 비교하고, 비교예 히스테리시스 특성(HBU, 60°C에서 반발탄성, 60°C에서 $\tan \delta$)은 1차 아민계 개질제를 이용함으로써 개선되지 않는다. 개질제 M2(4 mol M2/샘플 D에 대한 개시제)의 투약량이 더 높을 수록, 히스테리시스 특성은 실시예 E(1.08 mol M3/개시제)에서 얻은 결과보다 훨씬 더 낮다. 샘플 D 및 E에 대한 기계적 특성(Mod 300-Mod 100, 파단 연신율, 인장 강도)은 비교예 3과 동일하였다.

표 8

화합물 정보 3

	P	R	Z	Comp. Ex 4
ML1+4 100°C 다량	72.2	128.3	76.4	66.1
Mod300-Mod100 /MPa	8.7	9.8	10.3	8.2
Tensile strength /MPa	21.1	16.0	19.6	18.8
HBU /°C	112.1	106.9	103.5	115.1
60°C에서 반발탄성 /%	61.1	61.6	62.2	60.7
Tan δ -10°C	0.642	0.728	0.733	0.622
Tan δ 0°C	0.404	0.455	0.422	0.403
Tan δ 60°C	0.124	0.110	0.095	0.132
DIN 마모 [mm ³]	127	115	108	115

중합체의 유리 전이 온도: P: -22.9°C, R: -20.4°C, 비교예: -22.3°C.

비교예 4 = 상업적으로 입수 가능한 기능화된 SSBR 등급 스프린탄 (SPRINTAN) (상표명) SLR 4602-Schkopau

[0370]

[0371]

기계적 특성에 대해, 샘플 Z 및 특히 샘플 P는 인장 강도가 비교예 4보다 더 우수한 반면, 샘플 R은 약간 더 낮은 인장 강도를 나타낸다. 연료 효율 타이어에 대해 개선된 구름 저항 특성이 예측될 수 있다는 것을 통해 Z > R > P >> 비교예 4의 순서에 따라 비교예 4에 비해 샘플 P, R 및 Z에 대해 히스테리시스 특성(HBU, 60°C에서 반발탄성, 60°C에서 tan δ)이 개선된다. DIN 마모의 추정 표준 편차 내에서, 모두 4가지 샘플을 동일한 것으로 판단할 수 있다.

[0372]

충전제로서 카본블랙을 이용한 제형:

표 9

화합물 정보 1.

	P	R	Z	비교예 4
ML1+4 100°C 다량	72.2	131.1	91.6 ¹⁾	63.4
CML1+4	86.2	120.6	96.9	75.7
Mod300-Mod100 /MPa	8.2	9.3	8.2	8.3
인장강도 /MPa	19.9	18.8	19.0	19.2
HBU /°C	98.4	94.9	96.9	99.6
60°C에서 반발탄성 /%	58.7	59.2	58.5	60.2
Tan δ -10°C	1.269	1.443	1.379	1.240
Tan δ 0°C	0.680	0.839	0.804	0.703
Tan δ 60°C	0.139	0.122	0.138	0.170
DIN 마모 [mm ³]	164	172	163	162

¹⁾ 중합체 워크업 후에 샘플 X에 대한 ML1+4를 짧게 측정된 반면, 표 8의 샘플 Z의 ML1+4를 6주 후에 결정하였다(대략 15 MU만큼 감소됨), 비교예 4 = 상업적으로 입수 가능한 기능화된 SSBR 등급 스프린탄 (SPRINTAN) (상표명) SLR 4602-Schkopau

[0373]

[0374]

CML에 의해 반영되는 가공 거동은 비교예 4에 대한 샘플 P에 대해 약간 더 도전적이며, Z 및 특히 R은 각각 훨씬 더 높은 CML 값을 가지는데, 이는 효율적인 고무 충전제 상호작용을 나타낸다. 기계적 특성 인장 강도 및 Mod300-Mod100은 모든 샘플에 대해 레벨을 정한다. 60°C에서 HBU 및 반발탄성으로 표시되는 히스테리시스 특성은 모든 샘플에 대해 동일한 반면, 60°C에서 tan δ는 약간 감소되고, 즉, 비교예 4에 비해 샘플 P, R 및 X에 대해, 특히 샘플 R에 대해 개선된다. P, R 및 Z에 대해 60°C에서 더 낮은 tan δ에 기인하여, 감소된 구름 저항은 타이어와 같은 적용분야에서 예상될 수 있다. DIN 마모는 모든 샘플에 대해 레벨을 정하고, 즉, 내마모성은 샘플 P, R 및 Z에서 악화되지 않는다.

[0375] 실리카 화합물에 대한 혼합 수득물

제1 혼합 단계:

SSBR	80
고 시스 1,4-폴리부타다이엔 (부나 (BUNA) (상표명) 시스 132-Schkopau, 도이칠란트 트린지오 게엠베하 (Trinseo Deutschland GmbH))	20
침전 실리카 (울트라실 7000GR, 에보니크 인더스트리즈)	80
실란 (S175, 비스 (트라이에톡시실릴프로필)다이실판, 에보니크 인더스트리즈)	6.9
스테아르산 (코그니스 게엠베하 (Cognis GmbH))	1.0
오존분해 방지제 (두산특스 6 PPD [N-(1,3-다이메틸뷰틸)-N'-페닐-1,4-페닐렌다이아민], 두슬로 (Duslo))	2.0
산화아연 (그릴로-징콕시드 게엠베하)	2.5
오존 보호 왁스 (안틸록스 654, 레인 케미 레이нау 게엠베하 (Rhein Chemie Rheinau GmbH))	1.5
연화제 (TDAE 오일, 비바텍 (VivaTec) 500, 한센 앤드 로센탈 KG (Hansen & Rosenthal KG))	20
황 (솔베이 아게 (Solvay AG))	1.4
촉진제 (TBBS, N-tert-뷰틸-2-벤조티아졸레설펜아마이드, 레인 케미 레이нау 게엠베하)	1.5
DPG (다이페닐구아니딘, 볼카시트 D (Vulkacit D), 란세스 아게)	1.5

[0376]

[0377] 카본 블랙 화합물에 대한 혼합 수득물

제1 혼합 단계

SSBR	100
IRB 8	50.0
스테아르산 (코그니스 게엠베하)	1.5
연화제 (TDAE 오일, 비바텍 500, 한센 앤드 로센탈 KG)	15.0
황 (솔베이 아게)	1.75
촉진제 (TBBS, N-tert-뷰틸-2-벤조티아졸레설펜아마이드, 레인 케미 레이нау 게엠베하)	1.0

[0378]

[0379] 시험 방법

[0380] HEWLETT PACKARD HP 1100을 이용하여 SEC/RI에 의해 분자량 분석을 수행하였다. 용리 THF를 작업 중에 탈기시켰다. 용매 유속은 1.0ml/분이었다. 100ml의 중합체 용액을 분석 마다 주사하였다. 분석을 40℃에서 수행하였다. 폴리스타이렌 교정에 기반하여 분자량을 처음에 계산하였고, 표에서 폴리스타이렌으로서 제공하였다. SEC/RI와 SEC/MALLS로부터의 분자량 간의 더 조기의 비교로부터 유도된 인자로 나눔으로써 실제 분자량(SSBR 분자량)을 결정할 수 있다. 인자 값은 중합체 조성물(스타이렌 및 부타다이엔 함량)에 의존한다. 21% 및 25% 스타이렌을 지니는 SSBR에 대해 인자 1.52가 사용될 수 있다. 0% 스타이렌을 지니는 SBR에 대해 인자 1.84가 사용될 수 있다. 16% 스타이렌을 지니는 SSBR에 대해 인자 1.56이 사용될 수 있다. 45% 스타이렌을 지니는 SSBR에 대해 인자 1.41이 사용될 수 있다.

[0381] 5mm BBO 프로브에서 브루커 어드밴스(BRUKER Avance) 400 상에서 NMR-분광학을 수행하였다. 용매, 주과수 및 온도를 특성규명 데이터에서 제공한다.

[0382] 약화된 총 반사에서 측정된 FTIR-분광학을 사용하여 비닐 함량 및 스타이렌 함량을 결정하였다.

[0383] 다음의 조건 하에 DSC Q2000을 이용하여 유리 전이 온도를 결정하였다:

[0384] 중량 : 대략 10 내지 12mg

[0385] 샘플 용기 : Alu/S

[0386] 온도 범위 : (-140...80)℃

[0387] 가열 속도 : 각각 20 K/분 5 K/분

[0388] 냉각 속도 : 자유 냉각

[0389] 퍼지 기체 : 20ml Ar/분

[0390] 냉각제 : 액체 질소

[0391] 각각의 샘플을 적어도 1회 측정하였다. 측정은 2회 가열 실행을 포함한다. 제2 가열 실행을 사용하여 유리 전이 온도를 결정하였다.

[0392] 경화 특징을 특성규명하기 위해 로터가 없는 전단 유동계(MDR 2000 E)를 이용하여 ASTM D 5289-95에 따른 비-가황 유동학적 특성을 측정하였다. 160℃에서 t95에 의해, 특히 경도 및 반발탄성 시험에 대해 시험 조각을 가황

처리하였고, 160℃에서 T95+5분에 의해 표본을 가황처리하였다. Zwick Z010 상에서 ASTM D 412에 따라 인장 강도 및 계수를 측정하였다. DIN 마모를 DIN 53516(1987-06-01)에 따라 측정하였다. 쇼어 경도 A(ASTM D 2240) 및 반발탄성(ISO 4662)을 0℃, RT 및 60℃에서 측정하였다. 주파수 2Hz에서 0.2%의 압축 동적 변형을 적용하는 가보 경도계 테스탄라겐 게엠베하(Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH)(독일)에 의해 제조된 동적 분광계 에플렉서(Eplexor) 150N/500N을 이용하여 0℃ 및 60℃에서 $\tan \delta$ 로서 동적 특성을 측정하였다. 돌리 '굿리치'-플렉소 미터(Doli 'Goodrich'-Flexometer) 상에서 ASTM D 623, 방법 A에 따라 열축적을 측정하였다.

도면

도면1

