

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-531815**(P2015-531815A)**(43) 公表日 **平成27年11月5日(2015.11.5)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 8/42 (2006.01)	CO8F 8/42	4J002
CO8L 15/00 (2006.01)	CO8L 15/00	4J100
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	
CO8K 5/54 (2006.01)	CO8K 5/54	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-535556 (P2015-535556)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成25年9月3日 (2013.9.3)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イデーロ・128
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月28日 (2014.8.28)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/007915	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(87) 国際公開番号	W02015/034110	(72) 発明者	サン・ミ・イ 大韓民国・テジョン・305-738・ユ ソング・ムンジーロ・188・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(87) 国際公開日	平成27年3月12日 (2015.3.12)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性共役ジエン系重合体、その製造方法及び該変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物

(57) 【要約】

本記載は、化学式1で表される重合体である変性共役ジエン系重合体を提供し、本記載によれば、補強性充填剤との相溶性、発熱性、引張強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェット路面抵抗性に優れた変性共役ジエン系重合体及びその製造方法などを提供する効果がある。

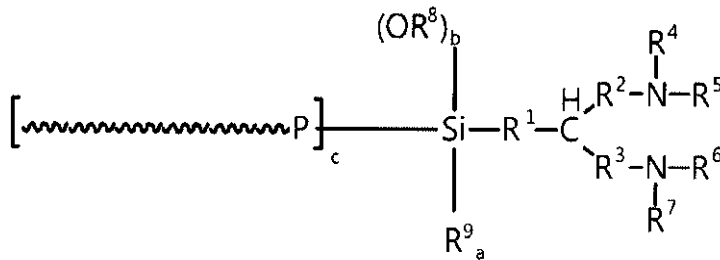
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される重合体であることを特徴とする、変性共役ジエン系重合体；

【化 1】

〔化学式 1〕



10

前記化学式 1 において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はアルキレン基（ $-(CH_2)_n-$ 、 $n = 1 \sim 15$ ）であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキルシリル基であり、 R^8 は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、そして、 P は共役ジエン系重合体鎖であり、そして、 a は 0 ~ 2 の整数であり、 b は 0 ~ 2 の整数であり、 c は 1 ~ 3 の整数であり、 $a + b + c$ は 3 を満たす。

20

【請求項 2】

前記共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン系単量体及び芳香族ビニル単量体を含んでなるランダム共重合体鎖であることを特徴とする、請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 3】

前記変性共役ジエン系重合体は、数平均分子量が 1,000 ~ 2,000,000 g/mol であることを特徴とする、請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 4】

前記変性共役ジエン系重合体は、ビニル含量が 25% 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

30

【請求項 5】

前記共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体との合計 100 重量%を基準として、芳香族ビニル単量体が 0.0001 ~ 40 重量%含まれたことを特徴とする、請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 6】

前記変性共役ジエン系重合体は、ムーニー粘度が 40 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の変性共役ジエン系重合体。

【請求項 7】

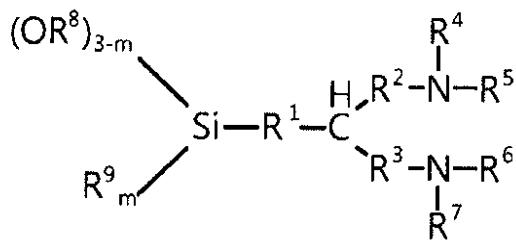
(a) 共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体の混合物を、有機金属化合物を含む溶媒中で重合させて、金属末端を有する活性共役ジエン系重合体鎖を形成する重合段階と、

40

(b) 前記活性共役ジエン系重合体鎖に、変性剤として下記化学式 2 で表される化合物を投入して変性させる変性段階とを含んでなることを特徴とする、変性共役ジエン系重合体の製造方法；

【化 2】

【化学式 2】



10

前記化学式 2 において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はアルキレン基 ($-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $n = 1 \sim 15$) であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキルシリル基であり、 R^8 は炭素数 $1 \sim 15$ のアルキル基であり、そして、 m は $0 \sim 2$ の整数である。

【請求項 8】

前記有機金属化合物は、前記単量体総 100g を基準として $0.01 \sim 10\text{mmol}$ 使用されることを特徴とする、請求項 7 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 9】

前記有機金属化合物と前記化学式 2 で表される化合物とのモル比は、 $1 : 0.1 \sim 1 : 10$ であることを特徴とする、請求項 7 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

20

【請求項 10】

前記重合段階が、極性添加剤をさらに含んで行われることを特徴とする、請求項 7 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 11】

前記極性添加剤は、前記単量体総 100g を基準として $0.001 \sim 50\text{g}$ の範囲以内の量で含まれることを特徴とする、請求項 10 に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 7 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法により製造された変性共役ジエン系重合体。

30

【請求項 13】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の変性共役ジエン系重合体 100 重量部に対して補強性充填剤 $0.1 \sim 200$ 重量部を含んでなることを特徴とする、ゴム組成物。

【請求項 14】

前記変性共役ジエン系重合体 $10 \sim 100$ 重量% と他のゴム $0 \sim 90$ 重量% とからなる重合体混合物 100 重量部に、シリカ $5 \sim 200$ 重量部及びシランカップリング剤 $2 \sim 20$ 重量部を含んでなることを特徴とする、請求項 13 に記載のゴム組成物。

【請求項 15】

前記ゴム組成物が、カーボンブラック $0.1 \sim 100$ 重量部をさらに含むことを特徴とする、請求項 13 に記載のゴム組成物。

40

【請求項 16】

前記補強性充填剤がシリカ系充填剤であることを特徴とする、請求項 13 に記載のゴム組成物。

【請求項 17】

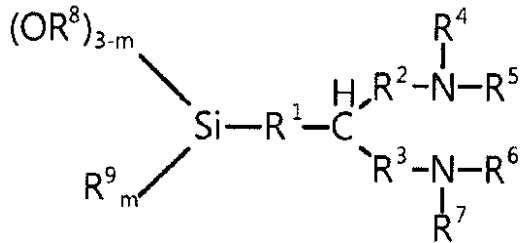
請求項 13 に記載のゴム組成物を含んでなるタイヤ。

【請求項 18】

下記化学式 2 で表される化合物であることを特徴とする変性剤；

【化 3】

〔化学式 2〕



10

前記化学式 2 において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はアルキレン基（ $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $n = 1 \sim 15$ ）であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキルシリル基であり、 R^8 は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、そして、 m は 0 ~ 2 の整数である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本記載は、変性共役ジエン系重合体、その製造方法及び該変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物に係り、より詳細には、補強性充填剤との相溶性、発熱性、引張強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェット路面抵抗性などに優れた変性共役ジエン系重合体、その製造方法及び該変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

最近、二酸化炭素排出量の抑制を含め、環境に対する配慮が社会的要請となっており、これに対する対応として自動車に対する低燃費化要求が高まっている。

【0003】

自動車用タイヤ、特に地面と接するタイヤトレッドの材料として、転がり抵抗が小さい材料の開発が要求されており、ウェット路面抵抗性（wet skid resistance）に優れ、十分な耐摩耗性、破断伸び率（breaking strength）を有する材料の開発が求められている。

30

【0004】

一方、タイヤトレッドの補強性充填剤としては、カーボンブラック及びシリカなどが使用されており、補強性充填剤としてシリカを用いると、ヒステリシロス（hysteresis loss）が低くなり、ウェット路面抵抗性が向上するという長所がある。疎水性表面を有するカーボンブラックに比べて、親水性表面を有するシリカは、共役ジエン系ゴムとの親和性が低いため、ゴムに対するシリカの分散性が悪いという欠点を有しており、そのため、ゴムに対するシリカの分散性を改善させたり、シリカ-ゴム間の結合が行われるようにするための別途のシランカップリング剤の使用を必要とする。

40

【0005】

上記のような問題点を解決するために、運動性の高いゴム分子末端部に、シリカとの親和性や反応性を有する官能基を導入することによって、共役ジエン系ゴムに対するシリカの分散性を改善し、また、ゴム分子末端部をシリカ粒子との結合で密封することによって、ヒステリシスを低減しようとする試みがなされている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明者らは、前記従来技術の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、補強性充填剤としてシリカを使用する場合に、シリカとの優れた相溶性を有すると共に、

50

耐摩耗性、低燃費性及びウェット路面抵抗性に優れた変性共役ジエン系重合体及びそれを含むゴム組成物の提供が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

本記載の目的は、補強性充填剤との相溶性、発熱性、引張強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェット路面抵抗性に優れた変性共役ジエン系重合体を提供することにある。

【0008】

本記載の他の目的は、前記変性共役ジエン系重合体を製造する方法を提供することにある。

【0009】

本記載の更に他の目的は、前記変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物及びそのゴム組成物を含むタイヤを提供することにある。

10

【0010】

本記載の更に他の目的は、前記変性共役ジエン系重合体の製造に使用される変性剤を提供することにある。

【0011】

本記載の上記目的及びその他の目的は、下記に説明される本記載によって全て達成することができる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

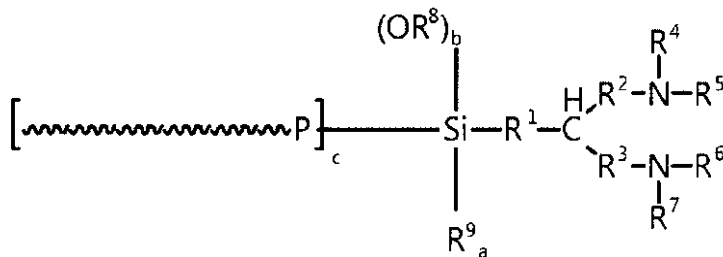
上記目的を達成するために、本記載は、下記化学式1で表される重合体である変性共役ジエン系重合体を提供する。

20

【0013】

【化1】

[化学式1]



30

【0014】

前記化学式1において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はアルキレン基(- $(CH_2)_n$ -、 $n=1\sim 15$)であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキルシリル基であり、 R^8 は炭素数1~15のアルキル基であり、そして、Pは共役ジエン系重合体鎖である。

【0015】

前記化学式1において、 a は0~2の整数であり、 b は0~2の整数であり、 c は1~3の整数であり、 $a+b+c$ は3を満足しなければならない。

40

【0016】

前記化学式1において、前記共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体の共重合体である。

【0017】

また、本記載は、(a)有機金属化合物を含む溶媒中で、共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体の混合物を含む反応混合物を重合させて、金属末端を有する活性共役ジエン系重合体を形成する重合段階と；(b)前記活性共役ジエン系重合体に、変性剤として下記化学式2で表される化合物を投入して変性させる変性段階

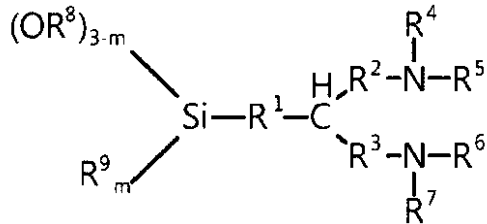
50

と；を含む変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

【0018】

【化2】

[化学式2]



10

【0019】

前記化学式2において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はアルキレン基（ $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $n=1\sim 15$ ）であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキルシリル基であり、 R^8 は炭素数1～15のアルキル基であり、 m は0～2の整数である。

【0020】

また、本記載は、前記変性共役ジエン系重合体100重量部に対して補強性充填剤0.1～200重量部を含むゴム組成物を提供する。

20

【0021】

また、本記載は、前記ゴム組成物を含むタイヤを提供する。

【0022】

また、本記載は、前記変性共役ジエン系重合体の製造に使用される変性剤を提供する。

【発明の効果】

【0023】

本記載に係る変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物は、補強性充填剤としてシリカを配合する場合に、高い相溶性と共に優れた発熱性、引張強度、耐摩耗性、低燃費性及びウェット路面抵抗性を示す効果がある。

30

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本記載の変性共役ジエン系重合体、その製造方法、該変性共役ジエン系重合体を含むゴム組成物及び該ゴム組成物を含むタイヤなどについて詳細に説明する。

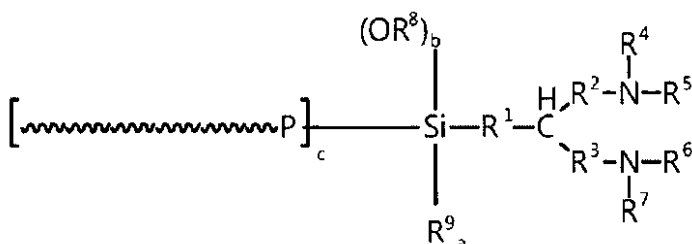
【0025】

本記載の変性共役ジエン系重合体は、下記化学式1で表される重合体である。

【0026】

【化3】

[化学式1]



40

50

【0027】

前記化学式1において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はアルキレン基($-(CH_2)_n-$ 、 $n=1\sim 15$)であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキルシリル基であり、 R^8 は炭素数1~15のアルキル基であり、そして、Pは共役ジエン系重合体鎖である。

【0028】

前記化学式1において、 a は0~2の整数であり、 b は0~2の整数であり、 c は1~3の整数であり、 $a+b+c$ は3を満足しなければならない。

【0029】

前記 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、一例として、アルキル基であり、好ましくは、炭素数1~15のアルキル基である。 10

【0030】

前記 R^1 、 R^2 及び R^3 は、一例として、アルキレン基であり、好ましくは、炭素数1~15のアルキレン基である。

【0031】

更に他の一例として、前記 R^1 、 R^2 及び R^3 は、2価のアルキルシリル基であり、好ましくは、2価の炭素数1~15のアルキルシリル基である。

【0032】

本記載のアルキルシリル基は、一例として、アルキレン-シリル-アルキレン、シリル-アルキレン、あるいはアルキレン-シリルで連結された基であってもよい。 20

【0033】

前記共役ジエン系重合体鎖は、一例として、共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体の共重合体であってもよい。

【0034】

更に他の一例として、前記共役ジエン系重合体鎖は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体との合計100重量%を基準として芳香族ビニル単量体0.0001~40重量%、好ましくは10~35重量%、より好ましくは20~30重量%を含む、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体の共重合体であってもよい。

【0035】

前記共役ジエン系重合体は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体のランダム共重合体であってもよい。 30

【0036】

前記共役ジエン系単量体は、一例として、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、イソプレン及び2-フェニル-1,3-ブタジエンからなる群から選択された1種以上であってもよく、更に他の一例としては、1,3-ブタジエンであってもよいが、これに限定されるものではない。

【0037】

前記芳香族ビニル単量体は、一例として、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-(*p*-メチルフェニル)スチレン、及び1-ビニル-5-ヘキシルナフタレンからなる群から選択された1種以上であってもよく、更に他の一例としては、スチレンまたは α -メチルスチレンであってもよいが、これに限定されるものではない。 40

【0038】

前記変性共役ジエン系重合体のムーニー粘度(Mooney viscosity)は、40以上、好ましくは40~90、より好ましくは45~85、最も好ましくは50~80の範囲以内である。

【0039】

前記変性共役ジエン系重合体の数平均分子量は、1,000~2,000,000g/ 50

mol、好ましくは10,000~1,000,000g/mol、より好ましくは100,000~500,000g/molの範囲以内である。

【0040】

前記変性共役ジエン系重合体のビニル含量は、25%以上、好ましくは30~70%、より好ましくは40~60%の範囲内であり、この範囲内で、重合体のガラス転移温度が上昇することで、タイヤに適用するとき、走行抵抗及び制動力のようなタイヤに要求される物性を満たすことができるだけでなく、燃料消費を低減する効果がある。

【0041】

このとき、ビニル含量は、ビニル基を有する単位体の含量、あるいは共役ジエン系単量体100重量%に対して1,4-添加ではなく、1,2-添加された共役ジエン系単量体の含量を意味する。

【0042】

前記変性共役ジエン系重合体の多分散指数(PDI; polydispersity index)は、0.5~10、好ましくは0.5~5、より好ましくは1.0~2.0の範囲以内である。

【0043】

前記変性共役ジエン系重合体は、粘弾性の特徴において、シリカの配合後、動的機械分析法(DMA; Dynamic-mechanical Analysis)により10Hzで測定する場合、0でのTan値(0での損失弾性率)は、一例として0.6~1、好ましくは0.9~1の範囲内であり、この範囲内で、従来の記載に比べて路面抵抗または湿潤抵抗が大きく向上するという効果がある。

【0044】

また、60でのTan値は、一例として0.06~0.09、好ましくは0.06~0.08の範囲内であり、この範囲内で、従来の記載に比べて転がり抵抗または回転抵抗(RR)が大きく向上する効果を示す。

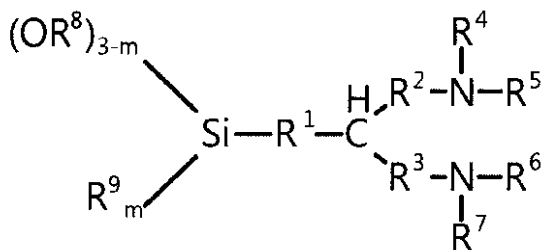
【0045】

また、本記載は、(a)共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体の混合物を、有機金属化合物を含む溶媒中で重合させて、金属末端を有する活性共役ジエン系重合体を形成する段階と；(b)前記活性共役ジエン系重合体に、変性剤として下記化学式2で表される化合物を投入して変性させる変性段階と；を含む変性共役ジエン系重合体の製造方法を提供する。

【0046】

【化4】

[化学式2]



【0047】

前記化学式2において、R¹、R²及びR³はアルキレン基(- (CH₂)_n -、n = 1~15)であり、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁹は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキルシリル基であり、R⁸は炭素数1~15のアルキル基であり、mは0~2の整数である。

【0048】

10

20

30

40

50

前記 R¹ ~ R⁹ は、上述したのと同ーである。

【0049】

重合反応

【0050】

変性共役ジエン系重合体の変性前の状態である共役ジエン系重合体は、共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体を共重合することによって得られる。

【0051】

共役ジエン系重合体の重合工程では、共役ジエン系単量体、または共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体との混合物の共重合を実施する反応器に重合開始剤を供給して重合反応を実施することができる。

10

【0052】

前記共役ジエン系単量体は、一例として、1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ピペリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、イソプレン及び2-フェニル-1,3-ブタジエンからなる群から選択された1種以上であってもよく、更に他の一例としては、1,3-ブタジエンであってもよいが、これに限定されるものではない。

【0053】

前記芳香族ビニル単量体は、一例として、スチレン、*o*-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-(*p*-メチルフェニル)スチレン及び1-ビニル-5-ヘキシルナフタレンからなる群から選択された1種以上であってもよく、更に他の一例として、スチレンまたは*o*-メチルスチレンであってもよいが、これに限定されるものではない。

20

【0054】

前記芳香族ビニル単量体は、共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体との合計100重量%を基準として0.0001~40重量%、好ましくは10~35重量%、より好ましくは20~30重量%であってもよい。

【0055】

前記溶媒は、一例として、炭化水素、好ましくは、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン及びキシレンからなる群から選択された1種以上であってもよい。

30

【0056】

前記有機金属化合物は、一例として、有機アルカリ金属化合物、好ましくは、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機ルビジウム化合物及び有機セシウム化合物からなる群から選択された1種以上であってもよい。

【0057】

更に他の一例として、前記有機金属化合物は、メチルリチウム、エチルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-デシルリチウム、*tert*-オクチルリチウム、フェニルリチウム、1-ナフチルリチウム、*n*-エイコシルリチウム、4-ブチルフェニルリチウム、4-トリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、3,5-ジ-*n*-ヘプチルシクロヘキシルリチウム及び4-シクロペンチルリチウムからなる群から選択された1種以上であってもよい。

40

【0058】

更に他の一例として、前記有機金属化合物は、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、またはこれらの混合物からなる群から選択されたものであってもよい。

【0059】

更に他の一例として、前記有機金属化合物は、ナフチルナトリウム、ナフチルカリウム、リチウムアルコキシド、ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド、リチウムスルホネート、ナトリウムスルホネート、カリウムスルホネート、リチウムアミド、ナトリ

50

ウムアミド及びカリウムアミドからなる群から選択された1種以上であってもよく、また、他の有機金属化合物と併用して使用してもよい。

【0060】

前記有機金属化合物は、一例として、前記単量体総100gを基準として、0.01~10mmol、好ましくは0.05~5mmol、より好ましくは0.1~2mmol、最も好ましくは0.1~1mmol使用される。

【0061】

前記有機金属化合物と前記化学式2で表される化合物とのモル比は、一例として、1:0.1~1:10、好ましくは、1:0.5~1:2である。

【0062】

本記載の金属末端を有する活性共役ジエン系重合体は、重合体アニオンと金属カチオンが結合された重合体を意味する。

【0063】

本記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、一例として、前記重合段階が極性添加剤をさらに含んで行われてもよい。

【0064】

前記極性添加剤は、一例として、塩基であり、好ましくは、エーテル、アミン、またはこれらの混合物からなる群から選択されたものであり、より好ましくは、テトラヒドロフラン、ジテトラヒドロフリルプロパン、ジエチルエーテル、シクロアミルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレンメチルエーテルジメチルエーテル、エチレンジメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジメチルエーテル、tert-ブトキシエトキシエタン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、(ジメチルアミノエチル)エチルエーテル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、及びこれらのうち2以上の混合物からなる群から選択されたものであり、最も好ましくは、ジテトラヒドロフリルプロパン、トリエチルアミンまたはテトラメチルエチレンジアミンである。

【0065】

前記極性添加剤は、一例として、投入される単量体総100gを基準として、0.001~50g、0.001~10g、0.005~1g、好ましくは、0.005~0.1gの範囲以内の量で使用することができる。

【0066】

更に他の一例として、前記極性添加剤は、投入される有機金属化合物総1mmolを基準として0.001~10g、好ましくは0.005~1g、より好ましくは0.005~0.1gの範囲以内の量で使用することができる。

【0067】

共役ジエン系単量体と芳香族ビニル単量体とを共重合させる場合、これらの反応速度の差によって一般にブロック共重合体が製造されやすいが、前記極性添加剤を添加する場合、前記共役ジエン系単量体に比べて相対的に反応速度が遅い芳香族ビニル化合物の反応速度を増加させることで、これに相応する共重合体の微細構造の変化、例えば、ランダム共重合体の合成を誘導する効果がある。

【0068】

前記重合段階の重合は、一例として、アニオン重合であってもよい。

【0069】

更に他の一例として、前記重合段階の重合は、アニオンによる成長反応によって活性末端を得るリビングアニオン重合であってもよい。

【0070】

前記重合段階の重合は、一例として、昇温重合または定温重合であってもよい。

【0071】

前記昇温重合は、有機金属化合物を投入した後、任意に熱を加えて反応温度を高める段階を含む重合を意味し、前記定温重合は、有機金属化合物を投入した後、任意に熱を加え

10

20

30

40

50

ない重合を意味する。

【0072】

前記重合段階の重合温度は、一例として、 $-20 \sim 200$ 、好ましくは $0 \sim 150$ 、より好ましくは $10 \sim 120$ の範囲以内である。

【0073】

変性反応

【0074】

本記載による変性共役ジエン系重合体は、前記重合段階で収得される活性共役ジエン系共重合体を、変性剤として前記化学式2で表される化合物と反応させることによって収得することができ、前記変性剤は、アルコキシ基で置換されたシリル基と窒素原子を有する化合物であってもよい。

10

【0075】

前記変性段階は、一例として、前記化学式2で表される化合物を1種以上、好ましくは、2～3種さらに含んで行うことができる。

【0076】

また、前記変性段階は、一例として、 $0 \sim 90$ で、1分～5時間反応させることを行うことができる。

【0077】

本記載の変性共役ジエン系重合体の製造方法は、一例として、回分式重合方法、あるいは一つまたは2つ以上の反応器を含む連続式重合方法で行うことができる。

20

【0078】

本記載の変性共役ジエン系重合体は、一例として、前記変性共役ジエン系重合体の製造方法により製造されることを特徴とする。

【0079】

本記載のゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体100重量部に対して補強性充填剤 $0.1 \sim 200$ 重量部を含んでなることを特徴とする。

【0080】

前記ゴム組成物は、一例として、他のゴムをさらに含むことができる。

【0081】

前記他のゴムは、一例として、スチレン-ブタジエンゴム(SBR; styrene-butadiene rubber)、ブタジエンゴム(BR; butadiene rubber)、天然ゴム、またはこれらの混合物からなる群から選択されたものであってもよい。

30

【0082】

前記スチレン-ブタジエンゴムは、一例として、ソリューションスチレン-ブタジエンゴム(SSBR; solution styrene-butadiene rubber)であってもよい。

【0083】

本記載のゴム組成物は、一例として、前記変性共役ジエン系重合体 $20 \sim 100$ 重量部、及び他のゴム $0.1 \sim 80$ 重量部を含むことができる。

40

【0084】

更に他の一例として、本記載のゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体 $20 \sim 99$ 重量部、及び他のゴム $1 \sim 80$ 重量部を含むことができる。

【0085】

更に他の一例として、本記載のゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体 $10 \sim 100$ 重量部、他のゴム $0.1 \sim 90$ 重量部、シリカ $5 \sim 200$ 重量部及びシランカップリング剤 $2 \sim 20$ 重量部を含むことができる。

【0086】

更に他の一例として、本記載のゴム組成物は、前記ゴム組成物にカーボンブラック $0.1 \sim 100$ 重量部をさらに含むことができる。

50

【0087】

更に他の一例として、本記載のゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体10～100重量部、他のゴム0.1～90重量部、シリカ5～200重量部及びシランカップリング剤2～20重量部を含み、前記変性共役ジエン系重合体及びこれと異なる共役ジエン系重合体の重量の合計は100重量部であるものであってもよい。

【0088】

更に他の一例として、本記載のゴム組成物は、前記ゴム組成物にカーボンブラック0.1～100重量部をさらに含むことができる。

【0089】

更に他の一例として、本記載のゴム組成物は、前記変性共役ジエン系重合体10～100重量%と他のゴム0～90重量%とからなる重合体混合物100重量部、シリカ5～200重量部、及びシランカップリング剤2～20重量部を含んでなるものであってもよい。

10

【0090】

更に他の一例として、本記載のゴム組成物は、前記ゴム組成物にカーボンブラック0.1～100重量部をさらに含むことができる。

【0091】

前記補強性充填剤は、一例として、10～150重量部、好ましくは、50～100重量部の範囲以内の量で使用することができる。

【0092】

前記補強性充填剤は、一例として、カーボンブラック、シリカ系充填剤、またはこれらの混合物からなる群から選択されたものであってもよい。

20

【0093】

更に他の一例として、前記補強性充填剤はシリカであってもよく、この場合、分散性が大きく改善され、また、シリカ粒子が本記載の変性共役ジエン系重合体の末端と結合（密封）することによって、ヒステリシスロスが大きく減少する効果がある。

【0094】

前記ゴム組成物は、一例として、オイル1～100重量部をさらに含むことができる。

【0095】

前記オイルは、一例として、鉱物油や軟化剤などであってもよい。

30

【0096】

前記オイルは、一例として、共役ジエン系共重合体100重量部に対して10～100重量部、好ましくは、20～80重量部の範囲以内の量で使用することができ、この範囲内で、前記ゴム組成物の物性がよく発現し、また、前記ゴム組成物を適当に軟化させることで、加工性に優れるという効果がある。

【0097】

前記ゴム組成物は、一例として、タイヤまたはタイヤトレッドの材料として用いることができる。

【0098】

本記載のタイヤは、本記載の変性共役ジエン系重合体ゴム組成物を含むことを特徴とする。

40

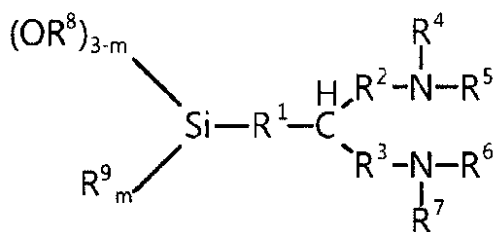
【0099】

本記載の変性剤は、下記化学式2で表される化合物であることを特徴とする。

【0100】

【化 5】

[化学式 2]



10

【0101】

前記化学式 2 において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はアルキレン基 ($-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $n = 1 \sim 15$) であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^9 は、それぞれ独立してアルキル基またはアルキルシリル基であり、 R^8 は炭素数 1 ~ 15 のアルキル基であり、 m は 0 ~ 2 の整数である。

【0102】

以下、本記載の理解を助けるために好適な実施例を提示するが、下記の実施例は本記載を例示するものに過ぎず、本記載の範疇及び技術思想の範囲内で様々な変更及び修正が可能であるということは当業者にとって明らかであり、このような変更及び修正が添付の特許請求の範囲に属することも当然なものである。

20

【実施例】

【0103】

実施例 1

【0104】

20 L のオートクレーブ反応器に、スチレン 270 g、1, 3 - ブタジエン 710 g、 n - ヘキサン 5000 g、極性添加剤として 2, 2 - ビス(2 - オキシラニル)プロパン 0.8 g を入れた後、反応器内の温度を 40 に昇温した。反応器内の温度が 40 に達したとき、 n - ブチルリチウム 4 mmol を反応器に投入して、断熱昇温反応を安定するまで進行させた。断熱昇温反応が終わった後、約 20 分経過した後、1, 3 - ブタジエン 20 g を投入した。5 分後、3 - ジメチルアミノ - 2 - ((ジメチルアミノメチル)プロピル)トリメトキシシラン 5 mmol を投入し、15 分間反応させた。その後、エタノールを用いて重合反応を停止させ、酸化防止剤であるブチルヒドロキシトルエン(BHT) 0.3 重量% がヘキサンに溶けている溶液 5 ml を添加した。

30

【0105】

前記重合物を、スチームで加熱した温水に入れ、攪拌して溶媒を除去した後、ロール乾燥して残量の溶媒と水を除去して、変性共役ジエン系重合体を製造した。このように製造された変性共役ジエン系重合体に対する分析結果は、下記表 1 に示す。

【0106】

実施例 2

【0107】

上記実施例 1 において、変性剤である 3 - ジメチルアミノ - 2 - ((ジメチルアミノメチル)プロピル)トリメトキシシランを 3 mmol 入れたこと以外は、上記実施例 1 と同様の方法で変性共役ジエン系重合体を製造した。このように製造された共役ジエン系重合体に対する分析結果は、下記表 1 に示す。

40

【0108】

実施例 3

【0109】

上記実施例 1 において、変性剤である 3 - ジメチルアミノ - 2 - ((ジメチルアミノメ

50

チル)プロピル)トリメトキシシランの代わりに、3-ジメチルアミノ-2-(ジメチルアミノメチル)プロピル)トリエトキシシランを入れたこと以外は、上記実施例1と同様の方法で変性共役ジエン系重合体を製造した。このように製造された共役ジエン系重合体に対する分析結果は、下記表1に示す。

【0110】

比較例1

【0111】

韓国所在の(株)LG化学の生産製品である未変性共役ジエン系重合体2550-Hに対する分析結果を、下記表1に示す。

【0112】

比較例2

【0113】

上記実施例1において、3-ジメチルアミノ-2-(ジメチルアミノメチル)プロピル)トリメトキシシランの代わりに、カップリング剤であるジメチルジクロロシランを使用したこと以外は、上記実施例1と同様の方法で共役ジエン系重合体を製造した。このように製造された共役ジエン系重合体に対する分析結果は、下記表1に示す。

【0114】

[試験例]

【0115】

上記実施例1乃至3及び比較例1乃至2で製造された共役ジエン系重合体の分析は、下記の方法で測定した。

【0116】

a) ムーニー粘度: ALPHA Technologies社の商品名MV-2000を用いて、重量15g以上の2個の試片を用いて1分間予熱した後、100で4分間測定した。

【0117】

b) ゲル透過クロマトグラフィー(GPC; gel permeation chromatography): 重合された高分子(Polymer)の分子量及び分子量分布を知るために、40の条件下で、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)分析を行った。カラムは、Polymer Laboratories社の商品名PLgel Olexisカラム2本とPLgel mixed-Cカラム1本を組み合わせた。新しく交替したカラムは全て混床(mixed bed)タイプのカラムを使用した。分子量の計算時に、ゲル透過クロマトグラフィー標準物質(GPC Standard material)としてポリスチレン(Polystyrene)を使用した。分析の結果、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)及び多分散度(Polydispersity)を確認した。

【0118】

10

20

30

【表 1】

区分	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
試料	A	B	C	D	E
n-ブチルリチウム(mmol)	4	4	4	4	4
極性添加剤(g)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
変性剤(mmol)	a *	5	3	-	-
	b *	-	-	5	-
カップリング剤	c	-	-	-	1.2
TDAE オイル	phr	-	-	37.5	-
ムーニー粘度(MV)	62	68	60	61	64
NMR(%)	SM	26	26	26	27
	Vinyl	42	43	42	49
GPC(X10 ⁴)	Mn	30	29	30	47
	Mw	38	43	37	98
	PDI	1.3	1.5	1.2	2.1

注)

a : 3-ジメチルアミノ-2-((ジメチルアミノメチル)プロピル)トリメトキシシラン

b : 3-ジメチルアミノ-2-((ジメチルアミノメチル)プロピル)トリエトキシシラン

c : ジメチルジクロロシラン

NMR : 核磁気共鳴分光分析法 (Nuclear Magnetic Resonance ; プロトン核磁気共鳴分光分析法 (¹H-NMR))

SM : スチレン単量体

Vinyl : ビニル単量体として1, 3-ブタジエン

10

20

30

【 0 1 1 9 】

【表 2】

(単位:重量部)	S-1	S-2
ゴム	100.0	137.5
シリカ	70.0	70.0
カップリング剤	11.02	11.2
オイル	33.75	.
亜鉛華	3.0	3.0
ステアリン酸	2.0	2.0
酸化防止剤	2.0	2.0
老化防止剤	2.0	2.0
ワックス	1.0	
ゴム促進剤	1.75	1.75
硫黄	1.5	1.5
加硫促進剤	2.0	2.0
総重量	230.2	234.0

10

20

【0120】

上記表 1 に示した試料のうち A、B 及び C を原料ゴムとして、上記表 2 に示した配合条件で配合して共役ジエン系重合体ゴム組成物を製造した。A 及び C は S - 1 の配合条件で、B は S - 2 の配合条件で配合を行った。

【0121】

前記共役ジエン系重合体のゴム組成物の混練方法としては、温度制御装置付きバンバリーミキサーを用いて、第一段の混練では、80rpm の条件で、原料ゴム（共役ジエン系重合体）、充填剤、有機シランカップリング剤、オイル、亜鉛華、ステアリン酸、酸化防止剤、老化防止剤、ワックス及び促進剤を混練した。このとき、混練機の温度を制御し、140～150 の排出温度で 1 次配合物を得た。第二段の混練として、1 次配合物を室温まで冷却した後、混練機にゴム、硫黄及び加硫促進剤を加え、45～60 の排出温度で 2 次配合物を得た。第三段の混練として、2 次配合物を成型し、180 で T90 + 10 分間、加硫プレスにて加硫して加硫ゴムを製造した。

30

【0122】

各製造された加硫ゴムの物性は、以下の方法で測定した。

【0123】

1) 引張実験

40

【0124】

ASTM 412 (ASTM; American Society for Testing and Materials) の引張試験法により、試験片の切断時の引張強度及び 300% 伸張時の引張応力 (300% モジュラス) を測定した。

【0125】

2) 粘弾性特性

【0126】

TA Instruments 社の動的機械分析器を使用した。ねじりモードで周波数 10Hz、各測定温度 (0～60) で歪みを変化させて Tan 値を測定した。ペイン

50

効果は、歪み 0.2% ~ 40%での最小値と最大値との差で示した。ペイン効果が小さいほど、シリカなどの充填剤の分散性が良い。低温 0 °C での $Tan\delta$ 値が高いものほどウェット路面抵抗性に優れ、高温 60 °C での $Tan\delta$ 値が低いものほどヒステリシス損失が少なく、タイヤの低転がり抵抗性、すなわち、低燃費性に優れる。下記表 3 に加硫ゴムの物性を示す。

【0127】

【表 3】

区分	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 3	比較例 4
試料	A	B	C	D	E
300%モジュラス(Kgf/cm ²)	123	123	122	110	96
引張強度(Kgf/cm ²)	189	192	188	191	174
0°Cでの $Tan\delta$ 値	0.883	0.881	0.851	0.791	0.497
60°Cでの $Tan\delta$ 値	0.062	0.064	0.066	0.085	0.096
60°C $\Delta G'$ (ペイン効果)	0.34	0.34	0.35	0.64	0.95

10

【0128】

上記表 3 の結果からわかるように、本記載に係る実施例 4 ないし 6 の変性共役ジエン系重合体ゴム組成物の場合、比較例 3 及び 4 に比べて 300%モジュラス(引張応力)が大きく向上し、また、0 °C での $Tan\delta$ 値が比較例 3 及び 4 に比べて高いので、タイヤに本記載の変性共役ジエン系重合体が含まれる場合、ウェット路面での抵抗性が高いことが確認できた。

20

【0129】

また、本記載に係る実施例 4 ないし 6 の変性共役ジエン系重合体の場合、60 °C での $Tan\delta$ 値が比較例 3 及び 4 に比べてさらに低いので、タイヤに本記載の変性共役ジエン系重合体が含まれる場合、転がり抵抗が従来技術に比べて低い値を有することが確認できた。

30

【0130】


また、本記載に係る実施例 4 ないし 6 の変性共役ジエン系ゴム共重合体の場合、60 °C でペイン効果($\Delta G'$ 値)が比較例 3 及び 4 に比べて低いので、シリカの分散度が大きく向上したことが確認できた。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007915

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08C 19/25(2006.01)i, C08C 19/22(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i</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) C08C 19/25; C08C 19/22; C08K 3/04; C08L 9/00; C08F 236/04; C08F 236/10; C08L 15/00; B60C 1/00 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: diene, denaturation, methoxysilane, ethoxysilane, diamine, tire		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2007-0017122 A (JSR CORP.) 08 February 2007 See abstract; pages 4, 5, 10, 11; claims 1, 2, 5.	1-18
A	KR 10-2003-0083736 A (ZEON CORP.) 30 October 2003 See abstract; pages 3, 5; claims 1, 2, 8, 10.	1-18
A	KR 10-2013-0018729 A (JSR CORP.) 25 February 2013 See abstract; paragraphs [0026]-[0033]; claims 1, 6-9.	1-18
A	KR 10-2002-0095212 A (JAPAN ELASTOMER CO., LTD.) 20 December 2002 See abstract; pages 2, 4-7; claims 1, 5.	1-18
A	KR 10-2013-0059360 A (JSR CORP.) 05 June 2013 See abstract; paragraphs [0028], [0030], [0034]-[0037], [0042], [0049]; claims 1, 9-13.	1-18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 23 JUNE 2014 (23.06.2014)		Date of mailing of the international search report 24 JUNE 2014 (24.06.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-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/KR2013/007915

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0017122 A	08/02/2007	CN 1993415 A	04/07/2007
		CN 1993415 B	26/05/2010
		CN 1993415 C0	04/07/2007
		EP 1721930 A1	15/11/2006
		JP 4775582 B2	21/09/2011
		KR 10-1158141 B1	19/06/2012
		US 2007-0185267 A1	09/08/2007
		US 7981966 B2	19/07/2011
		WO 2005-085343 A1	15/09/2005
		KR 10-2003-0083736 A	30/10/2003
CN 1509297 C0	18/04/2007		
EP 1380604 A1	14/01/2004		
EP 1380604 B1	02/01/2008		
JP 2002-338741 A	27/11/2002		
JP 2002-338744 A	27/11/2002		
JP 3951755 B2	01/08/2007		
JP 4000874 B2	31/10/2007		
KR 10-0845448 B1	10/07/2008		
US 2004-0092645 A1	13/05/2004		
US 7045578 B2	16/05/2006		
WO 02-074820 A1	26/09/2002		
KR 10-2013-0018729 A	25/02/2013	CA 2794701 A1	13/10/2011
		CN 102781968 A	14/11/2012
		EP 2554553 A1	06/02/2013
		JP 5196070 B2	15/05/2013
		US 2013-0023623 A1	24/01/2013
		WO 2011-125698 A1	13/10/2011
KR 10-2002-0095212 A	20/12/2002	CN 1457341 A	19/11/2003
		CN 1457341 C0	26/07/2006
		EP 1275660 A1	15/01/2003
		EP 1275660 B1	08/10/2008
		JP 4130127 B2	06/08/2008
		JP 5116198 B2	09/01/2013
		KR 10-0576592 B1	04/05/2006
		TW 575629 A	11/02/2004
		US 2003-0119966 A1	26/06/2003
		US 7005469 B2	28/02/2006
WO 02-064636 A1	22/08/2002		
KR 10-2013-0059360 A	05/06/2013	CN 102933608 A	13/02/2013
		EP 2581391 A1	17/04/2013
		US 2013-0085228 A1	04/04/2013
		WO 2011-155326 A1	15/12/2011

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2013/007915

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08C 19/25(2006.01)i, C08C 19/22(2006.01)i, C08F 236/10(2006.01)i, C08L 15/00(2006.01)i, B60C 1/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08C 19/25; C08C 19/22; C08K 3/04; C08L 9/00; C08F 236/04; C08F 236/10; C08L 15/00; B60C 1/00 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: 디엔, 변성, 메톡시실란, 에톡시실란, 디아민, 타이어		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2007-0017122 A (JSR CORP.) 2007.02.08 요약; 페이지 4, 5, 10, 11; 청구항 1, 2, 5 참조.	1-18
A	KR 10-2003-0083736 A (ZEON CORP.) 2003.10.30 요약; 페이지 3, 5; 청구항 1, 2, 8, 10 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0018729 A (JSR CORP.) 2013.02.25 요약; 문단 [0026]-[0033]; 청구항 1, 6-9 참조.	1-18
A	KR 10-2002-0095212 A (JAPAN ELASTOMER CO., LTD.) 2002.12.20 요약; 페이지 2, 4-7; 청구항 1, 5 참조.	1-18
A	KR 10-2013-0059360 A (JSR CORP.) 2013.06.05 요약; 문단 [0028], [0030], [0034]-[0037], [0042], [0049]; 청구항 1, 9-13 참조.	1-18
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 06월 23일 (23.06.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 06월 24일 (24.06.2014)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163	

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/007915

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0017122 A	2007/02/08	CN 1993415 A	2007/07/04
		CN 1993415 B	2010/05/26
		CN 1993415 C0	2007/07/04
		EP 1721930 A1	2006/11/15
		JP 4775582 B2	2011/09/21
		KR 10-1158141 B1	2012/06/19
		US 2007-0185267 A1	2007/08/09
		US 7981966 B2	2011/07/19
		WO 2005-085343 A1	2005/09/15
		KR 10-2003-0083736 A	2003/10/30
CN 1509297 C0	2007/04/18		
EP 1380604 A1	2004/01/14		
EP 1380604 B1	2008/01/02		
JP 2002-338741 A	2002/11/27		
JP 2002-338744 A	2002/11/27		
JP 3951755 B2	2007/08/01		
JP 4000874 B2	2007/10/31		
KR 10-0845448 B1	2008/07/10		
US 2004-0092645 A1	2004/05/13		
US 7045578 B2	2006/05/16		
WO 02-074820 A1	2002/09/26		
KR 10-2013-0018729 A	2013/02/25	CA 2794701 A1	2011/10/13
		CN 102781968 A	2012/11/14
		EP 2554553 A1	2013/02/06
		JP 5196070 B2	2013/05/15
		US 2013-0023623 A1	2013/01/24
		WO 2011-125698 A1	2011/10/13
KR 10-2002-0095212 A	2002/12/20	CN 1457341 A	2003/11/19
		CN 1457341 C0	2006/07/26
		EP 1275660 A1	2003/01/15
		EP 1275660 B1	2008/10/08
		JP 4130127 B2	2008/08/06
		JP 5116198 B2	2013/01/09
		KR 10-0576592 B1	2006/05/04
		TW 575629 A	2004/02/11
		US 2003-0119966 A1	2003/06/26
		US 7005469 B2	2006/02/28
WO 02-064636 A1	2002/08/22		
KR 10-2013-0059360 A	2013/06/05	CN 102933608 A	2013/02/13
		EP 2581391 A1	2013/04/17
		US 2013-0085228 A1	2013/04/04
		WO 2011-155326 A1	2011/12/15

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
B 6 0 C 1/00 (2006.01) B 6 0 C 1/00 A

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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

(72) 発明者 キュン・フン・キム
 大韓民国・テジョン・305-738・ユソン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ユン・チェル・チェ
 大韓民国・テジョン・305-738・ユソン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ロ・ミ・イ
 大韓民国・テジョン・305-738・ユソン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 フン・ヤル・チェ
 大韓民国・テジョン・305-738・ユソン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72) 発明者 ムン・ソク・チュン
 大韓民国・テジョン・305-738・ユソン・グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

F ターム(参考) 4J002 AC111 DA038 DJ016 EX007 EX027 FD016 GN01
 4J100 AB02P AS02Q BA31H BA71H BA75H BA76H BA77H CA04 CA31 DA01
 HC44 HC77 HC78 JA29