

명세서

발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 고무 조성물

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2019. 09. 30.자 한국 특허 출원 제10-2019-0121197호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 기재된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 가공성이 뛰어나면서도 인장강도 및 점탄성 특성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.
- [5]

배경기술

- [6] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 회전저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 젖은 노면 저항성으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.
- [7] 타이어의 회전저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게 하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50°C 내지 80°C의 반발탄성, $\tan \delta$, 굽리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 $\tan \delta$, 굽리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.
- [8] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 젖은 노면 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 중합체 또는 공중합체가 유화중합이나 용액중합에 의해 제조되어 타이어용 고무로서 이용되고 있다. 이 중, 유화중합에 비해 용액중합이 갖는 최대의 장점은 고무 물성을 규정하는 비닐 구조 함량 및 스티렌 함량을 임의로 조절할 수 있고, 커플링(coupling)이나, 변성(modification) 등에 의해 분자량 및 물성 등을 조절할 수 있다는 점이다. 따라서, 최종 제조된 SBR 이나 BR의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임을 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.
- [9] 이러한 용액중합 SBR이 타이어용 고무 재료로 사용되는 경우, 상기 SBR 내의 비닐 함량을 증가시킴으로써 고무의 유리전이온도를 상승시켜 주행저항 및 제동력과 같은 타이어 요구 물성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도를 적절히 조절함으로써 연료소모를 줄일 수 있다. 상기 용액중합 SBR은 음이온

중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 사용되고 있다. 예를 들어, 미국특허 제4,397,994호에는 일관능성 개시제인 알킬리튬을 이용하여 비극성 용매 하에서 스티렌-부타디엔을 중합하여 얻어진 중합체의 사슬 말단의 활성 음이온을 주석화합물과 같은 결합제를 사용하여 결합시킨 기술을 제시하였다.

- [10] 한편, 상기 SBR 또는 BR의 중합은 회분식(batch) 또는 연속식 중합에 의해 실시될 수 있는데, 회분식 중합에 의하는 경우, 제조된 중합체의 분자량 분포가 좁아 물성 개선 측면에서 장점이 있으나, 생산성이 낮고, 가공성이 열악한 문제점이 있고, 연속식 중합에 의하는 경우, 중합이 연속적으로 이루어져 생산성이 뛰어나고, 가공성 개선 측면에서 장점이 있으나, 분자량 분포가 넓어 물성이 열악한 문제점이 있다. 이에, SBR 또는 BR 제조 시, 생산성, 가공성 및 물성을 모두 동시에 개선시키기 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

[11] [선행기술문헌]

[12] (특허문헌 1) US4397994 A

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 고분자량을 가지면서도 조절된 무니 완화 면적을 가져 고무 조성물 배합 후 무니점도가 낮아 타이어 제조 시 가공성이 뛰어나면서도, 인장 특성 등의 물성이 우수하고, 점탄성 특성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[15]

과제 해결 수단

- [16] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 하기 수학적 식 1로 표시되는 100°C에 측정된 무니 완화 면적(MLRA)이 1500 MU-s 이상인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[17] [수학적 식 1]

[18]

$$A = \frac{k}{(a+1)} [t_f^{(a+1)} - t_o^{(a+1)}]$$

[19] 상기 수학적 식 1에서,

[20] A는 무니 완화 면적(MLRA)이고,

[21] k는 무니점도계의 로터 작동을 멈추고 1초 후의 무니절편이며,

- [22] a는 무니 완화율이고,
 [23] t_0 은 무니 완화 개시시점이고,
 [24] t_f 는 무니 완화 완료시점이다.
 [25] 또한, 본 발명은 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제의 존재 하에, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기(S1) 단계에서 제조된 활성 중합체와 제1 변성제 및 제2 변성제를 반응 또는 커플링시키는 단계(S2)를 포함하고, 상기 제1 변성제는 아미노알콕시실란계 변성제이고, 제2 변성제는 에폭시계 변성제인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
 [26] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[27]

발명의 효과

- [28] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 무니 완화 면적이 1500 MU-s 이상의 값을 가지며, 고분자량을 가짐에도 고무 조성물 배합 후 무니점도가 낮은 값을 가질 수 있고, 이에 따라 가공성이 뛰어나면서도 인장특성 및 점탄성 특성이 우수할 수 있다.
 [29] 또한, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 적어도 일측 말단 이종의 변성제 유래 작용기를 포함함으로써 인장특성 및 점탄성 특성이 더욱 향상될 수 있다.
 [30] 또한, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 활성 중합체와 제1 변성제 및 제2 변성제를 함께 반응 또는 커플링시키는 단계를 포함함으로써 전술한 무니 완화 면적으로 조절되고, 분자 내 제1 및 제2 변성제 유래 작용기를 포함하는 가공성, 인장특성 및 점탄성 특성이 우수한 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.
 [31] 아울러, 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기의 무니 완화 면적을 가지는 변성 공액디엔계 중합체를 포함함으로써 가공성, 인장특성 및 점탄성 특성이 우수한 성형품을 제조할 수 있다.

[32]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
 [34] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는, 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[35]

[36] [용어의 정의]

- [37] 본 발명에서 용어 '무니 완화 면적(MLRA, Mooney Large Relaxation Area)'은 용융된 중합체 내의 사슬 이완의 측정값(척도)으로, 가해진 변형의 제거 후에 더 긴 또는 분지화된 중합체 사슬이 더 많은 에너지를 저장할 수 있고 이완에 더 긴 시간을 필요로 한다는 것을 시사하는 것일 수 있다. 예컨대, 초고분자량 또는 장쇄분지화 중합체의 무니 완화 면적은 동일한 무니 점도를 갖는 중합체와 비교시 넓거나 좁은 분자량의 중합체보다 클 수 있다.
- [38] 본 발명에서 용어 '치환'은 작용기, 원자단, 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환된 것을 의미할 수 있고, 작용기, 원자단 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환되는 경우에는 상기 작용기, 원자단 또는 화합물 내에 존재하는 수소의 개수에 따라 1개 또는 2개 이상의 복수의 치환기가 존재할 수 있으며, 복수의 치환기가 존재하는 경우 각각의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.
- [39] 본 발명에서 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기; 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터서리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기; 및 환형의 포화 탄화수소, 또는 불포화 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 환형의 불포화 탄화수소를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [40] 본 발명에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [41] 본 발명에서 용어 '시클로알킬기(cycloalkyl group)'는 환형의 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [42] 본 발명에서 용어 '아릴기(aryl group)'는 방향족 탄화수소를 의미할 수 있고, 또한 1개의 환이 형성된 단환 방향족 탄화수소(monocyclic aromatic hydrocarbon), 또는 2개 이상의 환이 결합된 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon)을 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [43] 본 발명에서 용어 '헤테로고리기'는 환형의 포화 탄화수소, 또는 불포화 결합을 1개 이상 포함하는 환형의 불포화 탄화수소이되, 탄화수소 내의 탄소 원자가 1개 이상의 헤테로원자로 치환된 것일 수 있고, 여기에서 헤테로원자는 N, O 및 S에서 선택된 것일 수 있다.
- [44] 본 발명에서 용어 '1가 탄화수소기'는 탄화수소기로부터 유도된 1가 치환기를 나타내는 것으로, 예컨대 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 시클로알킬기, 불포화 결합을 1개 이상 포함하는 시클로알킬기 및 아릴기 등의 탄소와 수소가 결합된 1가의 원자단을 나타낼 수 있으며, 상기 1가의 원자단은 그 결합의 구조에 따라 선형 또는 분지형 구조를 가지는 것일 수 있다.
- [45] 본 발명에서 용어 '2가 탄화수소기'는 탄화수소기로부터 유도된 2가 치환기를 나타내는 것으로, 예컨대 알킬렌기, 알케닐렌기, 알카이닐렌기, 시클로알킬렌기, 불포화 결합을 1개 이상 포함하는 시클로알킬렌기 및 아릴렌기 등의 탄소와

수소가 결합된 2가의 원자단을 나타낼 수 있으며, 상기 2가의 원자단은 그 결합의 구조에 따라 선형 또는 분지형 구조를 가지는 것일 수 있다.

[46] 본 발명에서 용어 '단일결합'은 별도의 원자 또는 분자단을 포함하지 않는 단일 공유결합 자체를 의미할 수 있다.

[47] 본 발명에서 용어 '유래 단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.

[48]

[49] [측정방법 및 조건]

[50] 본 발명에서 '중량평균분자량(Mw)', '수평균분자량(Mn)', '분자량 분포(MWD)'는 GPC(Gel permeation chromatograph) 분석을 통하여 분자량을 측정하고, 분자량 분포 곡선을 얻어 측정한 것이다. 또한, 분자량 분포(PDI, MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산한다. 구체적으로, 상기 GPC는 PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용하고 분자량 계산시 GPC 기준물질 (Standard material)은 PS(polystyrene)을 사용하여 실시하며, GPC 측정 용매는 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물을 섞어서 제조한다.

[51]

[52] 변성 공액디엔계 중합체

[53] 본 발명은 고분자량의 중합체가 형성됨에도, 고무 조성물 배합 후 무니점도가 낮아 가공성이 우수하면서도 인장특성 및 점탄성 특성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[54] 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 하기 수학식 1로 표시되는 100°C에 측정된 무니 완화 면적(MLRA)이 1500 MU-s 이상인 것을 특징으로 한다.

[55] [수학식 1]

[56]

$$A = \frac{k}{(a+1)} [t_f^{(a+1)} - t_o^{(a+1)}]$$

[57] 상기 수학식 1에서,

[58] A는 무니 완화 면적(MLRA)이고,

[59] k는 무니점도계의 로터 작동을 멈추고 1초 후의 무니절편이며,

[60] a는 무니 완화율이고,

[61] t_o 는 무니 완화 개시시점이고,

[62] t_f 는 무니 완화 완료시점이다.

[63]

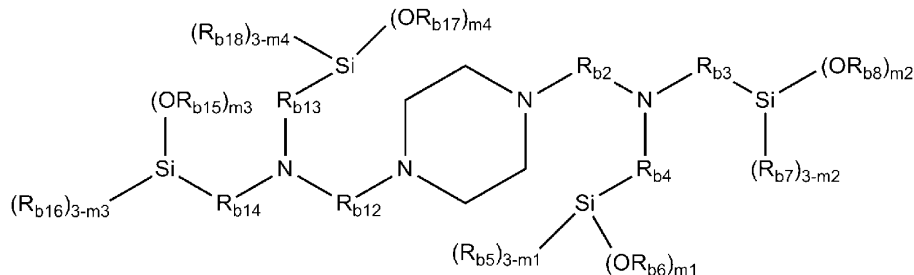
- [64] 여기에서, 무니완화 개시시점은 로터 작동을 멈추고 1초 후의 시점을 나타내는 것일 수 있고, 이는 무니 토크가 k 값을 가질 때의 시점을 의미하는 것일 수 있다. 또한, 무니완화 완료시점은 무니완화 측정시험에서 무니완화 측정이 완료된 시점을 나타내는 것일 수 있다. 즉, $t-t_0$ 는 무니완화시간을 나타내는 것일 수 있다.
- [65] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 t_0 는 1초 일 수 있으며, t_f 는 80초 내지 150초일 수 있다. 다시 말해, 본 발명의 일 실시예에 따른 무니 완화 면적은 1초부터, 80 초 내지 150 초까지의 무니 토크-완화 시간 곡선 아래 적분 면적일 수 있다. 또한, 상기 t_f 는 구체적으로 90 초 내지 130 초, 또는 100 초 내지 120 초일 수 있다.
- [66] 한편, 일반적으로 중합체의 분자량과 무니점도 물성은 비례 관계에 있는 물성으로 서로 동일한 경향성을 나타내며, 고분자량 중합체의 경우 무니점도도 높고 이에 가공성은 좋지 못한 문제가 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 무니 완화 면적이 1500 MU-s 이상의 값을 가짐으로써 가공성이 크게 개선된 효과가 있다.
- [67] 본 발명 변성 공액디엔계 중합체에 있어서 무니 완화 면적이 1500 MU-s 이상인 것은 가공성이 우수하면서도 인장특성 및 점탄성 특성이 우수한 특성을 갖게 하는 일 기술적 수단으로, 상기 무니 완화 면적이 1500 MU-s 이상이면 본 발명에서 목적하는 효과를 발현할 수 있다. 다만, 상기 무니 완화 면적이 매우 큰 값을 가지는 경우 가공성이 저하될 수 있고, 보다 우수한 가공성을 가지면서 인장특성 및 점탄성 특성이 모두 균형 있게 우수한 특성을 발현하게 하는 측면에서 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 무니 완화 면적은 4000 MU-s 이하일 수 있다.
- [68] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무니 완화 면적이 1500 MU-s 이상, 바람직하게는 1500 내지 4000 MU-s, 보다 바람직하게는 1800 내지 3000 MU-s, 2000 내지 3000 MU-s, 2000 내지 2800 MU-s 또는 2400 내지 2800 MU-s 일 수 있다. 상기 무니 완화 면적은 시간에 따른 무니토크 그래프를 플롯하고, 상기 수학적 1로부터 산출하는 값일 수 있고, 이 때 상기 무니점도(MV, ML1+4, @100°C)는 MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여 측정하였으며, 이때 사용된 시료는 실온($23\pm3^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정한 값일 수 있다.
- [69] 또한, 무니점도 측정 후, 로터를 정지하여 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절대값인 무니 완화율(a)을 얻을 수 있다. 또한, 무니 완화 면적은 로터가 정지한 지 1초 후(t_0)부터 120 초(t_f) 동안의 무니 완화 곡선의 적분값으로부터 얻을 수 있으며, 이 적분값은 상기 수학적 1로부터 산출될 수 있다. 상기 무니 완화 면적이 상기의 범위를 충족하는 경우에 고무 조성물 배합 시 가공성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다. 특히 무니점도가 70

이상, 바람직하게는 80 이상인 조건 하에서 무니 완화 면적이 상기한 범위를 충족하는 경우 더욱 큰 가공성 개선 효과를 얻을 수 있다.

- [70] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체의 단독 중합체; 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 것일 수 있고, 여기에서 상기 공액디엔계 단량체의 단독 중합체는 공액디엔계 단량체가 중합하여 형성되는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체를 의미할 수 있고, 상기 공중합체는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체가 공중합하여 형성되는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 공중합체를 의미할 수 있다. 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 2-할로-1,3-부타디엔(할로는 할로겐 원자를 의미한다)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [71] 상기 방향족 비닐계 단량체는 일례로 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌, 1-비닐-5-헥실나프탈렌, 3-(2-피롤리디노에틸)스티렌(3-(2-pyrrolidino ethyl)styrene), 4-(2-피롤리디노에틸)스티렌(4-(2-pyrrolidino ethyl)styrene) 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸에틸)- α -메틸스티렌(3-(2-pyrrolidino-1-methyl ethyl)- α -methylstyrene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [72] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는, 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위와 함께 탄소수 1 내지 10의 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 디엔계 단량체 유래 반복 단위는 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체로부터 유래된 반복 단위일 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체는 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다. 상기 변성 공액디엔계 중합체가 디엔계 단량체를 더 포함하는 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 0 초과 중량% 내지 1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.01 중량%, 또는 0 초과 중량% 내지 0.001 중량%로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 겔 생성을 방지하는 효과가 있다.
- [73] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체가 상기의 공중합체인 경우, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있고, 이 경우 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복 단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.
- [74]
- [75] 또한, 본 발명에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 적어도 일측 말단에 아미노알콕시실란계 변성제 유래 작용기 및 에폭시계 변성제 유래 작용기를 포함하는 것일 수 있다.

- [76] 종래, 변성 공액디엔계 중합체는 충전제 친화성을 개선시키고 점탄성 특성을 향상시키기 위해 공액디엔계 중합체의 말단을 아미노알콕시실란계 변성제로 변성시켜 제조되었다. 그러나, 아미노알콕시실란계 변성제로 변성된 변성 공액디엔계 중합체는 점탄성 특성은 개선되나 인장특성 및 가공성이 저하되는 문제가 있다.
- [77] 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 아미노알콕시실란계 변성제 유래 작용기 및 에폭시계 변성제 유래 작용기를 동시에 포함함으로써 인장특성 및 가공성이 우수하면서도 점탄성 특성이 크게 개선되는 효과가 있다.
- [78] 다른 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 일측 말단에 아미노알콕시실란계 변성제 유래 작용기를 포함하는 적어도 하나의 제1 중합체 사슬; 및 일측 말단에 에폭시계 변성제 유래 작용기를 포함하는 적어도 하나의 제2 중합체 사슬을 포함하는 것일 수 있다.
- [79] 한편, 상기 변성제는 구체적인 예로 실리카 친화성 변성제일 수 있다. 상기 실리카 친화성 변성제는 변성제로 이용되는 화합물 내에 실리카 친화성 작용기를 함유하는 변성제를 의미하는 것일 수 있고, 상기 실리카 친화성 작용기는 충전제, 특히 실리카계 충전제와 친화성이 우수하여, 실리카계 충전제와 변성제 유래 작용기 간의 상호작용이 가능한 작용기를 의미하는 것일 수 있다.
- [80] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 아미노알콕시실란계 변성제는 하기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [81] [화학식 1]
- [82]
$$\left(R_{a5} - R_{a4} \right)_{n2} - N - \left(R_{a1} - Si(OR_{a2})_{n1}(R_{a3})_{3-n1} \right)_{3-n2}$$
- [83] 상기 화학식 1에서,
- [84] R_{a1} 및 R_{a4} 는 서로 독립적으로 단일결합, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
- [85] R_{a2} 및 R_{a3} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,
- [86] R_{a5} 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는 3치환의 알킬실릴기, 또는 $-N[R_{a6}Si(OR_{a7})_{n3}(R_{a8})_{3-n3}]_2$ 이고, 여기에서 R_{a6} 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{a7} 및 R_{a8} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, $n3$ 는 1 내지 3의 정수이며,
- [87] n_1 은 1 내지 3의 정수이고,
- [88] n_2 는 0 내지 2의 정수이다.
- [89] [화학식 2]

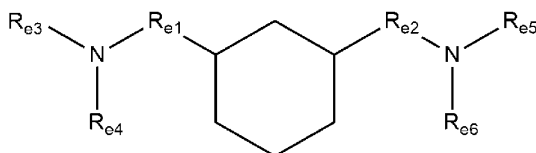
[90]



[91] 상기 화학식 2에서, R_{b2} 내지 R_{b4} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{b5} 내지 R_{b8} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_{b13} 및 R_{b14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{b15} 내지 R_{b18} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, m_1 , m_2 , m_3 및 m_4 는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.

[92] [화학식 3]

[93]



[94] 상기 화학식 3에서, R_{e1} 및 R_{e2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{e3} 내지 R_{e6} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 $-R_{e7}SiR_{e8}R_{e9}R_{e10}$ 이 되, R_{e3} 내지 R_{e6} 중 적어도 하나는 $-R_{e7}SiR_{e8}R_{e9}R_{e10}$ 이며, 여기에서 R_{e7} 은 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{e8} 내지 R_{e10} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이 되, R_{e8} 내지 R_{e10} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.

[95]

[96] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R_{a1} 및 R_{a4} 는 서로 독립적으로 단일결합, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R_{a2} 및 R_{a3} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, R_{a5} 는 수소 원자, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환된 트리알킬실릴기 또는 $-N[R_{a6}Si(OR_{a7})_{n3}(R_{a8})_{3-n3}]_2$ 이고, 여기에서 R_{a6} 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R_{a7} 및 R_{a8} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, $n3$ 는 2 또는 3의 정수이며, 일 수 있고, n_1 은 2 또는 3의 정수이고, n_2 는 0 내지 2의 정수일 수 있다.

[97] 더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은
 N,N-비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine),
 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine),

N,N-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)-methyl-1-amine),
 N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-methyl-1-amine),
 N,N-디에틸-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amine),
 N,N-디에틸-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine), 트리(트리메톡시실릴)아민(tri(trimethoxysilyl)amine),
 트리(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민(tri-(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine),
 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-1,1,1-트리메틸실란아민(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-1,1,1-trimethylsilanamine) 및 N^1, N^1, N^3, N^3 -테트라키스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민(N^1, N^1, N^3, N^3 -tetrakis(3-(trimethoxysilyl)propyl)propane-1,3-diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[98] 또 다른 예로, 상기 화학식 2에서, R_{b2} 내지 R_{b4} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{b5} 내지 R_{b8} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R_{b13} 및 R_{b14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{b15} 내지 R_{b18} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이며, m_1, m_2, m_3 및 m_4 는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.

[99] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 3,3'-(피페라진-1,4-디일)비스(N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민)(3,3'-(piperazine-1,4-diyl)bis(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine))일 수 있다.

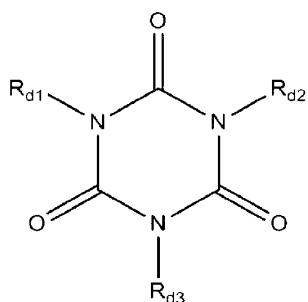
[100] 또 다른 예로, 상기 화학식 3에서, R_{e1} 및 R_{e2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{e3} 내지 R_{e6} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 $-R_{e7}SiR_{e8}R_{e9}R_{e10}$ 이 되, R_{e3} 내지 R_{e6} 중 적어도 하나는 $-R_{e7}SiR_{e8}R_{e9}R_{e10}$ 이며, 여기에서 R_{e7} 은 단일결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{e8} 내지 R_{e10} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이 되, R_{e8} 내지 R_{e10} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이다.

[101] 보다 구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 N,N'-(시클로헥산-1,3-디일비스(메틸렌))비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(N,N'-(cyclohexane-1,3-diylbis(methylene))bis(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine))일 수 있다.

[102] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 에폭시계 변성제는 하기 화학식 4 내지 화학식 7로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[103] [화학식 4]

[104]

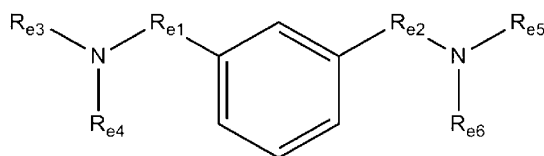


[105] 상기 화학식 4에서,

[106] R_{d1} 내지 R_{d3} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 $-R_{d4}R_{d5}$ 이되, R_{d1} 내지 R_{d3} 중 적어도 하나는 $-R_{d4}R_{d5}$ 이고, 여기에서 R_{d4} 는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R_{d5} 는 에폭시기이고,

[107] [화학식 5]

[108]



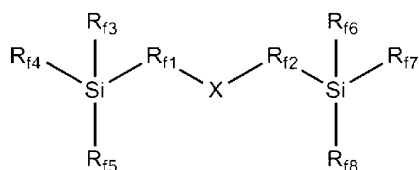
[109] 상기 화학식 5에서,

[110] R_{e1} 및 R_{e2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[111] R_{e3} 내지 R_{e6} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 $-R_{e7}R_{e8}$ 이되, R_{e3} 내지 R_{e6} 중 적어도 하나는 $-R_{e7}R_{e8}$ 이고, 여기에서 R_{e7} 은 N, S 및 O에서 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{e8} 은 에폭시기이며,

[112] [화학식 6]

[113]



[114] 상기 화학식 6에서,

[115] X는 O 또는 S이고,

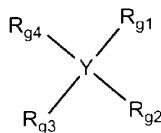
[116] R_{f1} 및 R_{f2} 는 서로 독립적으로 단일결합이거나, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[117] R_{f3} 내지 R_{f8} 은 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 15의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 5 내지 10의 사이클로알킬기,

탄소수 7 내지 14의 아르알킬기 또는 $-R_{f9}R_{f10}$ 이 되, R_{f3} 내지 R_{f8} 중 적어도 하나는 $-R_{f9}R_{f10}$ 이고, 여기에서 R_{f9} 는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 12의 알킬렌기이고, R_{f10} 은 에폭시기이며,

[118] [화학식 7]

[119]



[120] 상기 화학식 7에서,

[121] R_{g1} 내지 R_{g4} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 $-R_{g5}OR_{g6}$ 이 되, R_{g1} 내지 R_{g4} 중 적어도 하나는 $-R_{g5}OR_{g6}$ 이고, 여기에서 R_{g5} 는 단일결합이거나 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{g6} 은 탄소수 3 내지 10의 에폭시알킬기이며,

[122] Y는 C 또는 N이 되, Y가 N인 경우 R_{g4} 는 존재하지 않는다.

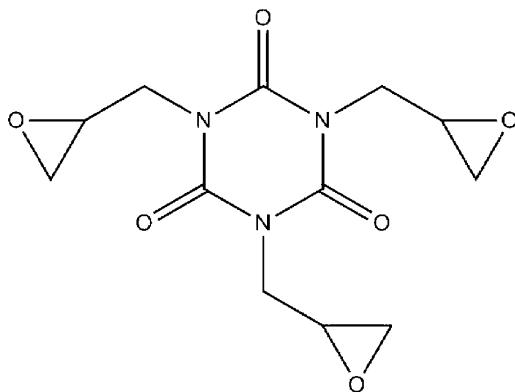
[123]

[124] 구체적으로, 상기 화학식 4에서 R_{d1} 내지 R_{d3} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 $-R_{d4}R_{d5}$ 이 되, R_{d1} 내지 R_{d3} 중 적어도 하나는 $-R_{d4}R_{d5}$ 이고, 여기에서 R_{d4} 는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, R_{d5} 는 에폭시기이고, 상기 헤테로원자는 O(산소 원자)일 수 있다.

[125] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[126] [화학식 4-1]

[127]



[128]

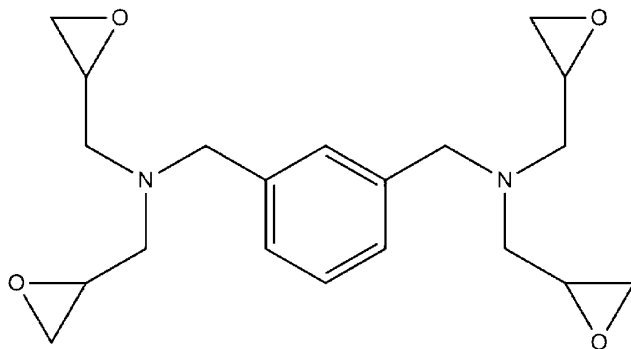
[129] 또한, 상기 화학식 5에서 R_{e1} 및 R_{e2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{e3} 내지 R_{e6} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 $-R_{e7}R_{e8}$ 이 되, R_{e3} 내지 R_{e6} 중 적어도 하나는 $-R_{e7}R_{e8}$ 이고, 여기에서 R_{e7} 은 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{e8} 은

에폭시기이며, 상기 헤테로원자는 O일 수 있다.

[130] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[131] [화학식 5-1]

[132]



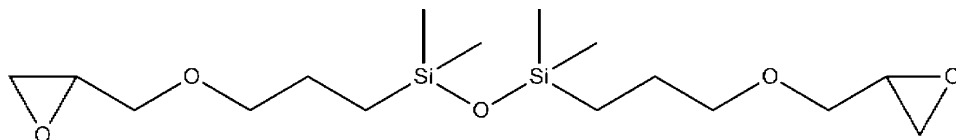
[133]

[134] 또한, 상기 화학식 6에서, X는 O 또는 S이고, R_{f1} 및 R_{f2} 는 서로 독립적으로 단일결합이거나, 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{f3} 내지 R_{f8} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기 또는 $-R_{f9}R_{f10}$ 이 되, R_{f3} 내지 R_{f8} 중 적어도 하나는 $-R_{f9}R_{f10}$ 이고, 여기에서 R_{f9} 는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{f10} 은 에폭시기이며, 상기 헤테로원자는 O일 수 있다.

[135] 더 구체적으로, 상기 화학식 6으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 6-1 또는 화학식 6-2로 표시되는 화합물일 수 있다.

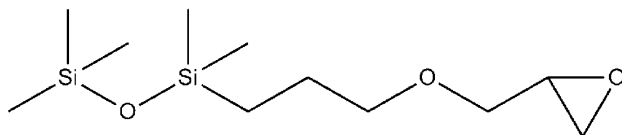
[136] [화학식 6-1]

[137]



[138] [화학식 6-2]

[139]



[140]

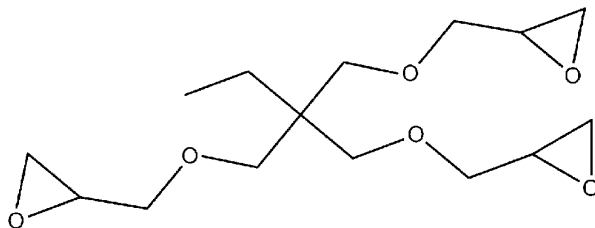
[141] 또한, 상기 화학식 7에서 R_{g1} 내지 R_{g4} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기 또는 $-R_{g5}OR_{g6}$ 이 되, R_{g1} 내지 R_{g4} 중 적어도

하나는 $-R_{g5}OR_{g6}$ 이고, 여기에서 R_{g5} 는 단일결합이거나, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{g6} 은 탄소수 3 내지 6의 에폭시알킬기이며, Y는 C 또는 N이되, Y가 N인 경우 R_{g4} 는 존재하지 않는다.

[142] 더 구체적으로, 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은 하기 화학식 7-1 내지 화학식 7-4로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

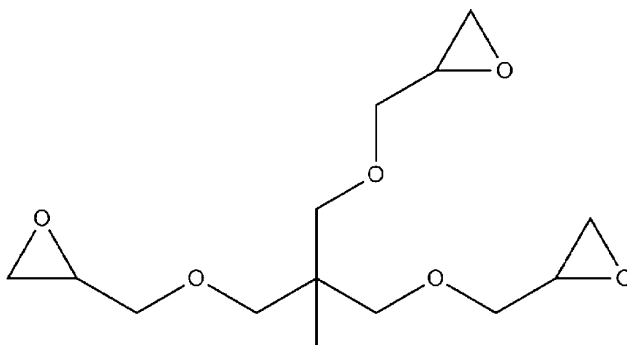
[143] [화학식 7-1]

[144]



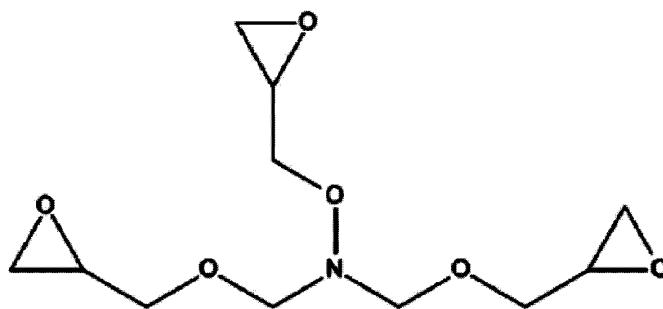
[145] [화학식 7-2]

[146]



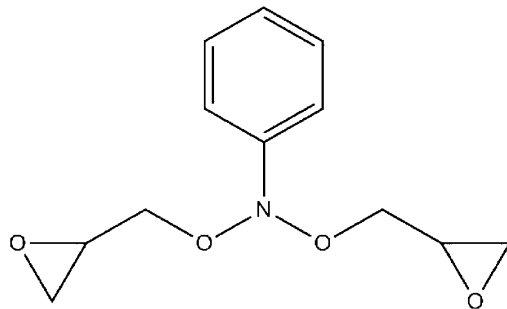
[147] [화학식 7-3]

[148]



[149] [화학식 7-4]

[150]



[151]

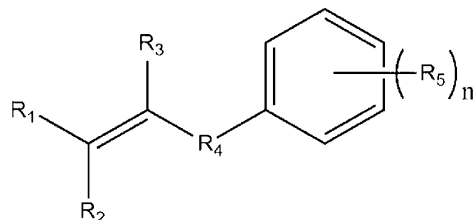
[152] 또 다른 예로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 변성제 유래 작용기가 포함되어 있는 일측 말단 외에 타측 말단에 변성 개시제 유래 작용기를 포함하는 것일 수 있고, 여기에서 상기 변성 개시제는 N-관능기 함유 화합물과 유기금속 화합물의 반응 생성물인 것일 수 있다.

[153] 구체적으로, 상기 N-관능기 함유 화합물은 치환기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 아미드기, 아미노기, 이미다졸기, 피리미딜기 또는 환형 아미노기를 포함하는 N-관능기를 포함하는 방향족 탄화수소 화합물일 수 있고, 상기 치환기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴기, 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시알킬기일 수 있다.

[154] 보다 더 구체적으로, 상기 N-관능기 함유 화합물은 하기 화학식 8로 표시되는 화합물일 수 있다.

[155] [화학식 8]

[156]



[157] 상기 화학식 8에서,

[158] R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 탄소수 2 내지 30의 알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이며,

[159] R_4 는 단일결합; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기; 또는

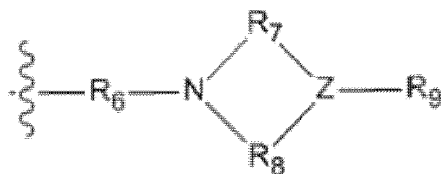
치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 여기에서 상기 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[160] R_5 는 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 탄소수 2 내지 30의 알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기; 또는 하기 화학식 8a 또는 화학식 8b로 표시되는 작용기이며,

[161] n 은 1 내지 5의 정수이고, R_5 중 적어도 하나는 하기 화학식 8a 또는 화학식 8b로 표시되는 작용기이며, n 이 2 내지 5의 정수인 경우 복수 개의 R_5 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

[162] [화학식 8a]

[163]



[164] 상기 화학식 8a에서,

[165] R_6 은 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기; 또는 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 여기에서 상기 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

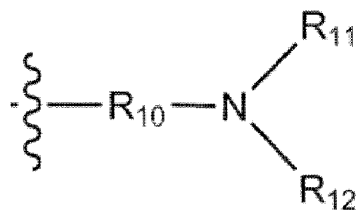
[166] R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이며,

[167] R_9 는 수소; 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 탄소수 2 내지 30의 알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이고,

[168] Z 는 N, O 또는 S 원자이며, Z 가 O 또는 S인 경우 R_9 는 존재하지 않으며,

[169] [화학식 8b]

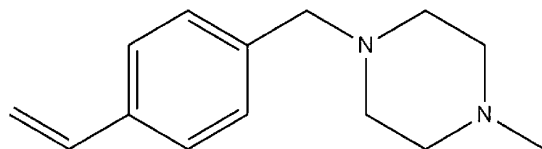
[170]



- [171] 상기 화학식 8b에서,
- [172] R_{10} 은 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기; 또는 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 여기에서 상기 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,
- [173] R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 탄소수 2 내지 30의 알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이거나, 상기 R_{11} 및 R_{12} 는 서로 연결되어 N과 함께 탄소수 2 내지 20의 헤테로고리기를 형성하는 것이다.
- [174] 보다 구체적으로, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은, 화학식 8에서 R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 2 내지 10의 알케닐기; 또는 탄소수 2 내지 10의 알카이닐기이고, R_4 는 단일결합; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 2 내지 10의 알케닐기; 탄소수 2 내지 10의 알카이닐기; 또는 하기 화학식 8a 또는 화학식 8b로 표시되는 작용기이며, 상기 화학식 8a에서, R_6 은 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 5 내지 20의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기이고, 상기 화학식 8b에서, R_{10} 은 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기이거나, R_{11} 및 R_{12} 는 서로 연결되어 N과 함께 탄소수 2 내지 20의 헤테로고리기를 형성하는 것일 수 있다.
- [175] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 8로 표시되는 화합물은 하기 화학식 8-1 내지 화학식 8-3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

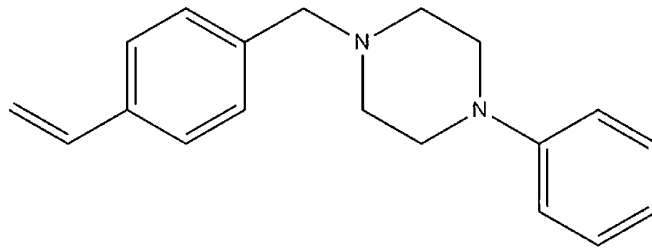
[176] [화학식 8-1]

[177]



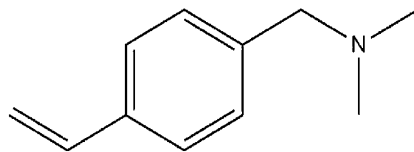
[178] [화학식 8-2]

[179]



[180] [화학식 8-3]

[181]



[182]

[183] 또한, 상기 유기금속 화합물은 유기알칼리 금속 화합물일 수 있고, 예컨대 유기리튬 화합물, 유기나트륨 화합물, 유기칼륨 화합물, 유기루비듐 화합물 및 유기세슘 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[184] 구체적으로, 상기 유기 금속 화합물은 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튬, 4-사이클로펜틸리튬, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아마이드, 나트륨 아마이드, 칼륨아מיד 및 리튬 이소프로필아מיד로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[185]

[186] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 200,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 또는 400,000 g/mol 내지 8,00,000 g/mol 일 수 있고, 중량평균 분자량(Mw)가 100,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 400,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 또는 800,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol일 수 있다. 이 범위 내에서 회전저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 있다. 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(PDI; MWD; Mw/Mn)가 1.5 이상 또는 1.5 내지 3.0일 수 있고, 이 범위 내에서 인장특성 및 점탄성 특성이 우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다. 이와 동시에, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 갖는 것으로, 이는 연속식 중합에 의해 중합된 중합체에서 나타나는 분자량 분포로써, 변성 공액디엔계 중합체가

균일할 특성을 갖는 것을 의미할 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 연속식 중합에 의해 제조되어, 유니모달 형태의 분자량 분포 곡선을 가지면서도, 분자량 분포가 1.5 이상인 것일 수 있다.

[187]

[188] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100°C에서 측정된 무니 완화율(-S/R 값)이 0.5 이하, 0.4 이하 또는 0.3 이하인 것일 수 있으며, 무니 완화율의 하한 값은 특별히 제한되지 않으며 예컨대 0.1 이상 또는 0.2 이상인 것일 수 있다.

[189] 여기에서, 상기 무니 완화율은 동일 양의 변성(strain)에 대한 반응으로 나타나는 스트레스(stress)의 변화를 나타내는 것으로, 무니점도계를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로 상기 무니 완화율은 Monsanto社 MV2000E의 Large Rotor를 사용하여 100°C 및 Rotor Speed 2±0.02 rpm의 조건에서, 중합체를 실온(23±5°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래튼(platen)을 작동시켜 토크(torque)를 인가하면서 무니점도를 측정하고, 이후 토크가 풀리면서 나타나는 무니토크 변화의 기울기 값을 측정하여 얻었다.

[190] 한편, 무니 완화율은 해당 중합체의 분지구조의 지표로서 사용할 수 있으며, 예컨대 무니점도가 동등한 중합체를 비교하는 경우 분지가 많을수록 무니 완화율이 작아지기 때문에 분지도의 지표로서 사용할 수 있다.

[191] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무니점도(Mooney viscosity)가 100°C에서, 70 이상, 80 내지 150, 또는 80 내지 120일 수 있고, 이 범위 내에서 가공성 및 생산성이 우수한 효과가 있다.

[192]

[193] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 10 중량% 내지 60 중량%일 수 있다. 여기에서, 상기 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 공액디엔계 공중합체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 의미할 수 있다.

[194]

[195] 전술한 것과 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 1500 MU-s 이상의 높은 무니 완화 면적을 가질 수 있고, 더하여 일측 말단에 제1 및 제2 변성제 유래 작용기를 각각 포함하는 제1 및 제2 중합체 사슬을 포함할 수 있다. 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법을 통해 제조되는 것이 상기한 특징을 만족시키는 데에 바람직하지만, 상기한 특징을 모두 만족하는 경우에는 본 발명에서 구현하고자 하는 효과를 달성할 수 있다.

[196]

[197] 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법

[198] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

- [199] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제의 존재 하에, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계 (S1); 및 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체와 제1 변성제 및 제2 변성제를 반응 또는 커플링시키는 단계(S2)를 포함하고, 상기 제1 변성제는 아미노알콕시실란계 변성제이고, 제2 변성제는 에폭시계 변성제인 것일 수 있다.
- [200] 상기, 아미노알콕시실란계 변성제 및 에폭시계 변성제는 전술한 것과 같다.
- [201]
- [202] 상기 탄화수소 용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 시클로헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [203] 상기 중합 개시제는 단량체 1.0 당량 기준으로 0.1 당량 내지 3.0 당량을 사용하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 0.1 당량 내지 2.0 당량, 보다 바람직하게는 0.5 당량 내지 1.5 당량인 것일 수 있다.
- [204] 또 다른 예에서, 상기 중합 개시제는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol, 0.05 mmol 내지 5 mmol, 0.1 mmol 내지 2 mmol, 0.1 mmol 내지 1 mmol, 또는 0.15 내지 0.8 mmol로 사용할 수 있다. 여기에서, 상기 단량체 총 100 g은 공액디엔계 단량체이거나, 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 합계량을 나타내는 것일 수 있다.
- [205] 한편, 상기 중합 개시제는 유기 금속 화합물일 수 있고, 예컨대 유기리튬 화합물, 유기나트륨 화합물, 유기칼륨 화합물, 유기루비듐 화합물 및 유기세슘 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [206] 구체적으로, 상기 유기 금속 화합물은 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코실리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 사이클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튬, 4-사이클로펜틸리튬, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [207] 또 다른 예로, 상기 중합 개시제는 변성 개시제일 수 있고, 상기 변성 개시제는 N-관능기 함유 화합물과 상기 유기 금속 화합물의 반응 생성물일 수 있다.
- [208] 상기 (S1) 단계의 중합은 일레로 음이온 중합일 수 있고, 구체적인 예로 음이온에 의한 성장 중합 반응에 의해 중합 말단에 음이온 활성 부위를 갖는 리빙 음이온 중합일 수 있다. 또한, 상기 (S1) 단계의 중합은 승온 중합, 등온 중합 또는 정온 중합(단열 중합)일 수 있고, 상기 정온 중합은 중합 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는

중합방법을 의미할 수 있고, 상기 승온 중합은 상기 중합 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하여 온도를 증가시키는 중합방법을 의미할 수 있으며, 상기 등온 중합은 상기 중합 개시제를 투입한 이후 열을 가하여 열을 증가시키거나 열을 뺏어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 의미할 수 있다.

- [209] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계의 중합은 상기 공액디엔계 단량체 이외에 탄소수 1 내지 10의 디엔계 화합물 더 포함하여 실시될 수 있고, 이 경우 장시간 운전 시 반응기 벽면에 겔이 형성되는 것을 방지하는 효과가 있다. 상기 디엔계 화합물은 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다.
- [210] 상기 (S1) 단계의 중합은 일례로 80°C 이하, -20°C 내지 80°C, 0°C 내지 80°C 내지 70°C 또는 10°C 내지 70°C의 온도범위에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 중합체의 분자량 분포를 좁게 조절하여, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.
- [211] 상기 (S1) 단계에 의해 제조된 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.
- [212] 상기 (S1) 단계는 연속식 중합방법 또는 배치식 중합방법을 적절히 선택하여 수행하는 것일 수 있으며, 생산성 및 가공성 개선 측면에서 바람직하게는 연속식 중합 방법으로 수행하는 것일 수 있다.
- [213] 본 발명에서 용어 '중합물'은 (S1) 단계 또는 (S2) 단계가 완료되어, 활성 중합체, 또는 변성 공액디엔계 중합체를 수득하기에 앞서, (S1) 단계 실시 중, 각 반응기 내에서 중합이 실시되고 있는 중합체 형태의 중간체를 의미할 수 있고, 반응기 내에서 중합이 실시되고 있는 중합 전환율 95% 미만의 중합체를 의미할 수 있다.
- [214] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체의 분자량 분포(PDI, polydispersed index; MWD, molecular weight distribution; Mw/Mn)는 1.5 이상 또는 1.3 내지 3.0일 수 있고, 이 범위 내에서 가공성 개선이 뛰어난 효과가 있다.
- [215]
- [216] 한편, 상기 (S1) 단계의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시될 수 있고, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.001g 내지 50g, 0.001g 내지 10g, 또는 0.005g 내지 0.1g의 비율로 첨가할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 극성첨가제는 중합 개시제 총 1 mmol을 기준으로 0.001g 내지 10g, 0.005g 내지 5g, 0.005g 내지 4g의 비율로 첨가할 수 있다.
- [217] 상기 극성 첨가제는 일례로 테트라하이드로퓨란, 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 및 2-에틸테트라하이드로퓨릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는

2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판, 트리에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 또는 2-에틸테트라하이드로퓨릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether)일 수 있으며, 상기 극성 첨가제를 포함하는 경우 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도하는 효과가 있다.

[218]

[219] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S2) 단계의 반응 또는 커플링은 변성 반응기에서 실시될 수 있고, 구체적으로 활성 중합체와 제1 변성제 및 제2 변성제를 반응 또는 커플링시켜 수행할 수 있다. 여기에서, 상기 제1 변성제와 제2 변성제는 순차 혹은 일괄로 투입하여 활성 중합체와 반응 또는 커플링시키는 것일 수 있으며, 상기 제1 변성제 및 제2 변성제는 10:1 내지 5:1 또는 2:1 내지 1:1의 몰비로 사용하는 것일 수 있다.

[220] 이때, 상기 변성제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol의 양으로 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 (S1) 단계의 중합 개시제 1몰을 기준으로, 1:0.1 내지 10, 1:0.1 내지 5, 또는 1:0.1 내지 1:3의 몰비로 사용할 수 있다.

[221] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성제는 변성 반응기에 투입될 수 있고, 상기 (S2) 단계는 변성 반응기에서 실시될 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체를 (S2) 단계를 실시하기 위한 변성 반응기로 이송하기 위한 이송부에 투입될 수 있고, 상기 이송부 내에서 활성 중합체와 변성제의 혼합에 의해 반응 또는 커플링이 진행될 수 있다.

[222] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은, 전술한 변성 공액디엔계 중합체의 특성을 만족시킬 수 있는 방법이며, 상기한 것과 같이 본 발명에서 달성하고자 하는 효과는 위 특징을 만족하였을 경우 달성될 수 있지만, 이 외의 중합 조건들의 경우 다양하게 제어됨으로써, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체가 갖는 물성을 구현할 수 있다.

[223]

[224] 고무 조성물

[225] 아울러, 본 발명은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

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

[227] 또한, 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 외에 필요에 따라 다른 고무 성분을 더 포함할 수 있고, 이 때 상기 고무 성분은 고무 조성물 총 중량에 대하여 90 중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 구체적인 예로 상기 다른

고무 성분은 상기 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 900 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

- [228] 상기 고무 성분은 일례로 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 구체적인 예로 시스-1,4-폴리이소프렌을 포함하는 천연고무(NR); 상기 일반적인 천연고무를 변성 또는 정제한, 에폭시화 천연고무(ENR), 탈단백 천연고무(DPNR), 수소화 천연고무 등의 변성 천연고무; 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 폴리부타디엔(BR), 폴리이소프렌(IR), 부틸고무(IIR), 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리이소부틸렌-코-이소프렌, 네오프렌, 폴리(에틸렌-코-프로필렌), 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌), 폴리(스티렌-코-이소프렌-코-부타디엔), 폴리(이소프렌-코-부타디엔), 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-디엔), 폴리설파이드 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, 할로젠화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [229] 상기 고무 조성물은 일례로 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 200 중량부, 또는 10 중량부 내지 120 중량부의 충전제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 충전제는 일례로 실리카계 충전제일 수 있고, 구체적인 예로 습식 실리카(함수규산), 건식 실리카(무수규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 또는 콜로이드 실리카 등일 수 있으며, 바람직하게는 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 그립성(wet grip)의 양립 효과가 가장 뛰어난 습식 실리카일 수 있다. 또한, 상기 고무 조성물은 필요에 따라 카본블랙계 충전제를 더 포함할 수 있다.
- [230] 또 다른 예로, 상기 충전제로 실리카가 사용되는 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위한 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있고, 구체적인 예로 상기 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술퍼드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드,

3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설파이드,
비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라설파이드,
3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드 또는
디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드 등일 수 있으며, 이들 중
어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 보강성 개선
효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리설파이드 또는
3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라설파이드일 수 있다.

- [231] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은, 고무 성분으로서 활성
부위에 실리카와의 친화성이 높은 작용기가 도입된 변성 공액디엔계 중합체가
사용되고 있기 때문에, 실란 커플링제의 배합량은 통상의 경우보다 저감될 수
있고, 이에 따라, 상기 실란 커플링제는 실리카 100 중량부에 대하여 1 중량부
내지 20 중량부, 또는 5 중량부 내지 15 중량부로 사용될 수 있으며, 이 범위
내에서 커플링제로서의 효과가 충분히 발휘되면서도 고무 성분의 겔화를
방지하는 효과가 있다.
- [232] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 황 가교성일 수 있고, 가황제를
더 포함할 수 있다. 상기 가황제는 구체적으로 황 분말일 수 있고, 고무 성분 100
중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서
가황 고무 조성물의 필요한 탄성을 및 강도를 확보함과 동시에 저연비성이
뛰어난 효과가 있다.
- [233] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기한 성분들 외에, 통상 고무
공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제, 공정유,
산화방지제, 가소제, 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white),
스테아르산, 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.
- [234] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토편조티아졸),
DM(디벤조티아질디설파이드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질설펜아미드) 등의
티아졸계 화합물, 혹은 DPG(디페닐구아니딘) 등의 구아니딘계 화합물이 사용될
수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수
있다.
- [235] 상기 공정유는 고무 조성물 내에서 연화제로서 작용하는 것으로, 일례로
파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있고, 인장 강도 및 내마모성을
고려할 때 방향족계 공정유가, 히스테리시스 손실 및 저온 특성을 고려할 때
나프텐계 또는 파라핀계 공정유가 사용될 수 있다. 상기 공정유는 일례로 고무
성분 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하의 함량으로 포함될 수 있고, 이 범위
내에서 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지하는 효과가
있다.
- [236] 상기 산화방지제는 일례로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸, 디부틸히드록시톨루엔일,
2,6-비스((도데실티오)메틸)-4-노닐페놀(2,6-bis((dodecylthio)methyl)-4-nonylpheno

1) 또는

2-메틸-4,6-비스((옥틸티오)메틸)페놀(2-methyl-4,6-bis((octylthio)methyl)phenol)일 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

[237] 상기 노화방지제는 일례로 N-이소프로필-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, 6-에톡시-2,2,4-트리메틸-1,2-디히드로퀴놀린, 또는 디페닐아민과 아세톤의 고온 축합물 등일 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

[238] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 벤버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 획득될 수 있고, 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 획득될 수 있다.

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

[240]

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

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

[243]

[244] 실시예

[245] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[246]

[247] 실시예 1

[248] 2기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 스티렌 용액을 258.3 g/h, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 1.41 kg/h, n-헥산 4.68 kg/h, 극성첨가제로 n-헥산에 2,2-(디-2(테트라하이드로퓨릴)프로판이 2 중량%로 용해된 용액을 11.5 g/h, n-헥산에 n-부틸리튬이 2 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 29.5 g/h의 속도로 주입하였다. 이 때, 제1 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 95%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[249] 상기 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물 이송하여, 변성제로

N,N'-(시클로헥산-1,3-디일비스(메틸렌))비스(3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민)(N,N'-(cyclohexane-1,3-diylbis(methylene))bis(3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine))이 2 중량%로 용해된 용액을 92.5 g/h,

트리스((옥시란-2-일메톡시)메틸)아민(tris((oxiran-2-ylmethoxy)methyl)amine)이 1 중량%로 용해된 용액을 64.5 g/h의 속도로 제2 반응기에 투입하였다. 제2 반응기의 온도는 70°C가 되도록 유지하였다.

[250] 이 후, 제2 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 97.6 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[251]

[252] 실시예 2

[253] 상기 실시예 1에서, 변성제로

N,N'-(시클로헥산-1,3-디일비스(메틸렌))비스(3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민)이 2 중량%로 용해된 용액을 61.7 g/h, 트리스((옥시란-2-일메톡시)메틸)아민 이 1 중량%로 용해된 용액을 43.0 g/h의 속도로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[254]

[255] 실시예 3

[256] 상기 실시예 1에서, 변성제로

N,N'-(시클로헥산-1,3-디일비스(메틸렌))비스(3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민)이 2 중량%로 용해된 용액을 30.8 g/h, 트리스((옥시란-2-일메톡시)메틸)아민 이 1 중량%로 용해된 용액을 21.5 g/h의 속도로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[257]

[258] 비교예 1

[259] 상기 실시예 1에서, n-헥산에 n-부틸리튬이 2 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 29.5 g/h, 변성제로

N,N'-(시클로헥산-1,3-디일비스(메틸렌))비스(3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민)이 2 중량%로 용해된 용액을 92.5 g/h의 속도로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[260]

[261] 비교예 2

[262] 상기 실시예 1에서, n-헥산에 n-부틸리튬이 2 중량%로 용해된 n-부틸리튬

용액을 29.5 g/h, 변성제로 트리스((옥시란-2-일메톡시)메틸)아민이 1 중량%로 용해된 용액을 64.5 g/h의 속도로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[263]

[264] **비교예 3**

[265] 상기 실시예 1에서, n-헥산에 n-부틸리튬이 2 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 21.0 g/h, 변성제로 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine))이 1 중량%로 용해된 용액을 98.0 g/h의 속도로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[266]

[267] **비교예 4**

[268] 상기 실시예 1에서, 변성제로 N,N'-(시클로헥산-1,3-디일비스(메틸렌))비스(3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민)이 2 중량%로 용해된 용액을 92.5 g/h 및 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)이 1 중량%로 용해된 용액을 98.0 g/h의 속도로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[269]

[270] **비교예 5**

[271] 상기 실시예 1에서, 변성제로 트리스((옥시란-2-일메톡시)메틸)아민이 1 중량%로 용해된 용액을 64.5 g/h 및 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)이 1 중량%로 용해된 용액을 98.0 g/h의 속도의 속도 속도로 투입하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[272]

[273] **실험예 1**

[274] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 공액디엔계 중합체에 대하여 각각 중합체 내 스티렌 단위 함량 및 비닐 함량과 중량평균분자량(M_w , $\times 10^3$ g/mol), 수평균분자량(M_n , $\times 10^3$ g/mol), 분자량 분포(PDI, MWD), 커플링 수, 무니점도(MV), 무니완화율(-S/R) 및 무니 완화 면적을 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[275] 1) 스티렌 단위 및 비닐 함량(중량%)

[276] 상기 각 중합체 내 스티렌 단위(SM) 및 비닐(Vinyl) 함량은 Varian VNMRs 500 MHz NMR을 이용하여 측정 및 분석하였다.

[277] NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, solvent peak는

5.97 ppm으로 계산하고, 7.2~6.9 ppm은 랜덤 스티렌, 6.9~6.2 ppm은 블록 스티렌, 5.8~5.1 ppm은 1,4-비닐, 5.1~4.5 ppm은 1,2-비닐의 피크로 하여 스티렌 단위 및 비닐 함량을 계산하였다.

[278]

[279] 2) 중량평균분자량(Mw, $\times 10^3$ g/mol), 수평균분자량(Mn, $\times 10^3$ g/mol), 분자량 분포(PDI, MWD) 및 커플링 수(coupling number, C.N)

[280] GPC(Gel permeation Chromatography) 분석을 통하여 상기 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)을 측정하였다. 또한, 분자량 분포(PDI, MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다. 구체적으로, 상기 GPC는 PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용하고 분자량 계산시 GPC 기준물질 (Standard material)은 PS(polystyrene)을 사용하여 실시하였다. GPC 측정 용매는 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물을 섞어서 제조하였다.

[281] 또한, 커플링 수는 각 실시예 및 비교예에서 변성제 또는 커플링제를 투입하기 전에 일부 중합물을 채취하여 중합체의 피크 분자량(M_{p1})을 얻고, 이후 각 변성 공액디엔계 중합체의 피크 분자량(M_{p2})을 얻어, 하기 수학식 2로 계산하였다.

[282] [수학식 2]

[283] 커플링 수(C.N)= M_{p2}/M_{p1}

[284]

[285] 3) 무니점도(MV), 무니 완화율(-S/R) 및 무니 완화 면적(MLRA)

[286] 상기 무니점도(MV, (ML1+4, @100°C) MU)는 MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여 측정하였으며, 이때 사용된 시료는 실온($23\pm 3^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[287] 무니점도 측정 후, 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절대값인 무니 완화율을 얻었다. 또한, 무니 완화 면적은 로터가 정지한 지 1초 후부터 120초 동안의 무니 완화 곡선의 적분값으로, 그 계산식은 하기 수학식 1로 표시될 수 있다.

[288] [수학식 1]

[289]

$$A = \frac{k}{(a+1)} [t_f^{(a+1)} - t_o^{(a+1)}]$$

[290] 상기 수학식 1에서,

[291] A는 무니 완화 면적(MLRA)이고,

[292] k는 무니점도계의 로터 작동을 멈추고 1초 후의 무니절편이며,

[293] a는 무니 완화율이고,

[294] t_0 은 무니 완화 개시시점이고,

[295] t_f 는 무니 완화 완료시점이다.

[296] [표1]

구분		실시예			비교예				
		1	2	3	1	2	3	4	5
변성제		A+B	A+B	A+B	A	B	C	A+C	B+C
NMR (중량%)	SM	15	15	15	15	15	15	15	15
	Vinyl	25	25	25	25	25	25	25	25
GPC	Mw($\times 10^3$ g/mol)	810	811	829	815	773	726	731	698
	Mn($\times 10^3$ g/mol)	445	436	448	485	433	474	412	411
	PDI	1.82	1.86	1.85	1.68	1.79	1.53	1.78	1.70
	C.N.	3.40	3.36	3.31	3.21	3.42	1.66	3.00	3.00
무니점도(MV)		101.1	104.2	105.2	97.4	94.5	116.5	80.2	75.7
-S/R		0.2833	0.2725	0.2781	0.4414	0.3847	0.8847	0.5132	0.5154
MLRA(MU-s)		1789.1	2502.5	3513.6	1326.2	987.6	599.4	1151.9	836.8

[297] * 변성제 A:

N,N'-(시클로헥산-1,3-디일비스(메틸렌))비스(3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민)* 변성제 B:

트리스((옥시란-2-일메톡시)메틸)아민

[298] * 변성제 C:

3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)

[299]

[300] 상기 표 1에서와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 3의 변성

공액디엔계 중합체는 100°C에 측정된 무니 완화 면적(MLRA)이 1500

MU-s 이상의 값을 가지는 것을 확인하였다. 이때, 실시예 1 내지 실시예 3의 변성 공액디엔계 중합체는 비교예 1 내지 5에 비해 동등한 수준이거나 더 큰 분자량을 가지고 무니완화율(-S/R)은 감소된 값을 나타내었다.

[301]

[302] **실험예 2**

[303] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 공액디엔계 공중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 가공성 특성, 인장특성, 점탄성 특성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[304] 1) 고무 시편의 제조

[305] 실시예 및 비교예의 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체를 원료 고무로 하여 하기 표 2에 나타난 배합 조건으로 배합하였다. 표 2 내의 원료의 함량은 원료 고무 100 중량부 기준에 대한 각 중량부이다.

[306] [표2]

구분	원료	합량(중량부)
제1단 혼련	고무	100
	실리카	70
	커플링제(X50S)	11.2
	공정유	37.5
	아연화제	3
	스테아르산	2
	산화 방지제	2
	노화 방지제	2
	왁스	1
제2단 혼련	황	1.5
	고무촉진제	1.75
	가황촉진제	2

[307] 구체적으로 상기 고무시편은 제1단 혼련 및 제2단 혼련을 통해 혼련된다. 제1단 혼련에서는 온도제어장치를 부착한 반바리 믹서를 사용하여 원료 고무, 실리카(충진제), 유기실란 커플링제(X50S, Evonik), 공정유(TDAE oil), 아연화제(ZnO), 스테아르산, 산화 방지제(TMQ(RD)(2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린 폴리머), 노화 방지제(6PPD((디메틸부틸)-N-페닐-페닐렌디아민) 및 왁스(Microcrystalline Wax)를 혼련하였다. 이때, 혼련기의 초기 온도를 70°C로 제어하고, 배합 완료 후 145°C 내지 155°C의 배출온도에서 1차 배합물을 얻었다. 제2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉각한 후, 혼련기에 1차 배합물, 황, 고무촉진제(DPG(디페닐구아니딘)) 및 가황촉진제(CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드))를 가하고, 100°C이하의 온도에서 믹싱하여 2차 배합물을 얻었다. 이후, 160°C에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 고무시편을 제조하였다.

[308]

[309] 2) 인장특성

[310] 인장특성은 ASTM 412의 인장 시험법에 준하여 각 시험편을 제조하고 상기 시험편의 절단시의 인장강도 및 300% 신장시의 인장응력(300% 모듈러스)를 측정하였다. 구체적으로, 인장특성은 Universal Test Machin 4204(Instron 社) 인장 시험기를 이용하여 실온에서 50 cm/min의 속도로 측정하였다.

[311]

[312] 3) 점탄성 특성

[313] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(GABO 社)를 이용하여 Film Tension 모드로 주파수 10 Hz, 각 측정온도(-60°C~60°C)에서 동적 변형에 대한 점탄성 거동을 측정하여 $\tan \delta$ 값을 확인하였다. 측정 값에서 저온 0°C $\tan \delta$ 값이 높은 것일 수록 낮은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C $\tan \delta$ 값이 낮은 것일 수록 히스테리시스

손실이 적고, 회전저항성(연비성)이 우수함을 나타내는 것이나, 하기 표 3에서는 비교예 1의 결과값을 기준으로 하여 index로 나타낸 것이므로 높은 수치일수록 우수함을 나타낸다.

[314]

[315] 4) 가공성 특성

[316] 상기 1) 고무 시편 제조 시 얻어진 2차 배합물의 무니 점도(MV, (ML1+4, @100°C) MU)를 측정하여 각 중합체의 가공성 특성을 비교분석하였으며, 이 때 무니점도 측정값이 낮은 것일수록 가공성 특성이 우수함을 나타낸다.

[317] 구체적으로, MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여, 각 2차 배합물은 실온(23±3°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[318] [표3]

구분		실시예			비교예				
		1	2	3	1	2	3	4	5
인장특성	인장강도(kgf/cm ²)	210	217	216	196	211	187	203	204
	300% 모듈러스(kgf/cm ²)	121	124	119	109	122	105	112	115
점탄성 특성 (index)	tan δ (at 0°C)	100	100	99	100	100	99	98	102
	tan δ (at 60°C)	98	99	99	100	78	105	102	87
가공성 특성		81	82	84	93	88	107	96	82

[319] 상기 표 3에서와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 3은 비교예 1 내지 5에 비해 점탄성 특성, 인장특성 및 가공성 특성이 균형 있게 우수한 것을 확인하였다. 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 3은 비교예 1 내지 비교예 3 대비 인장특성, 점탄성 특성 및 가공성 특성이 전반적으로 우수하면서, 비교예 1 및 비교예 3 대비 인장특성 및 가공성 특성이, 비교예 2 대비 회전저항성이 현저히 개선되었다.

[320] 또한, 실시예 1 내지 실시예 3은 비교예 4 및 5 대비 인장특성, 점탄성 특성 및 가공성 특성이 전반적으로 우수하면서, 비교예 4 대비 인장특성 및 가공성 특성이, 비교예 5 대비 인장특성 및 회전저항성이 현저히 개선되었다. 이때, 비교예 1 및 비교예 3는 에폭시계 변성제를 사용하지 않고 제조된 중합체로 분자 내 에폭시계 변성제 유래 작용기를 포함하지 않고 무니 완화 면적이 1500 MU-s미만인 중합체이고, 비교예 2는 아미노알콕시실란계 변성제를 사용하지 않고 제조된 중합체로 분자 내 아미노알콕시실란계 변성제 유래 작용기를 포함하지 않고 무니 완화 면적이 1500 MU-s미만인 중합체이다. 한편, 비교예 4 및 비교예 5는 이중의 변성제를 사용하되 본 발명에서 제시하는 아미노알콕시실란계 변성제와 에폭시계 변성제 조합이 아닌 다른 이중 변성제를 사용하여 제조된 무니 완화 면적이 1500 MU-s미만인 중합체이다.

[321]

[322] 상기 표 1 및 표 3의 결과를 통해, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 고분자량 및 고분지 특성을 가지면서 무니 완화 면적이 1500 MU-s 이상 임으로써 고무 조성물에 적용되어 인장특성 및 점탄성 특성이 우수하면서도 가공성 특성이 현저히 개선된 효과가 있음을 확인하였다.