

명세서

발명의 명칭: 유전 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2020. 11. 16.자 한국 특허 출원 제10-2020-0153156호 및 2021. 07. 16.자 한국 특허 출원 제10-2021-0093678호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 기재된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 인장특성, 주행 저항성 및 가공성이 균형 있게 우수하며 내마모성 및 젖은 노면 저항성이 개선된 유전 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

[5]

배경기술

- [6] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 주행저항(rolling resistance)이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 젖은 노면 저항성으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.
- [7] 타이어의 주행 저항을 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] 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된

중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 말단에 관능기를 도입하는 기술이 이용되고 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] 또한, 상기 용액중합 SBR을 고무 재료로 사용하는 경우 상기 SBR 내 비닐 함량을 증가시켜 주행저항과 같은 타이어 요구 물성을 조절할 수 있으나, 비닐 함량이 높은 경우 제동성능 및 내마모성이 불리해지는 측면이 있고, 따라서 SBR 내 스티렌 함량이 일정 수준 이상으로 유지되어야 하나 이 경우 높은 비닐 함량으로부터 발현되는 효과가 나타나지 않는 문제가 있다.
- [11] 이러한 문제점으로 인해, 용액중합 SBR로 스티렌 및 비닐 함량에 구배를 갖는 두 개의 블록 공중합체 단위를 포함하는 블록 공중합체 SBR을 이용하여 주행저항성 및 젖은 노면 저항성을 균형 있게 개선시키는 것이 시도되었으나, 개선이 미미한 수준에 불과하였고, 내마모성 개선을 위해 유리전이온도가 낮은 SBR을 적용하는 경우 젖은 노면 저항성이 악화되는 경향이 있다.
- [12] 이에, 기본적으로 인장 특성과 연비 특성에 대하여 제품 요구 성능을 갖춘 상태에서 젖은 노면 저항성과 내마모성을 동시에 향상시킬 수 있는 중합체의 개발이 필요한 실정이다.
- [13] [선행기술문헌]
- [14] (특허문헌 1) US 4,397,994 A (1983. 08. 09.)
- [15]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 인장 특성과 주행 저항성(연비 특성)의 우수함을 유지한 상태로 젖은 노면 저항성과 내마모성이 균형 있게 개선되고 가공성이 개선된 특성을 갖는 타이어의 구현을 위하여, 중합체의 미세 구조 제어를 통해서, 특유의 점탄성 $\tan\delta$ 피크를 가지고, 식물유를 포함하는 유전 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [17] 또한, 본 발명은 중합체 자체의 미세 구조 제어를 통한 내마모성 및 젖은 노면 저항성 개선뿐 아니라 변성제의 도입을 통해 추가적인 주행 저항성 및 가공성이 더 향상된 유전 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [18] 또한, 본 발명은 상기 공액디엔계 중합체 및/또는 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [19]

과제 해결 수단

- [20] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체 단위; 및 식물유를

포함하고, 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프에 있어서, -100°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 나타나는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM) 값이 20°C 이상이고, 상기 레오메트리 시스템은 동적 기계 분석기를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5% 및 승온속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건하에 측정되는 것인 유전 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[21] 또한, 본 발명은 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 및 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 중합체 단위; 및 식물유를 포함하고, 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프에 있어서, -100°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 나타나는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM) 값이 20°C 이상이고, 상기 레오메트리 시스템은 동적 기계 분석기를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5% 및 승온속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건하에 측정되는 것인 유전 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[22] 또한, 본 발명은 중합체 및 충전제를 포함하고, 상기 중합체는 유전 공액디엔계 중합체 또는 유전 변성 공액디엔계 중합체인 고무 조성물을 제공한다.

[23] 아울러, 본 발명은 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하고, 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프에 있어서, -100°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 나타나는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM) 값이 31°C 이상이고, 상기 레오메트리 시스템은 동적 기계 분석기를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5% 및 승온속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건하에 측정되는 것이며, 상기 공액디엔계 중합체는 식물유를 포함하는 것인 고무 조성물을 제공한다.

[24]

발명의 효과

[25] 본 발명에 따른 유전 공액디엔계 중합체는 중합체의 미세 구조를 제어함으로써, 인장특성 및 주행 저항성이 우수한 동시에 젖은 노면 저항성 및 내마모성이 현저히 개선되는 효과가 있으며, 식물유를 포함하여 가공성 또한 우수한 효과가 있다.

[26] 또한, 본 발명에 따른 공액디엔계 중합체는 미세 구조 제어를 통해 우수한 내마모성 및 젖은 노면 저항성을 구현할 수 있으면서 식물유를 포함하여 가공성이 우수하고, 더하여 변성제 도입으로 우수한 주행 저항성(연비 특성) 및 인장특성 또한 구현할 수 있다.

[27]

도면의 간단한 설명

- [28] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 구체적인 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안된다.
- [29] 도 1은 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프의 일 예이다.
- [30] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**
- [31] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [32] 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.
- [33] **용어의 정의**
- [34] 본 명세서에서 용어 '중합체'는, 동일 혹은 상이한 종류이든지 간에, 단량체들을 중합함으로써 제조된 중합체 화합물을 지칭한다. 이와 같이 해서 일반 용어 중합체는, 1종의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 호모중합체(homopolymer)란 용어와, 이하에 규정된 바와 같은 공중합체(copolymer)란 용어를 망라한다.
- [36] 본 명세서에서 용어 '1,2-비닐 결합 함량'은, 중합체 중 공액디엔계 단량체(부타디엔 등) 유래 부분(중합된 부타디엔의 총량)에 의거한 상기 중합체의 중합체 사슬 내의 1,2-번 위치에 내포되는 부타디엔의 질량(혹은 중량) 퍼센트를 지칭한다.
- [37] 본 명세서에서 용어 '스티렌 결합 함량'은, 중합체 중 방향족 비닐계 단량체(스티렌 등)로 유래된 상기 중합체의 중합체 사슬에 내포되는 스티렌의 질량(혹은 중량) 퍼센트를 지칭한다.
- [38] 본 명세서에서 용어 '상온'은 가열하거나 냉각하지 않은 자연상태 그대로의 온도를 의미하는 것으로, $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 온도이다.
- [39] 본 명세서에서 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.
- [40] 본 명세서에서 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), 터셔리부틸(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.

- [41] 본 명세서에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [42] 본 발명에서 용어 '시클로알킬기(cycloalkyl group)'는 환형의 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [43] 본 명세서에서 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.
- [44] 본 명세서에서 용어 '아르알킬기(aralkyl)'는 아랄킬로도 불리는 것으로 알킬기를 구성하는 탄소에 결합된 수소 원자가 아릴기로 치환되어 형성된 알킬기와 아릴기의 조합기를 의미할 수 있다.
- [45] 본 명세서에서 용어 '단일결합'은 별도의 원자 또는 분자단을 포함하지 않는 단일 공유결합 자체를 의미할 수 있다.
- [46] 본 명세서에서 용어 '유래 단위', '유래 반복단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.
- [47] 본 명세서에서 용어 '중합체 단위'는 일종의 단량체 또는 다종의 단량체들을 중합함으로써 형성된 중합체 사슬을 지칭하는 것이다.
- [48] 본 명세서에서 용어 '변성 중합체 단위' 일종의 단량체 또는 다종의 단량체들을 중합함으로써 형성된 중합체 사슬에 변성체로부터 유래된 작용기를 더 포함하는 변성된 중합체 사슬을 지칭하는 것이다.
- [49] 본 명세서에서 '포함하는', '가지는'이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들 이 구체적으로 개시되어 있든지 그렇지 않든지 간에, 임의의 추가의 성분, 단계 혹은 절차의 존재를 배제하도록 의도된 것은 아니다. 어떠한 불확실함도 피하기 위하여, "포함하는"이란 용어의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 반대로 기술되지 않는 한, 중합체든지 혹은 그 밖의 다른 것이든지 간에, 임의의 추가의 첨가제, 보조제, 혹은 화합물을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, '로 본질적으로 구성되는'이란 용어는, 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 기타 성분, 단계 혹은 절차를 임의의 연속하는 설명의 범위로부터 배제한다. '로 구성되는'이란 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 혹은 절차를 배제한다.

[50]

[51] 측정방법 및 조건

[52] 본 명세서에서 '1,2-비닐 결합 함량' 및 '스티렌 결합 함량'은 Varian VNMRS 500

MHz NMR을 이용하여 중합체 단위 내 비닐(Vinyl) 함량 및 스티렌 함량을 측정하고 분석한 것이다. NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, solvent peak는 6.0 ppm으로 계산하고, 7.2~6.9 ppm은 랜덤 스티렌, 6.9~6.2 ppm은 블록 스티렌, 5.8~5.1 ppm은 1,4-비닐 및 1,2-비닐, 5.1~4.5 ppm은 1,2-비닐의 피크로 하여 전체 중합체 내의 1,2-비닐 결합 함량과 스티렌 결합 함량을 각각 계산하여 측정한 것이다.

- [53] 본 명세서에서 '중량평균분자량(Mw)', '분자량 분포(MWD)' 및 '유니모달 특성'은 GPC(Gel permeation chromatograph)(PL GPC220, Agilent Technologies)로 하기의 조건에서 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)을 측정하고, 분자량 분포 곡선을 얻었으며, 분자량 분포(PDI, MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다.
- [54] - 컬럼: PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용
- [55] - 용매: 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물 혼합 사용
- [56] - 유속: 1 ml/min
- [57] - 시료농도: 1~2 mg/ml (THF에 희석)
- [58] - 주입량: 100 μ l
- [59] - 컬럼온도: 40°C
- [60] - Detector: Refractive index
- [61] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)
- [62] 본 명세서에서 '유리전이온도(Tg)'는 ISO 22768:2006에 준하여 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSCQ100, TA社)를 사용하여, 질소 50 ml/min의 유통하에 -100°C에서부터 10 °C/min으로 승온시키면서 시차 주사 열량 곡선(DSC 곡선)을 기록하고, DSC 미분 곡선의 피크톱(Inflection point)를 유리전이온도로 한다.
- [63] 본 명세서에서 'tan δ 피크'는 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 tan δ 그래프에서 나타나는 피크로, 동적 기계 분석기(TA社, ARES-G2)를 이용하여 비틀림 모드(Torsional mode)로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5% 및 승온속도 5 °C/min의 조건하에 측정된다.
- [64] 본 명세서에서 'Si 함량'은 ICP 분석 방법으로서 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES; Optima 7300DV)를 이용하여 측정된 것으로, 상기 유도 결합 플라즈마 발광 분석기를 이용하여 시료 약 0.7 g을 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고, 진한 황산(98 중량%, Electronic grade) 약 1 mL를 넣어, 300°C에서 3시간 동안 가열하고, 시료를 전기로(Thermo Scientific, Lindberg Blue M)에서, 하기 스텝(step) 1 내지 3의 프로그램으로 회화를 진행한 후,
 - [65] 1) step 1: initial temp 0°C, rate (temp/hr) 180°C/hr, temp(holdtime) 180°C (1hr);
 - [66] 2) step 2: initial temp 180°C, rate (temp/hr) 85°C/hr, temp(holdtime) 370°C (2hr);

- [67] 3) step 3: initial temp 370°C, rate (temp/hr) 47°C/hr, temp(holdtime) 510°C (3hr);
- [68] 잔류물에 진한 질산(48 중량%) 1 mL, 진한 불산(50 중량%) 20 μ L를 가하고, 백금 도가니를 밀봉하여 30분 이상 흔들어(shaking)준 후, 시료에 붕산(boric acid) 1 mL를 넣고 0°C에서 2시간 이상 보관한 후, 초순수(ultrapure water) 30 mL에 희석하여, 회화를 진행하여 측정된다.
- [69] 본 발명에서 'N 함량'은 NSX 분석 방법을 통해 측정된 것일 수 있고, 상기 NSX 분석 방법은 극미량 질소 정량분석기 (NSX-2100H)를 이용하여 측정된 것일 수 있다. 구체적으로, 극미량 질소 정량분석기(Auto sampler, Horizontal furnace, PMT & Nitrogen detector)를 켜고 Ar을 250 ml/min, O₂를 350 ml/min, ozonizer 300 ml/min으로 캐리어 가스 유량을 설정하고, heater를 800°C로 설정한 후 약 3시간 동안 대기하여 분석기를 안정화한다. 분석기가 안정화된 후 Nitrogen standard(AccuStandard S-22750-01-5 ml)를 이용하여 검량선 범위 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm 및 500 ppm의 검량선을 작성하고 각 농도에 해당하는 Area를 얻은 후 농도 대 Area의 비율을 이용하여 직선을 작성한다. 이후, 시료 20 mg가 담긴 세라믹 보트를 상기 분석기의 Auto sampler에 넣고 측정하여 area를 얻었다. 얻어진 시료의 area와 상기 검량선을 이용하여 질소 원자 함량을 계산한다.
- [70] 이 때 상기의 NSX 분석 방법에 사용되는 시료는 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 변성 공액 디엔계 중합체 시료로서, 잔류 모노머 및 잔류 변성제를 제거한 시료일 수 있다. 또한, 상기의 시료에 오일이 첨가되어 있다면, 오일이 추출(제거)된 후의 시료일 수 있다.
- [71]
- [72] **유전(oil-extended, 油展) 공액디엔계 중합체**
- [73] 본 발명은 인장 특성과 주행 저항성(연비 특성)의 우수함은 유지한 상태로 젖은 노면 저항성과 내마모성이 균형 있게 개선되고, 더하여 가공성이 개선된 특성을 갖는 타이어의 구현할 수 있는 미세 구조 제어를 통해서, 특유의 점탄성 $\tan\delta$ 피크를 가지고, 식물유를 포함하는 유전 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [74] 본 발명에 따른 유전 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체 단위; 및 식물유를 포함하고, 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프에 있어서, -100°C 내지 100°C의 온도 범위에서 나타나는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM) 값이 20°C 이상이고, 상기 레오메트리 시스템은 동적 기계 분석기를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5% 및 승온속도 5 °C/min의 조건하에 측정되는 것을 특징으로 한다.
- [75] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유전 공액디엔계 중합체는 후술하는 특징적인 제조방법의 적용을 통해서 특정한 미세구조를 갖는 중합체를 구현함으로써, 중합체의 동적 점탄성 거동을 제어하여 특유의 $\tan\delta$ 피크를 가지며, 이를 통해서 인장특성 및 주행 저항성이 우수하고, 젖은 노면 저항성 및

내마모성이 개선될 수 있다.

- [76] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법의 적용을 통해 식물유를 포함함으로써 상기의 우수한 특성을 가지면서 가공성도 개선되는 효과가 있다.

[77]

[78] 중합체의 동적 점탄성 거동

- [79] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 중합체는 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프에 있어서, -100°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 나타나는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM) 값이 20°C 이상인 것을 특징으로 한다.

- [80] 일반적으로 중합 방법에 의해 제조되어 미세 구조가 제어되지 않은 중합체의 경우에는 상기 $\tan\delta$ 피크가 2 이상 나타나거나 피크의 폭이 매우 좁게 형성되는 등 피크 폭이 넓게 형성되지 않는다. 이는 유리전이온도와도 연관성이 있을 수 있는데, 블록 공중합체와 같이 중합체 내 단위가 구획되어 있고 이 블록간 유리전이온도 차이가 큰 경우에는 상기 $\tan\delta$ 피크가 폭이 좁고 2 이상의 피크가 나타날 수 있다. 또한, 랜덤 공중합체의 경우에는 미세 구조의 정밀한 제어 없이 최종 중합체에서의 비닐 함량이나 스티렌 함량만을 조절하게 되면, 피크 폭이 매우 좁게 나타나는 것이 일반적이다.

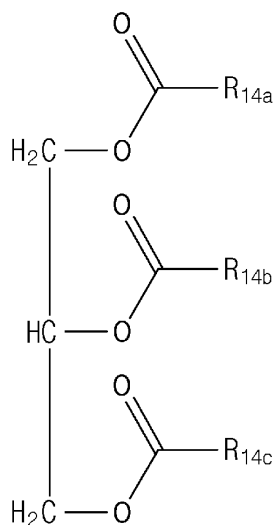
- [81] 이 경우, 유리전이온도는 상기 블록 공중합체나 랜덤 공중합체가 모두 동일할 수 있지만, 젖은 노면 저항성에서 큰 차이를 보이며, 이러한 문제 해결을 위하여 유리전이온도의 변화를 감수하면서 젖은 노면 저항성을 개선하고자 하는 노력이 있다. 그러나, 유리전이온도가 변화하게 되면 내마모성에서 변화가 발생하고 기본적인 중합체의 물성이 달라지는 문제가 발생하는 점에서 개선된 성능을 갖는 중합체를 구현하는 것이 여전히 과제로 존재한다. 즉, 내마모성과 젖은 노면 저항성의 균형을 맞추는 것이 어렵고, 이 두 특성은 변성 공정을 통해서 동시 개선은 잘 이루어지지 않는 경향을 보인다는 점에서 더 해결이 어려운 과제로 남아 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 공액디엔계 중합체는 중합체의 미세 구조를 제어하는 제조방법에 의해 제조된 것인 점에서, 기존의 변성 공액디엔계 중합체와 동일한 유리전이온도를 갖더라도, 특유의 $\tan\delta$ 피크를 가지게 되어, 젖은 노면 저항성과 내마모성이 동시에 상승하는 효과를 구현할 수 있다.

- [82] 이 때, 상기 $\tan\delta$ 피크는 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프에 있어서, -100°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 나타나고 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭이 20°C 이상인 것을 특징으로 한다. 상기 온도 범위에서 나타나는 $\tan\delta$ 피크의 수는 보통 1개일 수 있지만, 2개 이상일 수도 있으며, 2개 이상의 피크가 나타나는 경우에는 복수개의 피크 중 피크 1개의 반치전폭이 20°C 이상인 것을

의미할 수 있다.

- [83] 상기 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭 값은 20°C 이상이며, 바람직하게 30°C 이상일 수 있다. 또한 상기 반치전폭 값은 최대 80°C일 수 있고, 바람직하게 70°C 이하일 수 있다. 또 다른 예로, 상기 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭 값은 30°C 이상 80°C 이하, 또는 35°C 이상 60°C 이하일 수 있다. 상기 반치전폭이 20°C 미만인 경우에는 동일 유리전이온도에서 젖은 노면 저항성이 현저히 떨어지는 문제가 발생하며 피크의 반치전폭이 80°C 보다 커지는 경우는 구현될 가능성이 낮으나, 구현된다고 하더라도 상분리가 발생하거나 고온에서의 히스테리시스 커지는 문제가 필연적으로 동반되고 이에 따라 연비 특성이 열악해지는 문제가 발생할 수 있다.
- [84] 또한, 상기 $\tan\delta$ 피크는 -100°C 내지 100°C에서 나타나며, 바람직하게 -80°C 내지 20°C, 더 바람직하게 -70°C 내지 0°C에서 나타나는 피크일 수 있다. 상기 범위에서 피크가 나타나는 경우에는 내마모성에 있어서 보다 유리한 효과를 기대할 수 있다.
- [85] 상기 레오메트리 시스템에 의한 동적 점탄성 분석은 동적 기계 분석기(TA社, ARES-G2)를 이용하여 비틀림 모드(Torsional mode)로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5%, 승온속도 5 °C/min으로, 온도 범위 -100°C 내지 100°C에서의 온도에 따른 $\tan\delta$ 를 측정하는 것이며, 이 때 도출되는 그래프는 온도에 대한 $\tan\delta$ 값이다.
- [86]
- [87] 식물유
- [88] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체 단위; 및 식물유를 포함하는 유전(oil-extended, 油展) 중합체일 수 있다.
- [89]
- [90] 일반적으로 유전 고무(oil-extended rubber)는 공액디엔계 중합체와 같은 합성고무의 유연성, 탄성 및 배합성을 향상시키기 위하여 합성고무에 석유계 오일을 혼합하여 제조되는 고무이다. 본 발명에 따른 공액디엔계 중합체는 친환경 소재인 식물로부터 유래된 식물유를 이용하여 제조되어 중합체 내 식물유를 포함하고, 이에 친환경적이면서 유연성, 탄성, 배합성 개선을 기대할 수 있다.
- [91] 한편, 본 발명에서 '식물유(vegetable oil)'은 식물에서 유래된, 즉 식물에서 추출된 오일성분으로, 일반적으로 하기 화학식 14로 표시되는 트리글리세라이드(triglycerides)분자이다.
- [92] [화학식 14]

[93]



[94] 상기 화학식 14에서, R_{14a} 내지 R_{14c} 는 각각 지방산으로부터 유래된 에스터의 라디칼로, 각각 불포화 또는 포화 탄화수소기이다.

[95] 여기에서, 상기 R_{14a} 내지 R_{14c} 의 상대적 비율은 식물유의 종류에 따라 다를 수 있으며, 예시적으로 하기 표 1과 같을 수 있다.

[96] [표1]

식물유	포화 (중량%, R_{14a})	단일 불포화 (중량%, R_{14b})	다가 불포화 (중량%, R_{14c})
대두유	17	23	60
해바라기유	10	45	40
카놀라유	7	63	28
아마유	10	45	40
올리브유	14	73	11
땅콩유	17	46	32
면실유	26	18	52
야자유	49	37	9
올리브유	14	73	11

[97] 또 다른 예로, 상기 식물유는 요오드가 70 내지 150, 구체적으로는 110 내지 140인 것일 수 있다.

[98] 또한, 상기 식물유는 유리전이온도가 -110°C 내지 -100°C 일 수 있고, 이 범위 내인 경우 고무 조성물의 내마모성이 보다 더 향상될 수 있다.

[99] 또 다른 예로, 상기 식물유는 특별히 제한하지 않고 식물로부터 유래되는 오일이면 본 발명에 포함될 수 있으나, 구체적으로는 상기 식물유는 대두유, 유채유, 카놀라유, 해바라기유, 아마유, 쌀겨유, 팜유, 올리브유, 땅콩유, 야자유, 면실유 및 코코넛유로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 목적하는 효과를 보다 유리하게 달성하는 측면에서 상기 식물유는 대두유일 수 있다.

- [100] 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 중합체 단위 100 중량부 대비 식물유를 10 중량부 내지 60 중량부, 또는 20 중량부 내지 37.5 중량부로 포함하는 것일 수 있다. 이 경우, 공액디엔계 중합체의 유연성, 탄성 및 가공성이 보다 우수한 효과가 있다.
- [101]
- [102] 단량체 유래 반복단위
- [103] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체 단위를 포함하며, 상기 공액디엔계 단량체는 에컨대, 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 할로젠 원자를 의미한다)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [104] 또, 상기 중합체 단위는 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 더 포함하며, 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-피롤리디노 에틸)스티렌(3-(2-pyrrolidino ethyl)styrene), 4-(2-피롤리디노 에틸)스티렌(4-(2-pyrrolidino ethyl)styrene) 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸 에틸)- α -메틸스티렌(3-(2-pyrrolidino-1-methyl ethyl)- α -methylstyrene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [105] 또 다른 예로, 상기 중합체 단위는 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위와 함께 탄소수 1 내지 10의 디엔계 단량체 유래 반복단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 디엔계 단량체 유래 반복단위는 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체로부터 유래된 반복단위일 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체는 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다. 상기 공액디엔계 중합체가 디엔계 단량체를 더 포함하는 공중합체인 경우, 상기 공액디엔계 중합체는 디엔계 단량체 유래 반복단위를 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.
- [106] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 중합체의 중합체 단위에 단량체가 2 이상 포함될 경우에는 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체의 중간 형태의 사슬 구조를 가질 수 있고, 이 경우 미세 구조의 제어가 용이할 수 있고, 이에 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.
- [107]
- [108] 중합체의 유리전이온도
- [109] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 중합체는 유리전이온도가 -100°C 내지 20°C일 수 있다. 유리전이온도는 중합체의 미세 구조에 따라 변하는

값이나, 내마모성의 개선을 위해서는 상기 범위를 만족하도록 중합체를 제조하는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 -100°C 내지 0°C , 더 바람직하게 -90°C 내지 -10°C , 더욱 더 바람직하게 -80°C 내지 -20°C 일 수 있다.

[110] 상기 유리전이온도는 중합체 단위 내 공액디엔계 단량체의 결합 방식(1,2-결합 또는 1,4-결합), 방향족 비닐계 유래 반복단위의 유무, 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위 함량, 중합방법 및 중합조건에 따른 각 단위 내 미세구조(1,2-비닐 결합 함량 및 스티렌 결합 함량)에 의해 유동적으로 조절될 수 있다.

[111] 또한, 상기 공액디엔계 중합체는 1,2-비닐 결합 함량이 중합체 100 중량부 대비 10 중량부 내지 80 중량부일 수 있으며, 바람직하게 20 내지 60 중량부, 더 바람직하게 20 내지 50 중량부일 수 있다. 이와 같이 미세 구조가 제어되는 경우 인장 특성과 주행 저항성이 우수하면서, 내마모성 및 젖은 노면 저항성의 균형 있는 개선을 기대할 수 있다.

[112]

[113] 유전 변성 공액디엔계 중합체

[114] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 및 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 중합체 단위; 및 식물유를 포함하고, 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프에 있어서, -100°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 나타나는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM) 값이 20°C 이상이고, 상기 레오메트리 시스템은 동적 기계 분석기를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5% 및 승온속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건하에 측정되는 것인 유전 변성 공액디엔계 중합체가 제공된다.

[115] 상기 $\tan\delta$ 피크에 관한 설명, 식물유, 단량체 유래단위는 전술한 공액디엔계 중합체에서 설명한 바 있으므로, 그 기재를 생략한다.

[116]

[117] 중합체의 Si 및 N 함량

[118] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 중합체 전체 중량을 기준으로 Si 및 N 함량이 각각 50 ppm 이상, 또는 50 ppm 내지 1000 ppm일 수 있고, 하한의 경우 바람직하게 각각 100 ppm 이상일 수 있고, 150 ppm 이상일 수 있으며, 상한의 경우 바람직하게 700 ppm 이하, 바람직하게 500 ppm 이하일 수 있다. 이 범위 내에서 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장 특성 및 점탄성 특성 등의 기계적 물성이 뛰어난 효과가 있다. 한편, 상기 Si 및 N은 후술하는 변성제, 변성 개시제 또는 변성 단량체 등의 변성 기능을 갖는 화합물이 도입됨으로 인하여, 이 화합물들로부터 유래된 것일 수 있다.

[119]

[120] 알콕시실란계 변성제

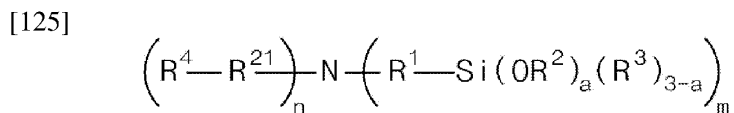
[121] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 변성제 유래 작용기를 포함하며, 상기 변성제는 중합체의 말단을 변성시키기 위한 것으로,

구체적인 예로 실리카 친화성 변성제로, 알콕시실란계 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.

[122] 상기 변성제는 알콕시실란계 변성제일 수 있으며, 구체적인 예로 질소 원자, 산소 원자, 또는 황 원자 등의 헤테로 원자를 1개 이상 함유하는 알콕시실란계 화합물일 수 있다. 상기 알콕시실란계 화합물을 변성제로 이용하는 경우, 활성 중합체의 일측 말단에 위치한 음이온 활성 부위와, 알콕시실란계 화합물의 알콕시기 간의 치환 반응을 통해, 활성 중합체의 일측 말단이 실릴기와 결합한 형태로 변성이 실시될 수 있고, 이에 따라 중합체 단위의 일측 말단에 존재하는 상기 변성제 유래 작용기로부터 상기 변성 공액디엔계 중합체의 무기 충전제 등과의 친화성이 향상될 수 있고 이에 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 점탄성 특성이 보다 향상되는 효과가 있다. 아울러, 상기 알콕시실란계 화합물이 질소 원자를 함유하는 경우에는, 상기 실릴기로부터 유래되는 효과 이외에도, 질소 원자로부터 유래되는 부가적인 물성 상승 효과를 기대할 수 있다. 이러한 효과를 최적으로 구현하기 위해서는 N-함유 관능기를 포함하는 화합물을 적용하는 것이 바람직하다.

[123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[124] [화학식 1]



[126] 상기 화학식 1에서, R¹은 단일 결합, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R² 및 R³은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R⁴는 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는 3치환의 알킬실릴기, 또는 탄소수 2 내지 10의 헤테로 고리기일 수 있고, R²¹은 단일 결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 -[R⁴²O]_j-일 수 있으며, R⁴²는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, a 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 3에서 선택된 정수일 수 있으며, n은 0, 1, 또는 2의 정수일 수 있고, j는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[127] 구체적인 예로, 상기 화학식 1에서, R¹은 단일 결합, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있고, R⁴는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환된 트리알킬실릴기, 또는 탄소수 2 내지 5의 헤테로 고리기일 수

있으며, R^{21} 은 단일 결합, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 또는 $-[R^{42}O]_j-$ 일 수 있으며, R^{42} 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, a 는 2 또는 3의 정수일 수 있고, m 은 1 내지 3에서 선택된 정수일 수 있으며, n 은 0, 1, 또는 2의 정수일 수 있으며, 이 때, $m+n=3$ 일 수 있고, j 는 1 내지 10에서 선택된 정수일 수 있다.

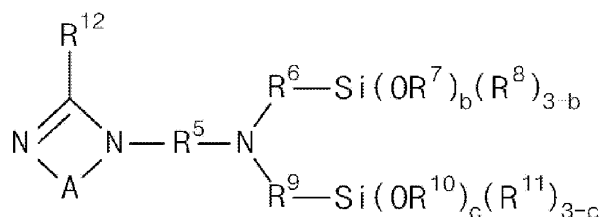
- [128] 상기 화학식 1에서, R^4 가 헤테로 고리기인 경우, 상기 헤테로 고리기는 3치환 알콕시 실릴기로 치환 또는 비치환된 것일 수 있고, 상기 헤테로 고리기가 3치환 알콕시 실릴기로 치환된 경우, 상기 3치환 알콕시 실릴기는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기에 의해 상기 헤테로 고리기에 연결되어 치환된 것일 수 있으며, 상기 3치환 알콕시 실릴기는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기로 치환된 알콕시 실릴기를 의미할 수 있다.
- [129] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은
- N,N-비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-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),
- N,N-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-(트리에톡시실릴)메탄-1-아민(N,N-bis(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-(triethoxysilyl)methan-1-amine),
- N-(3-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)프로필)-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(N-(3-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)propyl)-3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine),
- 3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-N-(3-(1-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1H-1,2,4-트리아졸-3-일)프로필)프로판-1-아민(3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-N-(3-(1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)propyl)propan-1-amine),
- N,N-비스(2-(2-메톡시에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine),
- N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-아민(N,

N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-amine),
 N-(2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-일)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,
 14-펜타옥사헥사데칸-16-아민(N-(2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-yl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-amine) 및
 N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데칸-1-아민(N-(3,6,9,12-tetraoxahehexadecyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-3,6,9,12-tetraoxahehexadecan-1-amine)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

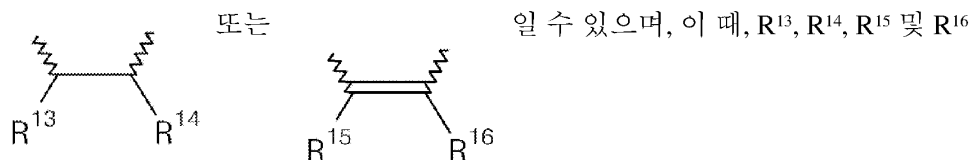
[130] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[131] [화학식 2]

[132]



[133] 상기 화학식 2에서, R⁵, R⁶ 및 R⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R⁷, R⁸, R¹⁰ 및 R¹¹은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R¹²는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, b 및 c는 각각 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고, b+c≥1일 수 있으며, A는



은 각각 독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

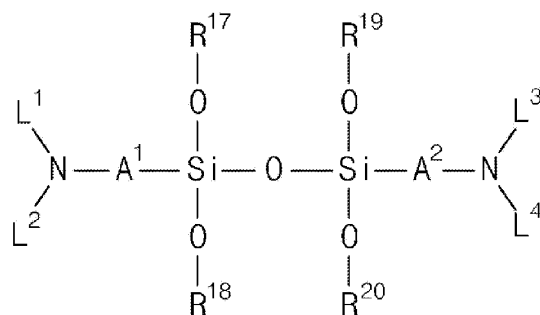
[134] 구체적인 예로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은

N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필프로판-1-아민)(N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-3-(triethoxysilyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine) 및
 3-(4,5-디하이드로-1H-이미다졸-1-일)-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3-(4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)-N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[135] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[136] [화학식 3]

[137]



[138] 상기 화학식 3에서, A¹ 및 A²는 각각 독립적으로 산소원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 20의 2가 탄화수소기일 수 있고, R¹⁷ 내지 R²⁰은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기일 수 있으며, L¹ 내지 L⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는 3치환의 알킬실릴기, 또는 탄소수 1 내지 20의 1가 탄화수소기이거나, L¹ 및 L²와, L³ 및 L⁴는 서로 연결되어 탄소수 1 내지 5의 고리를 형성할 수 있고, L¹ 및 L²와, L³ 및 L⁴가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, 형성된 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 1개 내지 3개 포함할 수 있다.

[139] 구체적인 예로, 상기 화학식 3에서, A¹ 및 A²는 각각 독립적으로 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R¹⁷ 내지 R²⁰은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, L¹ 내지 L⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환된 트리알킬실릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, L¹ 및 L²와, L³ 및 L⁴는 서로 연결되어 탄소수 1 내지 3의 고리를 형성할 수 있고, L¹ 및 L²와, L³ 및 L⁴가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, 형성된 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 1개 내지 3개 포함할 수 있다.

[140] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine)),
 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)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimpropylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine)),

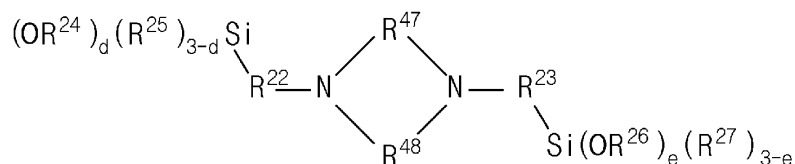
3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(
 3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민)(
 3,3'-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민)
 (3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민)(3,3'-(
 1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylmethan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민)(3,3'-(
 1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylmethan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸메탄-1-아민)(3,3'
 '-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylmethan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민)(3,3'-(
 1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylmethan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민)(3,3'
 '-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylmethan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민)(3,3'
 '-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylmethan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민)(
 3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylmethan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸메탄-1-아민)(3,3'-(
 1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylmethan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필메탄-1-아민)(3,3'
 '-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dipropylmethan-1-amine)),
 N,N'-((1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-
 트리메틸-N-(트리메틸실릴)실란아민)(N,N'-((1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-di
 yl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)silanamine)),
 N,N'-((1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-
 트리메틸-N-(트리메틸실릴)실란아민)(N,N'-((1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl
)bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)silanamine)),
 N,N'-((1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,
 1-트리메틸-N-(트리메틸실릴)실란아민)(N,N'-((1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-
 diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-(trimethylsilyl)silanamine)),
 N,N'-((1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-
 트리메틸-N-페닐실란아민)(N,N'-((1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(propa
 n-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-phenylsilanamine)),
 N,N'-((1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(1,1,1-
 트리메틸-N-페닐실란아민)(N,N'-((1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(propan

-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-phenylsilanamine)),
 N,N'-((1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(프로판-3,1-디일)비스(1,1,1-트리메틸-N-페닐실란아민)(N,N'-((1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(propan-3,1-diyl))bis(1,1,1-trimethyl-N-phenylsilanamine)),
 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-1,1,3,3-테트라메톡시디실록산(1,3-bis(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane),
 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-1,1,3,3-테트라에톡시디실록산(1,3-bis(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane), 및
 1,3-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산(1,3-bis(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[141] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[142] [화학식 4]

[143]

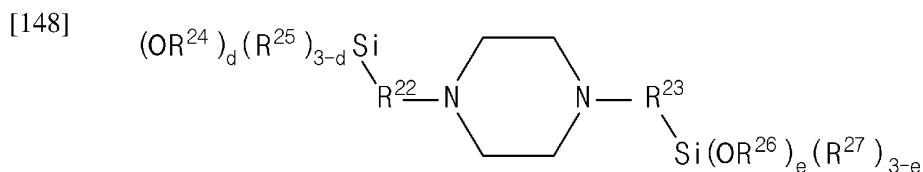


[144] 상기 화학식 4에서, R²² 및 R²³은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 -R²⁸[OR²⁹]_f이고, R²⁴ 내지 R²⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있고, R²⁸ 및 R²⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기일 수 있고, R⁴⁷ 및 R⁴⁸는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 탄화수소기일 수 있으며, d 및 e는 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, d+e는 1 이상의 정수이고, f는 1 내지 30의 정수일 수 있다.

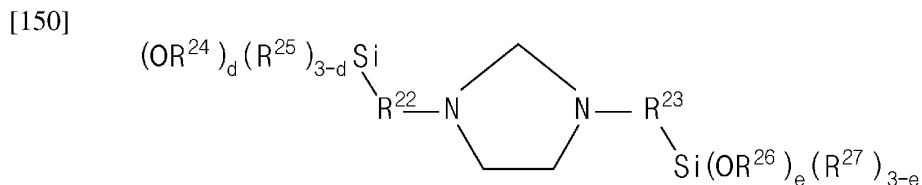
[145] 구체적으로, 상기 화학식 4에서, R²² 및 R²³은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 -R²⁸[OR²⁹]_f일 수 있고, R²⁴ 내지 R²⁷은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R²⁸ 및 R²⁹는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, d 및 e는 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, d+e는 1 이상의 정수일 수 있으며, f는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[146] 보다 구체적으로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4a, 화학식 4b 또는 화학식 4c로 표시되는 화합물일 수 있다.

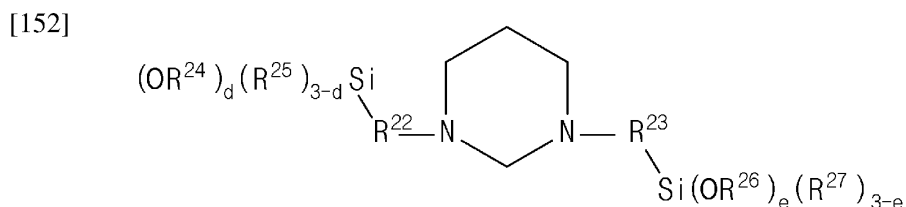
[147] [화학식 4a]



[149] [화학식 4b]



[151] [화학식 4c]



[153] 상기 화학식 4a, 화학식 4b 및 화학식 4c에서 R^{22} 내지 R^{27} , d 및 e는 전술한 바와 같다.

[154] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은

1,4-비스(3-(3-(트리에톡시실릴)프로폭시)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(3-(triethoxysilyl)propoxy)propyl)piperazine),

1,4-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine),

1,4-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)piperazine),

1,4-비스(3-(디메톡시메틸실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(dimethoxymethylsilyl)propyl)piperazine),

1-(3-(에톡시디메틸실릴)프로필)-4-(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1-(3-(ethoxydimethylsilyl)propyl)-4-(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine),

1-(3-(에톡시디메틸)프로필)-4-(3-(트리에톡시실릴)메틸)피페라진(1-(3-(ethoxydimethyl)propyl)-4-(3-(triethoxysilyl)methyl)piperazine),

1-(3-(에톡시디메틸)메틸)-4-(3-(트리에톡시실릴)프로필)피페라진(1-(3-(ethoxydimethyl)methyl)-4-(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine),

1,3-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)이미다졸리딘(1,3-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)imidazolidine),

1,3-비스(3-(디메톡시에틸실릴)프로필)이미다졸리딘(1,3-bis(3-(dimethoxyethylsilyl)propyl)imidazolidine).

ilyl)propyl)imidazolidine),

1,3-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)헥사하이드로피리미딘(1,3-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)hexahydropyrimidine),

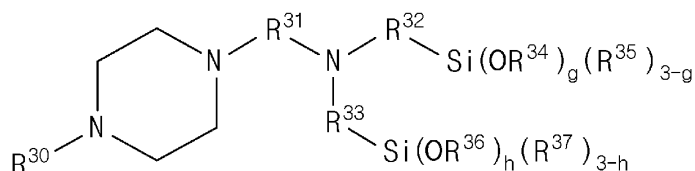
1,3-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)헥사하이드로피리미딘(1,3-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)hexahydropyrimidine) 및

1,3-비스(3-(트리부톡시실릴)프로필)-1,2,3,4-테트라하이드로피리미딘(1,3-bis(3-(tributoxysilyl)propyl)-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[155] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[156] [화학식 5]

[157]

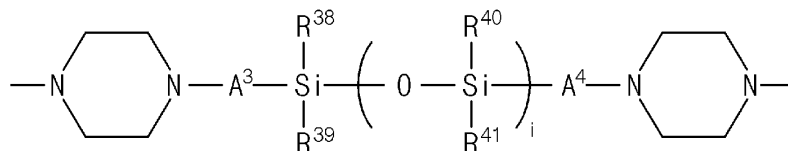


[158] 상기 화학식 5에서, R^{30} 은 탄소수 1 내지 30의 1가 탄화수소기일 수 있고, R^{31} 내지 R^{33} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, R^{34} 내지 R^{37} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, g 및 h 는 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, $g+h$ 는 1 이상의 정수일 수 있다.

[159] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[160] [화학식 6]

[161]



[162] 상기 화학식 6에서, A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R^{38} 내지 R^{41} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있으며, i 는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[163] 또 다른 예로, 상기 변성제는

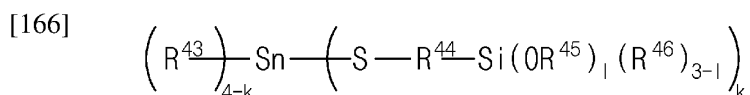
3,4-비스(2-메톡시에톡시)-N-(4-(트리에톡시실릴)부틸)아닐린(3,4-bis(2-methoxyethoxy)-N-(4-(triethoxysilyl)butyl)aniline),

N,N-디에틸-3-(7-메틸-3,6,8,11-테트라옥사-7-실라트리데칸-7-일)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(7-methyl-3,6,8,11-tetraoxa-7-silatridecan-7-yl)propan-1-amine),

2,4-비스(2-메톡시에톡시)-6-((트리메틸실릴)메틸)-1,3,5-트리아진(2,4-bis(2-methoxyethoxy)-6-((trimethylsilyl)methyl)-1,3,5-triazine) 및 3,14-디메톡시-3,8,8,13-테트라메틸-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,8,13-트리실라펜타데칸(3,14-dimethoxy-3,8,8,13-tetramethyl-2,14-dioxo-7,9-dithia-3,8,13-trisilapentadecane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[164] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[165] [화학식 7]

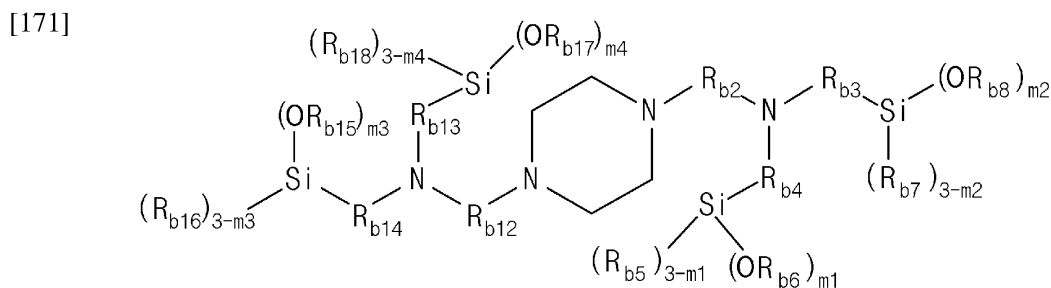


[167] 상기 화학식 7에서, R^{43} , R^{45} 및 R^{46} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, R^{44} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, k 는 1 내지 4에서 선택된 정수일 수 있다.

[168] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 7로 표시되는 화합물은 8,8-디부틸-3,13-디메톡시-3,13-디메틸-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜타데칸(8,8-dibutyl-3,13-dimethoxy-3,13-dimethyl-2,14-dioxo-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane), 8,8-디메틸-3,13-디메톡시-3,13-디메틸-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜타데칸(8,8-dimethyl-3,13-dimethoxy-3,13-dimethyl-2,14-dioxo-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane), 8,8-디부틸-3,3,13,13-테트라메톡시-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜타데칸(8,8-dibutyl-3,3,13,13-tetramethoxy-2,14-dioxo-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane) 및 8-부틸-3,3,13,13-테트라메톡시-8-((3-(트리메톡시실릴)프로필)티오)-2,14-디옥사-7,9-디티아-3,13-디실라-8-스탄펜타데칸(8-butyl-3,3,13,13-tetramethoxy-8-((3-(trimethoxysilyl)propyl)thio)-2,14-dioxo-7,9-dithia-3,13-disila-8-stannapentadecane)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[169] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[170] [화학식 8]

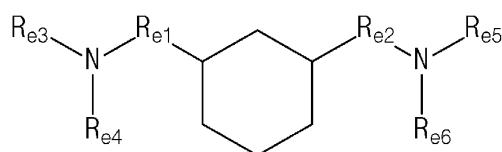


[172] 상기 화학식 8에서, R_{b2} 내지 R_{b4} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{b5} 내지 R_{b8} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_{b13} 및 R_{b14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{b15} 내지 R_{b18} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, m_1 , m_2 , m_3 및 m_4 는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.

[173] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 9로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[174] [화학식 9]

[175]

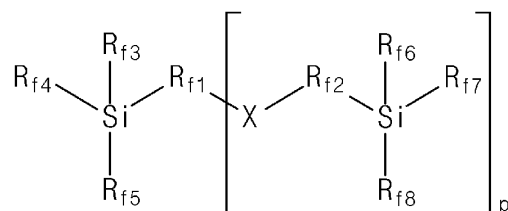


[176] 상기 화학식 9에서, R_{e1} 및 R_{e2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{e3} 내지 R_{e6} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 $-R_{e7}SiR_{e8}R_{e9}R_{e10}$ 이 되, R_{e3} 내지 R_{e6} 중 적어도 하나는 $-R_{e7}SiR_{e8}R_{e9}R_{e10}$ 이며, 여기에서 R_{e7} 은 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{e8} 내지 R_{e10} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이 되, R_{e8} 내지 R_{e10} 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.

[177] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[178] [화학식 10]

[179]



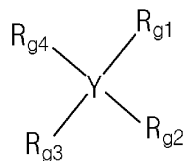
[180] 상기 화학식 10에서, X는 O 또는 S이고, R_{f1} 및 R_{f2} 는 서로 독립적으로 단일결합이거나, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[181] R_{f3} 내지 R_{f8} 은 서로 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기 또는 탄소수 7 내지 14의 아르알킬기이고, p는 0 또는 1의 정수이며, p가 0인 경우 R_{f1} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.

[182] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[183] [화학식 11]

[184]

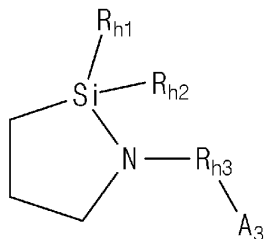


[185] 상기 화학식 11에서, R_{g1} 내지 R_{g4} 는 서로 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 $-R_{g5}SiOR_{g6}$ 이 되, R_{g1} 내지 R_{g4} 중 적어도 하나는 $-R_{g5}SiOR_{g6}$ 이고, 여기에서 R_{g5} 는 단일결합이거나 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{g6} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, Y는 C 또는 N이 되, Y가 N인 경우 R_{g4} 는 존재하지 않는다.

[186] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[187] [화학식 12]

[188]

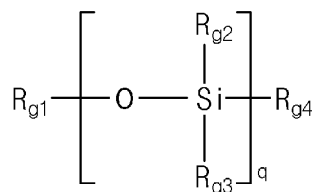


[189] 상기 화학식 12에서, R_{h1} 및 R_{h2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, R_{h3} 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, A_3 는 $-Si(R_{h4}R_{h5}R_{h6})$ 또는 $-N[Si(R_{h7}R_{h8}R_{h9})]_2$ 이며, 여기에서 R_{h4} 내지 R_{h9} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.

[190] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[191] [화학식 13]

[192]



[193] 상기 화학식 13에서, R_{g1} 내지 R_{g3} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, R_{g4} 는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이며, q는 2 내지 100의 정수이다.

[194]

[195] 수축인자

[196] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유전 변성 공액디엔계 중합체는 점도 검출기를 구비한 겔 투과 크로마토그래피-광산란법 측정에 의해 구해지는 수축인자(g')가 0.1 이상 바람직하게 0.1 이상 1.0 이하, 더 구체적으로는 0.3 이상 0.9 이하인 것일 수 있다.

[197] 여기에서, 상기 겔 투과 크로마토그래피-광산란법 측정에 의해 구해지는 수축인자(g')는 동일한 절대 분자량을 갖는 선형의 중합체의 고유점도에 대한 분지를 갖는 중합체의 고유점도의 비율로, 분지를 갖는 중합체의 분지구조의 지표, 즉 분지가 차지하는 비율의 지표로서 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 수축인자가 감소함에 따라 해당 중합체의 분지수는 증가하는 경향이 있으며, 따라서 절대 분자량이 동등한 중합체를 비교하는 경우 분지가 많을수록 수축인자가 작아지기 때문에 분지도의 지표로서 사용할 수 있다.

[198] 또한, 상기 수축인자는 점도 검출기를 구비한 겔 크로마토그래피-광산란 측정장치를 사용하여 크로마토그램을 측정하고, 용액점도 및 광산란법에 기초하여 산출한 것으로, 구체적으로는 폴리스티렌계 겔을 충전제로 한 컬럼 2자루가 연결된 광산란 검출기 및 점도 검출기가 구비된 GPC-광산란 측정장치를 사용하여 절대 분자량과, 각 절대 분자량에 해당하는 고유점도를 얻고, 상기 절대 분자량에 해당하는 선형 중합체의 고유점도를 산출한 후, 각 절대 분자량에 대응하는 고유점도의 비로써 수축인자를 구하였다. 예시적으로, 상기 수축인자는 광산란 검출기 및 점도 검출기가 구비된 GPC-광산란 측정장치(Viscotek TDAmx, Malvern 社)에 시료를 주입해서 광산란 검출기로부터 절대 분자량을 얻고, 광산란 검출기와 점도 검출기로부터 절대 분자량에 대한 고유점도 $[\eta]$ 를 얻은 후, 하기 수학식 1을 통하여 상기 절대 분자량에 대한 선형 중합체의 고유점도 $[\eta]_0$ 를 산출하여, 각 절대 분자량에 대응하는 고유점도의 비 $([\eta]/[\eta]_0)$ 의 평균값을 수축인자로 나타내었다. 이때, 용리액은 테트라히드로푸란과 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민의 혼합 용액(N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 20 mL를 테트라히드로푸란 1L에 혼합시켜 조정함)을 사용하고, 컬럼은 PL Olexix(Agilent 社)사용하였으며, 오븐 온도 40°C, THF 유량 1.0 mL/분의 조건에서 측정하였으며, 시료는 10 mL의 THF에 중합체 15 mg을 용해시켜 준비하였다.

[199] [수학식 1]

[200] $[\eta]_0 = 10^{-3.883} M^{0.771}$

[201] 상기 수학식 1에서 M은 절대 분자량이다.

[202] 또한, 상기 유전 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 중합체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 의미할 수 있다.

[203]

[204] 무니 응력 완화율

[205] 또 다른 예로, 상기 유전 변성 공액디엔계 중합체는 100°C에서 측정된 무니 응력 완화율이 0.7 미만일 수 있고, 0.7 내지 3.0일 수 있다. 구체적으로, 상기 무니 응력 완화율은 분지도가 큰 분지형의 중합체일 경우 0.7 미만, 바람직하게 0.6 이하, 더 바람직하게 0.5 이하, 최적으로는 0.4 이하일 수 있고, 분지도가 작은 선형의 중합체인 경우 바람직하게 0.7 내지 2.5, 더 바람직하게 0.7 내지 2.0일 수 있다.

[206] 여기에서, 상기 무니 응력 완화율은 동일 양의 변형률(strain)에 대한 반응으로 나타나는 스트레스(stress)의 변화를 나타내는 것으로, 무니점도계를 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로 상기 무니 응력 완화율은 Monsanto社 MV2000E의 Large Rotor를 사용하여 100°C 및 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm의 조건에서, 중합체를 실온($23 \pm 5^\circ\text{C}$)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 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 얻었다.

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

[208]

[209] 중합체의 기타 특성

[210] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유전 (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.

[211] 구체적으로, 상기 N-관능기 함유 화합물은 치환기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 아미드기, 아미노기, 이미다졸기, 피리미딘기 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.

[212] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유전 (변성) 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의하여 측정된 중량평균 분자량(Mw)이 300,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 400,000 g/mol 내지 2,500,000 g/mol 또는 500,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있으며, 이 범위 내에서 주형 저항성 및 젖은 노면 저항성이 보다 균형 있게 우수한 효과가 있다.

[213] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 유전 (변성) 공액디엔계 중합체는 중량평균 분자량이 800,000 g/mol 이상, 바람직하게 1,000,000 g/mol 이상인 고분자량

중합체일 수 있고, 이에 따라 인장 특성이 우수한 중합체를 구현할 수 있으며, 이는 전술한 제조방법에 따라 제조할 경우 미세 구조의 제어와 함께 중합체의 사슬을 길게 연장하는 효과도 함께 구현됨에 따라 달성될 수 있다.

- [214] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유전 (변성) 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(M_n)이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 1,200,000 g/mol일 수 있고, 상기 수평균 분자량은 바람직하게 400,000 g/mol 이상, 더 바람직하게 500,000 g/mol 이상일 수 있다. 또한, 피크톱 분자량(M_p)이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있다. 이 범위 내에서 구름 저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 있다.
- [215] 또한, 상기 유전 (변성) 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal)이고, 분자량 분포가 1.0 내지 3.0일 수 있고, 바람직하게 1.0 내지 2.5, 더 바람직하게 1.0 내지 2.0, 더욱 더 바람직하게 1.0 이상 1.7 미만일 수 있고, 여기에서 상기 유니모달의 곡선 형태와 분자량 분포는 후술하는 연속식 중합에 의하여 동시에 충족할 수 있다.
- [216] 일반적으로, 연속식 중합에서는 유니모달로 분자량 분포가 넓게 나타나기 때문에 가공성은 우수하나 인장 및 점탄성 특성이 열악하고, 회분식 중합에서는 바이모달로 분자량 분포가 좁게 나타나기 때문에 인장 및 점탄성 특성이 우수하기는 하나, 가공성이 열악하고 생산성이 낮다는 문제가 있으나, 본 발명의 일 실시예에 따른 후술하는 제조방법을 적용하면, 연속식으로 제조함에도 선택적으로 분자량 분포를 최대한 좁힐 수 있고, 이에 따라 가공성과 인장 특성 및 점탄성 특성 사이의 물성 균형을 제어하는 것이 용이할 수 있다.
- [217] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유전 (변성) 공액디엔계 중합체는 ASTM D1646 조건에서 측정한 무니 점도(Mooney viscosity)가 40 내지 120인 것을 만족하여야 하며, 바람직하게 45 내지 100일 수 있다. 가공성을 평가하는 척도는 여러 가지가 될 수 있으나, 무니 점도가 상기 범위를 만족하는 경우에는 가공성이 상당히 우수할 수 있다.
- [218] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유전 (변성) 공액디엔계 중합체는 전술한 바와 같이 스티렌 결합 함량, 1,2-비닐 결합 함량 등의 중합체 미세 구조 제어를 통해서 유리전이 개시온도와 종결온도의 차이를 갖도록 중합체 구조를 특정하고, 선택적으로 중량평균 분자량, 분자량 분포 곡선의 형태, 분자량 분포, N 및 Si 원자의 함량 및 무니점도를 제어함으로써, 인장 특성, 연비 특성 및 가공성의 우수성을 유지한 상태에서 내마모성과 젖은 노면 저항성의 균형적인 개선을 효과로 기대할 수 있다.

[219]

[220] 유전 공액디엔계 중합체의 제조방법

[221] 본 발명은 상기 유전 공액디엔계 중합체를 제조하기 위해, 하기와 같은

공액디엔계 중합체 제조방법을 제공한다.

- [222] 상기 유전 공액디엔계 중합체 제조방법은, 연속식 제조방법으로, 탄화수소 용매, 중합 개시제 및 극성 첨가제의 존재 하에 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합하는 단계(S1); 및 상기 (S1) 단계 이후 식물유를 혼합하는 단계(S2)를 포함하고, 상기 (S1) 단계는 2기 이상의 중합 반응기에서 연속적으로 수행되며, 제1 반응기의 중합 전환율이 70% 내지 85%일 때 제2 반응기로 이송하며, 상기 제2 반응기에 극성 첨가제, 또는 극성 첨가제 및 공액디엔계 단량체를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [223] 이하에서, 유전 공액디엔계 중합체의 점탄성 거동 특성 등의 물성에 관한 설명은 전술한 바 있으므로, 제조방법을 위주로 기술한다.
- [224] 또한, 중합에 사용된 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체에 관한 설명은 전술한바 있으므로, 그 기재를 생략한다.
- [225]
- [226] 상기 탄화수소 용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 사이클로 헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [227] 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. 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 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 합계량을 나타내는 것일 수 있다.
- [228] 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.
- [229] 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.
- [230] 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.
- [231]
- [232] S1 단계

- [233] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 있어서 (S1) 단계는 일례로 음이온 중합에 의해 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 중합 반응이 수행되는 단계이다. 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.
- [234] 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.
- [235] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계의 중합은 2기 이상의 중합 반응기에서 실시되되, 상기 중합 반응기 중 제1 중합 반응기에서의 중합 전환율은 70% 이상 85% 이하, 또는 70% 내지 80%인 것일 수 있다. 즉, 상기 (S1) 단계에서 중합은 제1 중합 반응기에서의 중합 전환율이 70% 이상, 70% 이상 85% 이하, 또는 70% 이상 80% 이하가 될때까지만 중합을 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [236] 이 범위 내에서 중합 반응이 개시된 후, 중합체가 형성되면서 발생하는 부반응을 억제하여 중합 시, 중합체의 미세 구조 제어가 용이함에 따라, 동적 점탄성 분석 $\tan \delta$ 피크의 반치전폭이 넓어지며, 그에 따라 내마모성이 개선될 수 있는 기반을 마련할 수 있다.
- [237] 상기 제1 반응기에서의 중합은 일례로 80°C 이하, -20°C 내지 80°C, 0°C 내지 80°C, 0°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.
- [238] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계는 2기 이상의 반응기에서 수행되며, 제1 반응기에서 전술한 중합 전환율까지 중합이 이루어진 후에는 제2 반응기로 이송되고, 제2 반응기에 극성 첨가제 또는 공액디엔계 단량체의 추가 투입이 수행된다.
- [239] 이때 추가로 투입되는 극성 첨가제, 또는 극성 첨가제 또는 공액디엔계 단량체는 동시에 투입하거나 순차적으로 투입할 수 있고, 전술한 중합 전환율 범위의 시점 중 일 시점에 투입하거나, 상기 범위의 시점 중 여러 시점에 분할 투입 또는 상기 범위의 시점 내에서 연속적으로 투입하는 것일 수 있다.
- [240] 극성 첨가제나 극성 첨가제 및 공액디엔계 단량체의 추가 투입은 상기 제1

반응기에서의 중합 전환율 제어와 더불어 제조되는 중합체의 유리전이온도 특성을 구현할 수 있는 수단이 될 수 있는데, 이는 극성 첨가제가 추가 투입됨으로써 특정 중합 전환율 이후에 중합 반응에 동력을 더 가하여 미세 구조의 변형을 일으킬 수 있다.

- [241] 특히, 상기 극성 첨가제는, 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합하는 경우 이들 단량체 사이의 반응 속도 차이를 보정해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도하는 효과가 있다.
- [242] 이때, 추가로 투입되는 극성 첨가제는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭이 넓어지는 방향이 되도록 적절한 양이 사용될 수 있다. 예를 들면, 추가 투입되는 극성 첨가제는 중합 개시에서 사용된 단량체 총 100 g을 기준으로 0.001 g 내지 10 g, 또는 0.01 g 내지 1.0 g, 더 바람직하게 0.02 g 내지 0.5 g의 비율로 사용할 수 있다.
- [243] 또한, 선택적으로 추가 투입되는 공액디엔계 단량체는 중합 개시에서 사용된 단량체 100 g을 기준으로 5 g 내지 25 g, 또는 5 g 내지 20 g의 양으로 사용할 수 있다. 추가 투입되는 극성 첨가제나 공액디엔계 단량체가 상기와 같은 양으로 제어되는 경우에는 중합체의 유리전이온도 제어가 용이하고 보다 미세한 조정이 가능하며, 동적 점탄성 분석에서 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭을 더 넓힐 수 있다는 장점이 있다.
- [244]
- [245] 상기 (S1) 단계의 중합에서 사용되는 극성 첨가제의 총 사용량은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.001 g 내지 50 g, 또는 0.002 g 내지 1.0 g의 비율로 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 극성 첨가제의 총 사용량은 중합 개시제 총 100 g을 기준으로 0 g 초과 내지 1 g, 0.01 g 내지 1 g 또는 0.1 g 내지 0.9 g의 비율로 사용할 수 있다. 여기에서, 극성 첨가제의 총 사용량은 추가로 투입되는 극성 첨가제도 포함하는 함량을 의미한다.
- [246] 상기 제2 반응기에서의 중합은 일례로 80°C 이하, -20°C 내지 80°C, 0°C 내지 80°C, 0°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.
- [247] 한편, 부가적으로 상기 동적 점탄성 분석으로부터 얻어지는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭을 제어함에 있어서는 제1 반응기 및 제2 반응기에서의 중합 온도 또한 영향을 줄 수 있고, 이 경우 제2 반응기의 중합 온도를 제1 반응기의 중합 온도 이하로 제어할수록 바람직하며, 제2 반응기의 중합 온도는 60°C 이상인 것이 바람직하다.
- [248] 상기 극성 첨가제는 일례로 테트라하이드로푸란, 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌메틸에테르, 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌 글리콜, 디메틸에테르, 터셔리-부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르,

트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민,
 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 및
 2-에틸테트라하이드로피루릴 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether) 로 이루어진
 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는
 2,2-디(2-테트라하이드로피루릴)프로판, 트리에틸아민, 테트라메틸에틸렌디아민,
 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 또는 2-에틸테트라하이드로피루릴
 에테르(2-ethyl tetrahydrofurfuryl ether)일 수 있다.

[249] 한편, 상기 중합 전환율은 일례로 중합 시, 중합체를 포함하는 중합체 용액 상의
 고체 농도를 측정하여 결정될 수 있고, 구체적인 예로, 상기 중합체 용액을
 확보하기 위해 각 중합 반응기의 출구에 실린더형 용기를 장착하여 일정량의
 중합체 용액을 실린더형 용기에 채우고, 상기 실린더형 용기를 반응기로부터
 분리하여 중합체 용액이 충전되어 있는 실린더의 무게(A)를 측정한 후, 실린더형
 용기에 충전되어 있는 중합체 용액을 알루미늄 용기, 일례로 알루미늄 디쉬에
 옮기고 중합체 용액이 제거된 실린더형 용기의 무게(B)를 측정하고, 중합체
 용액이 담긴 알루미늄 용기를 140°C의 오븐에서 30분 간 건조시키고, 건조된
 중합체의 무게(C)를 측정한 뒤, 하기 수학식 2에 따라 계산한 것일 수 있다.

[250] [수학식 2]

$$[251] \quad \text{중합전환율}(\%) = \frac{\text{무게(C)}}{[(\text{무게(A)} - \text{무게(B)}) \times \text{총 고형분 함량(TSC)}]} \times 100$$

[252] 상기 수학식 2에서, 총 고형분 함량은 각 반응기에서 분리한 중합체 용액 내 총
 고형분(단량체) 함량으로 중합체 용액 100%에 대한 고형분의 중량 백분율이다.
 예시적으로, 총 고형분 함량이 20 중량%인 경우 상기 수학식 2에 이를
 적용시에는 20/100, 즉 0.2로 대입되어 계산되는 것일 수 있다.

[253] 한편, 상기 제2 반응기에서 중합된 중합물은 최종 중합 반응기까지 순차적으로
 이송되어 최종적으로 중합 전환율이 95% 이상이 될 때까지 중합이 진행될 수
 있고, 제2 반응기에서 중합된 이후, 제3 반응기, 또는 제3 반응기 내지 마지막
 중합 반응기까지 각 반응기별 중합 전환율은 분자량 분포의 조절을 위해 각
 반응기 별로 적절히 조절하여 실시될 수 있으며, 이후 활성 부위를 실행시키기
 위한 반응 정지제를 투입할 수 있으며, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하고자 할
 경우 변성 반응 공정으로 활성 중합체를 이송할 수 있고, 상기 반응 정지제는 이
 기술분야에서 일반적으로 사용될 수 있는 물질이라면 제한 없이 적용될 수 있다.

[254] 또한, 상기 (S1) 단계에 의해 제조된 활성 중합체는 중합체 음이온과 중합
 개시제의 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.

[255]

[256] S2 단계

[257] 상기 (S2) 단계는 상기 (S1) 단계 이후 중합체를 건조하기 전에 식물유를

첨가하고 혼합하여 수행할 수 있다.

[258]

[259] 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법

[260] 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위해, 하기와 같은 변성 공액디엔계 중합체 제조방법을 제공한다.

[261] 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은, 연속식 제조방법으로, 탄화수소 용매, 중합 개시제 및 극성 첨가제의 존재 하에 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계(S3); 상 활성 중합체와 변성제를 반응시키는 변성반응 단계(S4); 및 식물유를 첨가하고 혼합하는 단계(S5)를 포함하고, 상기 (S3) 단계는 2기 이상의 중합 반응기에서 연속적으로 수행되며, 제1 반응기의 중합 전환율이 70% 내지 85%일 때 제2 반응기로 이송하며, 상기 제2 반응기에 극성 첨가제, 또는 극성 첨가제 및 공액디엔계 단량체를 추가로 첨가하는 것을 특징으로 한다.

[262] 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법에 있어서 활성 중합체를 제조하는 (S3) 단계와 식물유를 혼합하는 (S5) 단계는 각각 상기 공액디엔계 중합체의 (S1) 및 (S2) 단계와 동일하므로 그 기제를 생략한다.

[263]

[264] S4 단계

[265] 상기 (S4) 단계는 (S3) 단계에서 제조된 활성 중합체와 변성제를 반응시키는 변성 단계로, 활성 중합체의 음이온 활성 부위와 변성제의 실란에 결합된 알콕시기가 반응할 수 있다. 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.

[266] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성제는 변성 반응기에 투입될 수 있고, 상기 (S4) 단계는 변성 반응기에서 실시될 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 (S3) 단계에서 제조된 활성 중합체를 (S4) 단계를 실시하기 위한 변성 반응기로 이송하기 위한 이송부에 투입될 수 있고, 상기 이송부 내에서 활성 중합체와 변성제의 혼합에 의해 반응이 진행될 수 있으며, 이 때 상기 반응은 변성제가 활성 중합체에 단순 결합되는 변성 반응이거나, 변성제를 기준으로 활성 중합체가 연결되는 커플링 반응일 수 있다.

[267]

[268] 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 상기 (S4) 단계의 변성 반응 전에 상기 (S3) 단계에서 제조된 활성 중합체에 공액디엔계 단량체를 추가로 투입하여 반응시키는 단계를 더 수행할 수 있고, 이 경우 이후 변성 반응에 보다 유리할 수 있다. 이때, 상기 공액디엔계 단량체는 활성 중합체 1 몰 대비 1몰 내지 100몰로 투입하는 것일 수 있다.

[269]

- [270] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유전 (변성) 공액디엔계 중합체의 제조방법은, 전술한 유전 (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 유전 (변성) 공액디엔계 중합체가 갖는 물성을 구현할 수 있다.
- [271]
- [272] 고무 조성물
- [273] 본 발명에 따르면 상기의 유전 공액디엔계 중합체 또는 유전 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물이 제공된다.
- [274] 또 다른 예로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하고, 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석으로부터 도출되는 온도에 따른 $\tan\delta$ 그래프에 있어서, -100°C 내지 100°C 의 온도 범위에서 나타나는 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭(Full width at half maximum, FWHM) 값이 31°C 이상이고, 상기 레오메트리 시스템은 동적 기계 분석기를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5% 및 승온속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건하에 측정되는 것이며, 상기 공액디엔계 중합체는 식물유를 포함하는 것인 고무 조성물이 제공된다.
- [275] 상기 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭은 31°C 이상이며, 바람직하게 35°C 이상, 더 바람직하게 40°C 이상일 수 있다. 또한 상기 반치전폭은 최대 100°C 일 수 있고, 바람직하게 80°C 이하일 수 있다. 반치전폭이 31°C 미만인 경우에는 동일 유리전이온도에서 젖은 노면 저항성이 현저히 떨어지는 문제가 발생하며 피크의 반치전폭이 100°C 보다 커지는 경우는 구현될 가능성이 낮으나, 구현된다고 하더라도 상분리가 발생하거나 고온에서의 히스테리시스 커지는 문제가 필연적으로 동반되고 이에 따라 연비 특성이 열악해지는 문제가 발생할 수 있다.
- [276] 또한, 상기 $\tan\delta$ 피크는 -100°C 내지 100°C 에서 나타나며, 바람직하게 -80°C 내지 20°C , 더 바람직하게 -70°C 내지 0°C 에서 나타나는 피크일 수 있다. 상기 범위에서 피크가 나타나는 경우에는 내마모성에 있어서 보다 유리한 효과를 기대할 수 있다. 여기서 상기 공액디엔계 중합체는 미변성인 것이거나, 변성제에 의해 변성된 것일 수 있다.
- [277] 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.
- [278] 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.

- [279] 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.

- [280] 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 카본계 충전제를 더 포함할 수 있다.

- [281] 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-트리메톡시실릴프로필벤조디아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드,

비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술퍼드,
 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드 또는
 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드 등일 수 있으며, 이들 중
 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 보강성 개선
 효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드 또는
 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술퍼드일 수 있다.

- [282] 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.
- [283] 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 탄성률 및 강도를 확보함과 동시에 저연비성이
 뛰어난 효과가 있다.
- [284] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기한 성분들 외에, 통상 고무
 공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제, 공정유, 가소제,
 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white), 스테아르산, 열경화성 수지,
 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.
- [285] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토편조티아졸),
 DM(디벤조티아질디술퍼드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드) 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.
- [286] 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.
- [287] 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 동일 수 있고, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

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

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

[290]

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

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

[293]

[294] 실시예

[295] 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.

[296]

[297] 실험자료 I

[298] 실시예 1

[299] 3개의 연속교반 액상 반응기(CSTR) 중 제1 반응기에, n-헥산 5 kg/hr, n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.16 kg/hr, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 0.31 kg/hr, n-헥산에 n-부틸리튬이 6.6 중량%로 용해된 개시제 용액을 8.33 g/hr, 극성 첨가제로 n-헥산에 디테트라하이드로퓨릴프로판이 2 중량%로 용해된 극성 첨가제 용액을 2.25 g/hr의 흐름속도로 연속적으로 투입하였다. 이때, 반응기 내부 온도가 60°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 70%가 되었을 때, 이송 배관을 통해 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[300] 이어서, 제2 반응기의 온도는 60°C가 되도록 유지하였으며, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 용액을 0.2 kg/hr, 극성 첨가제로 n-헥산에 디테트라하이드로퓨릴프로판이 10 중량%로 용해된 극성 첨가제 용액을 6 g/hr로 연속적으로 투입시켜 반응에 참여시켰으며, 중합 전환율이 95% 이상이 되었을 때, 이송배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하고, 변성제로 n-헥산에 N,N-디메틸-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민이 5 중량%로 용해된 용액을 17.8 g/hr로 투입하고 30분동안 반응을 진행하였다.

- [301] 이 후, 제3 반응기에 대두유 200 g/hr을 연속투입하고 혼합하였다.
- [302] 그 후, 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 100 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 후, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.
- [303]
- [304] **실시예 2**
- [305] 상기 실시예 1에서 제1 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.13 kg/hr, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 단량체 용액 0.28 kg/hr, 극성 첨가제 용액을 4.0 g/hr로 연속 투입하고, 제1 반응기의 중합 전환율이 72%일 때 중합물을 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송하고, 제3 반응기에 변성제로 n-헥산에 N,N-비스(옥시란-2-일메틸)-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-bis(oxiran-2-ylmethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amine)이 5 중량%로 용해된 용액을 29.0 g/hr로 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.
- [306]
- [307] **실시예 3**
- [308] 상기 실시예 1에서 제1 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.08 kg/hr, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 단량체 용액 0.35 kg/hr, 극성 첨가제 용액을 3.0 g/hr로 연속 투입하고, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 용액을 0.24 kg/hr로 연속 투입하고, 제3 반응기에 변성제로 n-헥산에 3,3'-(피페라진-1,3-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))이 5 중량%로 용해된 용액을 60.0 g/hr로 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.
- [309]
- [310] **실시예 4**
- [311] 상기 실시예 1에서 제1 반응기의 중합 전환율이 80%일 때 제2 반응기로 이송하고, 제3 반응기에 변성제로 n-헥산에 2,2-디메톡시-1-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1,2-아자실로리딘(2,2-dimethoxy-1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-1,2-azasilolidine)이 5 중량%로 용해된 용액을 23.4 g/hr로 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.
- [312]
- [313] **실시예 5**
- [314] 상기 실시예 1에서 제1 반응기에서의 중합 전환율이 75% 일 때 중합물을 제1

반응기에서 제2 반응기로 이송하고, 대두유 대신 면실유를 200 g/hr로 연속투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[315]

[316] **실시예 6**

[317] 상기 실시예 1에서 제1 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.37 kg/hr로 연속투입하고, 제1 반응기 내부 온도를 70°C로 유지하고, 제1 반응기에서의 중합 전환율이 77%일 때 중합물을 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송하고, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[318]

[319] **비교예 1**

[320] 상기 실시예 1에서 제1 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.13 kg/hr, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 0.28 kg/hr, 제1 반응기의 중합 전환율이 78%일 때 중합물을 제2 반응기로 이송하고, 제2 반응기에 1,3-부타디엔 및 극성 첨가제를 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[321]

[322] **비교예 2**

[323] 상기 실시예 1에서 제1 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.08 kg/hr, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 0.35 kg/hr, 극성 첨가제 용액을 3.0 g/hr로 투입하고, 제1 반응기의 중합 전환율이 64%일 때 중합물을 제2 반응기로 이송하고, 제2 반응기에 1,3-부타디엔을 추가 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[324]

[325] **비교예 3**

[326] 상기 실시예 1에서 제1 반응기에 n-헥산에 n-부틸리튬이 6.6 중량%로 용해된 개시제 용액을 8.34 g/hr로 연속 투입하고, 제1 반응기에서의 중합 전환율이 55%일 때 중합물을 제2 반응기로 이송한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[327]

[328] **비교예 4**

[329] 상기 실시예 1에서, 제1 반응기에서의 중합 전환율이 75%일 때 중합물을 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송하고, 제3 반응기에 대두유를 투입하여 혼합하는 단계를 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[330]

[331] **비교예 5**

[332] 상기 실시예 1에서, 제1 반응기에서의 중합 전환율이 74%일 때 중합물을 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송하고, 제2 반응기에 1,3-부타디엔 및 극성 첨가제를 투입하지 않고, 제3 반응기에 변성제 대신에 커플링제로 n-헥산에 사염화규소(Silicon tetrachloride)가 13.5 중량%로 용해된 용액을 3.7 g/hr로 연속적으로 공급하여 커플링 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[333]

[334] **실험예 1. 중합체의 특성 평가**

[335] 상기 실시예, 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 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), $\tan \delta$ 피크의 반치전폭을 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[336] **1) 스티렌 결합 함량 및 1,2-비닐 결합 함량(중량%)**

[337] 상기 각 중합체 내 스티렌 결합 함량(SM) 및 1,2-비닐 결합 함량(Vinyl)은 Varian VNMRs 500 MHz NMR을 이용하여 측정 및 분석하였다.

[338] NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, solvent peak는 6.00 ppm으로 계산하고, 7.2~6.9 ppm은 랜덤 스티렌, 6.9~6.2 ppm은 블록 스티렌, 5.8~5.1 ppm은 1,4-비닐 및 1,2-비닐, 5.1~4.5 ppm은 1,2-비닐의 피크로 하여 스티렌 단위 결합 함량 및 1,2-비닐 결합 함량을 계산하였다.

[339]

[340] **2) 중량평균분자량(M_w , $\times 10^3$ g/mol), 수평균분자량(M_n , $\times 10^3$ g/mol), 및 분자량 분포(PDI, MWD)**

[341] 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography) (PL GPC220, Agilent Technologies)로 하기의 조건에서 수평균 분자량(M_n), 및 중량평균 분자량(M_w)을 각각 측정하고, 또, 중량 평균 분자량을 수 평균 분자량으로 나누어 분자량 분포를 계산하였다.

[342] - 컬럼: PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용

[343] - 용매: 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물 혼합 사용

[344] - 유속: 1 mL/min

[345] - 시료농도: 1~2 mg/mL (THF에 희석)

[346] - 주입량: 100 μ L

[347] - 컬럼온도: 40°C

[348] - Detector: Refractive index

[349] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)

[350]

[351] 3) $\tan\delta$ 피크의 반치전폭(Full Width Half Maximum, FWHM)

[352] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 중합체에 대하여, 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석을 위해, 동적 기계 분석기(TA社, ARES-G2)를 이용하여 비틀림 모드(Torsional mode)로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5%, 승온속도 5 °C/min으로, 온도 범위 -100°C 내지 100°C에서의 온도에 따른 $\tan\delta$ 를 측정하여, 도 1과 같은 $\tan\delta$ 그래프를 얻었고, 이 그래프로부터 피크의 반치전폭을 구하였다.

[353] [표2]

구분		실시예						비교예				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
NMR (중량%)	SM	17	15	20	17	17	17	17	20	17	17	17
	Vinyl	13	25	13	13	13	13	13	13	13	13	13
GPC	Mn($\times 10^3$ g/mol)	368	355	480	384	367	370	372	404	385	391	473
	Mw($\times 10^3$ g/mol)	587	893	787	722	577	591	600	643	627	610	856
	PDI	1.61	1.67	1.64	1.88	1.57	1.60	1.61	1.59	1.63	1.56	1.81
$\tan\delta$ 피크의 FWHM(°C)		32	35	30	36	33	37	15	16	13	15	17
Si 함량 (ppm)		105.4	105.4	328	210.8	105.4	105.4	105.4	105.4	105.4	105.4	82
N 함량 (ppm)		52.5	52.5	163	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	52.5	-

[354] 상기 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 중합체의 경우 $\tan\delta$ 피크의 반치전폭 값이 모두 20°C 이상으로 나타나지만, 본 발명에 따른 제조방법에 의하지 않은 비교예들은 모두 20°C 미만의 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[355] 이를 통해, 본 발명의 제조방법에 의할 경우에는 중합체 미세 구조의 정밀한 제어가 가능하여, $\tan\delta$ 피크의 반치전폭 값을 크게할 수 있음을 알 수 있다.

[356]

[357] 실험예 2. 고무 성형품의 특성 평가

[358] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장특성, 점탄성 특성, 내마모성 및 가공성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[359] 1) 고무 시편의 제조

[360] 실시예 및 비교예의 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체를 원료 고무로 하여 하기 표 3에 나타낸 배합 조건으로 배합하였다. 표 3 내의 원료의 함량은 원료 고무 100 중량부 기준에 대한 각 중량부이다.

[361] [표3]

구분	원료	합량(중량부)
제1단 혼련	고무	100
	실리카	70
	커플링제(X50S)	11.2
	공정유	17.5
	아연화제	3
	스테아르산	2
	산화 방지제	2
	노화 방지제	2
	왁스	1
제2단 혼련	황	1.5
	고무촉진제	1.75
	가황촉진제	2

[362] 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(TMQRD)(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°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.

[363]

[364] 2) 인장강도(kgf/cm²)

[365] 인장강도는 ASTM 412의 인장 시험법에 준하여 각 시험편을 제조하고 상기 시험편의 절단시의 인장강도를 측정하였다. 구체적으로, 인장특성은 Universal Test Machin 4204(Instron 社) 인장 시험기를 이용하여 실온에서 50 cm/min의 속도로 측정하였다. 하기 표 4에서 결과값은 비교예 5의 측정 결과값을 기준으로 지수화하여 나타내었으며, 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[366]

[367] 3) 내마모성(DIN 마모시험)

[368] 각 고무 시편에 대하여, ASTM D5963에 준하여 DIN 마모시험을 진행하고, DIN loss index(손실부피지수(loss volume index): ARIA(Abration resistance index, Method A)로 나타내었다. 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다. 하기 표 4에서 결과값은 비교예 5의 측정 결과값을 기준으로 지수화하여 나타내었으므로,

수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[369]

[370] 4) 점탄성 특성

[371] 각 고무 시편에 대하여, 레오메트리 시스템(Advanced Rheometric Expansion System, ARES)에 의한 동적 점탄성 분석을 위해, 동적 기계 분석기(TA社, ARES-G2)를 이용하여 비틀림 모드(Torsional mode)로 주파수 10 Hz, 변형률(Strain) 0.5%, 승온속도 5 °C/min으로, 온도 범위 -100°C 내지 100°C에서의 온도에 따른 $\tan\delta$ 를 측정하여, $\tan\delta$ 그래프를 얻었다. 얻어진 $\tan\delta$ 그래프에서 0°C에서의 $\tan\delta$ 값 및 60°C에서의 $\tan\delta$ 값을 확인하였다. 이때, 저온 0°C $\tan\delta$ 값이 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C $\tan\delta$ 값이 낮은 것일수록 히스테리시스 손실이 적고, 주행 저항성(연비성)이 우수함을 나타내는 것이나, 하기 표 4에서 결과값은 비교예 5의 측정 결과값을 기준으로 지수화하여 나타내었으므로, 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[372]

[373] 5) 가공성 특성

[374] 상기 1) 고무 시편 제조 시 얻어진 1차 배합물의 무니 점도(MV, (ML1+4, @100°C) MU)를 측정하여 각 중합체의 가공성 특성을 비교분석하였으며, 이때 무니점도 측정값이 낮은 것일수록 가공성 특성이 우수함을 나타내는 것으로, 하기 표 4에서는 비교예 5의 결과값을 기준으로 지수화하여 나타내었으므로, 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[375] 구체적으로, MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여, 각 1차 배합물은 실온(23±3°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[376] [표4]

구분		실시예						비교예				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
인장강도		100	101	100	98	99	101	98	100	99	104	100
점탄성 특성	$\tan\delta$ at 0°C	115	116	118	117	113	114	98	97	99	101	100
	$\tan\delta$ at 60°C	107	105	106	108	104	105	108	106	107	106	100
내마모성		125	120	121	119	126	128	109	110	111	91	100
가공성		100	102	97	98	100	101	101	99	98	84	100

[377] 상기 표 4를 참조하면, 본 발명에 따른 $\tan\delta$ 의 반치전폭 값을 충족하는 실시예 1 내지 실시예 6의 중합체를 포함하는 고무 시편의 경우 비교예 5와 비교하여 인장강도 및 가공성을 동등한 수준으로 유지하면서 젖은 노면 저항성 및 주행저항성이 균형 있게 개선되고, 동시에 내마모성이 현저히 개선되는 것을 확인할 수 있다.

- [378] 반면, 비교예 1 내지 비교예 3의 중합체를 포함하는 고무 시편의 경우 실시예 대비 젖은 노면 저항성, 주행저항성 및 내마모성이 균형있게 개선되지 못하였으며, 젖은 노면 저항성 및 내마모성은 실시예 대비 현저히 저하되는 것을 확인할 수 있다.
- [379] 또한, 식물유를 포함하지 않은 비교예 4의 중합체를 포함하는 고무 시편의 경우 실시예 대비 내마모성 및 가공성이 크게 저하되는 것을 확인할 수 있다.
- [380]
- [381] 상기의 결과로부터, 본 발명의 유전 공액디엔계 중합체는 미세 구조 제어를 통해 $\tan \delta$ 의 반치전폭 값이 조절되고, 식물유를 포함함으로써 인장특성, 주행 저항성 및 가공성이 균형 있게 우수한 동시에 젖은 노면 저항성 및 내마모성이 현저히 개선되는 효과가 있음을 확인하였다.
- [382]
- [383] **실험자료 II**
- [384] **실시예 7**
- [385] 3개의 연속교반 액상 반응기(CSTR) 중 제1 반응기에, n-헥산 5 kg/hr, n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.16 kg/hr, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 0.31 kg/hr, n-헥산에 n-부틸리튬이 6.6 중량%로 용해된 개시제 용액을 8.33 g/hr, 극성 첨가제로 n-헥산에 디테트라하이드로퓨릴프로판이 2 중량%로 용해된 극성 첨가제 용액을 2.25 g/hr의 흐름속도로 연속적으로 투입하였다. 이때, 반응기 내부 온도가 60°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 75%가 되었을 때, 이송 배관을 통해 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.
- [386] 이어서, 제2 반응기의 온도는 60°C가 되도록 유지하였으며, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 용액을 0.2 kg/hr, 극성 첨가제로 n-헥산에 디테트라하이드로퓨릴프로판이 10 중량%로 용해된 극성 첨가제 용액을 6 g/hr로 연속적으로 투입시켜 반응에 참여시켰으며, 중합 전환율이 95% 이상이 되었을 때, 이송배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하고, 커플링제로 n-헥산에 사염화규소(Silicon tetrachloride)가 13.5 중량%로 용해된 용액을 3.7 g/hr로 연속적으로 공급하여 커플링 반응을 진행하였다.
- [387] 이 후, 제3 반응기에 대두유 200 g/hr을 연속투입하고 혼합하였다.
- [388] 그 후, 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 100 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 후, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.
- [389]
- [390] **실시예 8**
- [391] 상기 실시예 7에서 제1 반응기에서의 중합 전환율이 74% 일 때 중합물을 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송하고, 대두유 대신 면실유를 200 g/hr로

연속투입한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[392]

[393] **실시예 9**

[394] 상기 실시예 7에서 제1 반응기의 중합 전환율이 70%일 때 중합물을 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[395]

[396] **실시예 10**

[397] 상기 실시예 7에서 제1 반응기의 중합 전환율이 80%일 때 제2 반응기로 이송한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[398]

[399] **실시예 11**

[400] 상기 실시예 7에서 제1 반응기 내부 온도를 70°C로 유지하고, 제1 반응기에서의 중합 전환율이 76%일 때 중합물을 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송하고, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[401]

[402] **비교예 6**

[403] 상기 실시예 7에서, 제1 반응기에서의 중합 전환율이 74%일 때 중합물을 제1 반응기에서 제2 반응기로 이송하고, 제2 반응기에 1,3-부타디엔 및 극성 첨가제를 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 실시하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[404]

[405] **비교예 7**

[406] 상기 실시예 7에서 제1 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.08 kg/hr, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 0.35 kg/hr, 제1 반응기의 중합 전환율이 64%일 때 중합물을 제2 반응기로 이송하고, 제2 반응기에 1,3-부타디엔을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[407]

[408] **비교예 8**

[409] 상기 실시예 7에서 제1 반응기의 중합 전환율이 55%일 때 중합물을 제2 반응기로 이송한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[410]

[411] **비교예 9**

[412] 상기 실시예 7에서 제1 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔 60 중량%가 용해된 단량체 용액을 1.13 kg/hr, n-헥산에 스티렌 60 중량%가 용해된 단량체 용액을 0.28 kg/hr, n-헥산에 디테트라하이드로퓨릴프로판이 2 중량%로 용해된 극성 첨가제 용액을 4.00 g/hr로 투입하고, 제1 반응기에서의 중합 전환율이 76%일 때 중합물을 제2 반응기로 이송하고, 제3 반응기에 대두유를 투입하여 혼합하는 단계를 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일하게 하여 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[413]

[414] **실험예 3. 중합체의 특성 평가**

[415] 상기 실시예, 비교예에서 제조된 각 미변성 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), $\tan \delta$ 피크의 반치전폭을 전술한 실험자료 I의 실험예 1과 동일한 방법으로 측정하였다. 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[416] [표5]

구분		실시예					비교예			
		7	8	9	10	11	6	7	8	9
NMR (중량%)	SM	17	20	17	15	17	17	20	17	15
	Vinyl	13	13	13	25	13	13	13	13	25
GPC	$M_n(\times 10^3$ g/mol)	486	499	485	496	484	473	486	467	497
	$M_w(\times 10^3$ g/mol)	870	923	848	877	865	856	890	840	880
	PDI	1.79	1.85	1.75	1.77	1.79	1.81	1.83	1.80	1.77
$\tan \delta$ 피크의 FWHM($^{\circ}\text{C}$)		36	37	30	32	33	17	15	15	17

[417] 상기 표 5를 참조하면, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 중합체의 경우 $\tan \delta$ 피크의 반치전폭 값이 모두 20°C 이상으로 나타나지만, 본 발명에 따른 제조방법에 의하지 않은 비교예들은 모두 20°C 미만의 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[418] 이를 통해, 본 발명의 제조방법에 의할 경우에는 중합체 미세 구조의 정밀한 제어가 가능하여, $\tan \delta$ 피크의 반치전폭 값을 크게할 수 있음을 알 수 있다.

[419]

[420] **실험예 4. 고무 성형품의 특성 평가**

[421] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 미변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, $\tan \delta$ 피크의 반치전폭, 인장특성, 점탄성 특성, 내마모성 및 가공성을 전술한 실험자료 I의 실험예 2와 동일한 방법으로 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[422] 한편, 하기 표 6에서 실시예 7 내지 11 및 비교예 6 내지 9의 인장강도, 점탄성 특성, 내마모성 및 가공성은 비교예 6의 결과값을 기준으로 지수화하여 나타낸 것으로 수치가 높을수록 우수함을 의미한다.

[423] [표6]

구분		실시예					비교예			
		7	8	9	10	11	6	7	8	9
인장강도		99	101	98	100	97	100	100	99	105
점탄성 특성	$\tan \delta$ at 0℃	110	109	111	109	109	100	99	100	99
	$\tan \delta$ at 60℃	99	98	100	99	101	100	101	99	101
내마모성		111	110	115	113	111	100	98	101	88
가공성		100	98	102	98	99	100	98	101	90

[424] 상기 표 6을 참조하면, 본 발명에 따른 $\tan \delta$ 의 반치전폭 값을 충족하는 실시예 7 내지 실시예 11의 중합체를 포함하는 고무 시편의 경우 비교예 6과 비교하여 인장강도, 가공성 및 주행 저항성은 동등한 수준으로 유지하면서 젖은 노면 저항성 및 내마모성이 크게 개선되는 것을 확인할 수 있다.

[425] 반면, 비교예 7 및 비교예 8의 중합체를 포함하는 고무 시편의 경우 실시예 대비 젖은 노면 저항성 및 내마모성이 크게 저하되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 식물유를 포함하지 않는 비교예 9의 중합체를 포함하는 고무 시편은 실시예 대비 젖은 노면 저항성 및 내마모성이 크게 저하되었을 뿐 아니라 가공성도 현저히 저하되었음을 확인할 수 있다.

[426]

[427] 상기의 결과로부터, 본 발명의 유전 변성 공액디엔계 중합체는 미세 구조 제어를 통해 $\tan \delta$ 의 반치전폭 값이 조절되고, 식물유를 포함함으로써 인장특성, 주행 저항성 및 가공성이 균형 있게 우수한 동시에 젖은 노면 저항성 및 내마모성이 현저히 개선되는 효과가 있음을 확인하였다.