

명세서

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

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2019. 09. 11.자 한국 특허 출원 제10-2019-0113004호 및 2020. 09. 10.자 한국 특허 출원 제10-2020-0116392호에 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, 이의 제조방법 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°C내지 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. 이중, 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 회전저항 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 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] 한편, 중합체의 사슬 말단에 관능기를 도입시키기 위한 변성제로는 충전제의분산성 및 반응성을 극대화하기 위하여 분자 내 알콕시실란기와 아민기를 동시에 포함하는 아미노알콕시실란계 변성제를 적용하는 기술이 널리 알려져 있다. 그러나, 변성제 내 아민기의 수가 많아지면 중합체 제조에 사용되는 탄화수소 용매에 대한 용해도가 낮아지고 이에 변성반응이 용이하게 이뤄지기 어려운 문제가 있다.

- [11] [선행기술문헌]
[12] (특허문헌 1) US4397994 A
[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, Si 원자 및 N 원자를 포함하고, 하기 a) 및 b) 조건을 동시에 만족함으로써 충전제와의 친화성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [15] 또한, 본 발명은 변성 반응 이후 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 마크로모노머를 반응시키는 단계를 포함하는, 상기 a) 및 b) 조건을 동시에 만족하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [16] 아울러, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[17]

과제 해결 수단

- [18] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 Si 원자 및 N 원자를 포함하고, 하기 a) 및 b)의 조건을 만족하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [19] a) NSX 분석에 따른 중합체 내 N 원자의 함량이 중량 기준으로 150 ppm 이상;
및
- [20] b) 하기 수학적 1에 의한 무니점도 변화율(MV_R)이 20% 이하:
- [21] [수학적 1]

- [22] $MV_R = [(MV_f - MV_i) / MV_i] \times 100$
- [23] 상기 수학식 1에서, MV_R 은 무니점도 변화율이고, MV_f 는 상기 중합체를 25°C에서 30일 동안 방치한 후의 100°C 무니점도이고, MV_i 는 상기 중합체의 초기 100°C 무니점도이다.
- [24] 또한, 본 발명은 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 제1사슬을 제조하는 단계(S1); 상기 활성 제1사슬과 알콕시실란계 화합물을 반응시켜 변성된 활성 제1사슬을 제조하는 단계(S2); 및 상기 변성된 활성 제1사슬과 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제2사슬을 반응시키는 단계(S3)를 포함하는 상기 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [25] 아울러, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[26]

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 분자 내 Si 원자 및 N 원자를 포함하고, 상기 N 원자의 함량이 중합체 전체 중량을 기준으로 150 ppm 이상이고, 수학식 1에 의한 무니점도 변화율이 20% 이하인 조건을 동시에 충족함으로써 충전제 친화성이 우수하고, 기계적 물성이 우수할 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 변성 반응 이후 N-관능기 함유 단량체를 포함하는 마크로모노머를 변성된 활성 제1사슬과 반응시키는 단계를 포함함으로써 상기의 N 원자 함량, 및 무니점도 변화율을 갖는 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있다.
- [29] 아울러, 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함함으로써 인장특성 및 점탄성 특성뿐만 아니라 가공성이 우수한 효과가 있다.

[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]

용어

- [35] 본 명세서에서 용어 '마크로모노머(macromonomer)'는 중합 반응성 단량체 유래

단위가 2이상 반복된 단위체로, 말단기를 통해 다른 고분자 사슬 또는 반응성 화합물과 결합할 수 있다.

- [36] 본 명세서에서 용어 '중합체'는, 동일 혹은 상이한 종류이든지 간에, 단량체들을 중합함으로써 제조된 중합체 화합물을 지칭한다. 이와 같이 해서 일반 용어 중합체는, 단지 1종의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는데 통상 이용되는 단독중합체란 용어 및 공중합체란 용어를 망라한다.
- [37] 본 명세서에서 용어 '제1사슬'은 중합체를 이루는 주요 골격의 분자사슬을 의미할 수 있고, 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체들의 반복단위가 주로 포함된 사슬을 의미할 수 있으며, '제2사슬'은 상기 제1사슬보다는 반복단위의 수가 작으며, N-관능기 함유 단량체의 반복단위가 주로 포함된 사슬을 의미할 수 있다.
- [38] 본 명세서에서 용어 '비닐 함량'은, 상기 중합체 중의 공액디엔 단량체(부타디엔 등) 부분(중합된 부타디엔의 총량)에 의거한, 상기 중합체 사슬 내의 1,2번 위치에 내포되는 부타디엔의 질량(혹은 중량) 퍼센트를 지칭한다.
- [39] 본 명세서에서 용어 '1가 탄화수소기'는 1가의 알킬기, 알케닐기, 알카이닐기, 시클로알킬기, 불포화 결합을 1 이상 포함하는 시클로알킬기 및 아릴기 등의 탄소와 수소가 결합된 1가의 원자단을 의미할 수 있고, 1가 탄화수소로 표시되는 치환기의 최소 탄소 원자수는 각 치환기의 종류에 따라 결정될 수 있다.
- [40] 본 명세서에서 용어 '2가 탄화수소기'는 2가의 알킬렌기, 알케닐렌기, 알카이닐렌기, 시클로알킬렌기, 불포화 결합을 1 이상 포함하는 시클로알킬렌기 및 아릴렌기 등의 탄소와 수소가 결합된 2가의 원자단을 의미할 수 있고, 2가 탄화수소로 표시되는 치환기의 최소 탄소 원자수는 각 치환기의 종류에 따라 결정될 수 있다.
- [41] 본 명세서에서 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기 및 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터셔리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [42] 본 명세서에서 용어 '알케닐기(alkenyl group)'는 이중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 1가의 지방족 불포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [43] 본 명세서에서 용어 '알카이닐기(alkynyl group)'는 삼중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 1가의 지방족 불포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [44] 본 명세서에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [45] 본 명세서에서 용어 '아릴기(aryl group)'은 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)를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [46] 본 명세서에서 용어 '헤테로고리기(heterocyclic group)'는 시클로알킬기 또는

아릴기 내의 탄소 원자가 1개 이상의 헤테로 원자로 치환된 것으로, 예컨대 헤테로시클로알킬기 또는 헤테로아릴기를 모두 포함하는 의미일 수 있다.

- [47] 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.
- [48] 본 명세서에서 용어 '단일결합'은 별도의 원자 또는 분자단을 포함하지 않는 단일 공유결합 자체를 의미할 수 있다.
- [49] 본 명세서에서 용어 '유래 단위', '유래 반복단위' 및 '유래 관능기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.
- [50] 본 명세서에서 용어 '포함하는', '가지는'이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들이 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.

[51]

[52] 측정방법 및 조건

- [53] 본 명세서에서 '비닐 함량'은 상기 각 중합체 내 비닐(Vinyl) 함량은 Varian VNMRs 500 MHz NMR을 이용하여 측정 및 분석하고, 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 함량을 계산하여 측정한 것이다.

- [54] 본 명세서에서 '중량평균분자량(Mw)', '수평균분자량(Mn)' 및 '분자량 분포(MWD)'는 GPC(Gel permeation chromatograph) 분석을 통하여 측정하며, 분자량 분포 곡선을 확인하는 것으로 측정한 것이다. 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 wt%의 아민 화합물을 섞어서 제조한다.

- [55] 본 명세서에서 'N 원자 함량'은 일례로 NSX 분석 방법을 통해 측정된 것일 수 있고, 상기 NSX 분석 방법은 극미량 질소 정량분석기 (NSX-2100H)를 이용하여 측정된다. 예시적으로, 상기 극미량 질소 정량분석기를 이용하는 경우, 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 안정화시킨다. 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 놓고 측정하여 area를 얻고, 얻어진 시료의 area와 상기 검량선을 이용하여 N함량을 계산한다. 이때, 시료는 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 변성 공액디엔계 중합체로, 잔류 단량체, 잔류 변성제 및 오일이 제거된 것이다.
- [56] 본 명세서에서 'Si 원자 함량'은 ICP 분석 방법으로 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES; Optima 7300DV)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 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,
- [57] 1) step 1: initial temp 0°C, rate (temp/hr) 180 °C/hr, temp(holdtime) 180°C (1hr)
- [58] 2) step 2: initial temp 180°C, rate (temp/hr) 85 °C/hr, temp(holdtime) 370°C (2hr)
- [59] 3) step 3: initial temp 370°C, rate (temp/hr) 47 °C/hr, temp(holdtime) 510°C (3hr)
- [60] 잔류물에 진한 질산(48 중량%) 1 mL, 진한 불산(50 중량%) 20 μ l를 가하고, 백금 도가니를 밀봉하여 30분 이상 흔들여(shaking)준 후, 시료에 붕산(boric acid) 1 mL를 넣고 0°C에서 2시간 이상 보관한 후, 초순수(ultrapure water) 30 mL에 희석하여, 회화를 진행하여 측정하였다.
- [61]
- [62] 변성 공액디엔계 중합체
- [63] 본 발명은 충전제와의 친화성이 우수하고, 결과적으로 가공성, 인장특성 및 점탄성 특성이 우수한 고무 조성물을 제공할 수 있는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [64] 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 Si 원자 및 N 원자를 포함하고, 하기의 a) 및 b)의 조건을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [65] a) NSX 분석에 따른 중합체 내 N 원자의 함량이 중량 기준으로 150 ppm 이상; 및
- [66] b) 하기 수학적 1에 의한 무니점도 변화율(MV_R)이 20% 이하;
- [67] [수학적 1]

- [68] $MV_R = [(MV_f - MV_i) / MV_i] \times 100$
- [69] 상기 수학식 1에서, MV_R 은 무니점도 변화율이고, MV_f 는 상기 중합체를 25°C에서 30일 동안 방치한 후의 100°C 무니점도이고, MV_i 는 상기 중합체의 초기 100°C 무니점도이다.
- [70] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제1사슬; N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제2사슬; 및 알콕시실란계 화합물 유래 단위;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [71]
- [72] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 변성 반응 이후 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 마크로모노머를 변성된 활성 제1사슬과 반응시키는 단계를 포함하는 후술하는 제조방법에 의하여 제조된 것일 수 있고, 이를 통하여 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체 제1사슬과 상기 제1사슬 적어도 일 말단에 결합하는 알콕시실란계 화합물의 유래 단위에 N-관능기가 풍부한 제2사슬이 결합되어 있는 일종의 그래프트 공중합체와 유사한 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [73] 이와 같이, 관능기들이 모두 변성 공액디엔계 중합체의 일 말단에 집중적으로 분포된 경우, 실리카와 상호작용시 중합체의 일 말단만 실리카와 결합하고 다른 말단은 자유로운 상태일 수 있어, 기존의 단말단 변성 중합체와 유사하게 충전제의 분산성과 응집 방지에 탁월한 효과를 보임으로써 가공성이 현저히 개선될 수 있다. 또한, 관능기가 결합되어 있는 일 말단에는 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위와 변성제 유래 단위가 포함되어 기존 양말단 변성 중합체와 동등 이상 수준으로 충전제와의 상호작용에 의한 효과를 달성할 수 있고, 이에 인장 특성과 점탄성 특성이 우수할 수 있다.
- [74]
- [75] 또한, 일반적으로 변성 공액디엔계 중합체는 변성제로부터 유래된 잔기, 예컨대 알콕시기(-OR, 여기서 R은 탄화수소기) 또는 수산기(-OH)가 존재하며, 시간이 경과함에 따라 상기 잔기로부터 축합반응 또는 가수분해 반응 등이 일어나 저장 안정성이 저하되어 무니점도가 상승하고, 분자량 분포가 증가하며, 이에 상기 변성 공액디엔계 중합체의 배합물성의 우수한 특성이 유지되지 못하고, 고무 조성물에 적용 시 목적하는 특성을 얻을 수 없는 문제가 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법으로 제조됨으로써 중합체 내 존재하는 변성제 유래 잔기인 알콕시기에 상기 마크로모노머로부터 유래되는 제2사슬이 결합되어 있는 구조를 가질 수 있고, 결과적으로 중합체 내 변성제 유래 잔기가 존재하지 않거나 기존의 제조방법 대비 감소된다.
- [76] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는, 후술하는 제조방법으로 제조됨으로써 관능기가 많은 변성제만을 사용하는 경우보다 더

많은 관능기를 도입할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 활성 중합체와 변성제의 알콕시기는 중합체의 입체 장애로 인하여 변성제 한 분자에 2개 이상의 중합체 사슬이 결합되기 어렵고, 3개 이상의 사슬이 결합될 수는 있으나 3개 이상의 사슬이 커플링된 변성 중합체는 미량일 수밖에 없다. 그러나, 본 발명에 따른 제조방법은 상기와 같은 입체 장애와 관계 없이 중합체 사슬이 결합되어 있는 변성제의 알콕시 잔기에 관능기를 마크로모노머로부터 유래되는 제2사슬이 결합할 수 있게 되어 중합체 사슬 내 관능기를 더 많이 도입할 수 있다.

- [77] 즉, 변성제 한 분자 내 관능기를 도입하는 것은 분명히 한계가 있고, 아무리 많이 도입한다고 하더라도, 본 발명에서와 같이 입체 장애 영향 없이 관능기를 포함하는 사슬을 알콕시잔기에 결합시키는 경우와 비교하면 중합체 내 절대적인 관능기 양에 차이가 있을 수 밖에 없다.
- [78] 이에, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 시간 경과에 따른 저장 안정성이 우수하여 배합물성이 제조 초기나 시간이 경과한 후에도 일정하게 우수한 특성을 유지할 수 있고, 기존의 단말단 변성 중합체 대비 인장 특성 및 점탄성 특성이 우수할 수 있다.
- [79]
- [80] 변성 공액디엔계 중합체의 주요 파라미터
- [81] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자 내 Si 원자를 포함하고, ICP 분석에 따른 중합체 내 상기 Si 원자의 함량이 중합체 전체 중량 기준으로 50 ppm 이상이고, 바람직하게는 100 ppm 이상, 더 바람직하게는 180 ppm 이상일 수 있다.
- [82] 상기 Si 원자의 함량은 알콕시실란계 화합물인 변성제로부터 유래되는 것이 주요 함량을 차지할 수 있고, 변성제로부터 유래되는 것 이외에 N-관능기 함유 단량체에 부수적으로 포함된 Si로부터 유래될 수도 있다. Si 원자의 함량은 변성 공액디엔계 중합체에 존재하는 관능기, 즉 충전제와의 친화성 향상을 기대할 수 있게 하는 것으로서 가공성 개선뿐만 아니라, 주요한 인자가 될 수 있다.
- [83] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 NSX 분석에 따른 중합체 내 N 원자의 함량이 중량 기준으로 150 ppm 이상이고, 바람직하게 160 ppm 이상, 더 바람직하게 170 ppm 이상일 수 있다. 상기 변성 공액디엔계 중합체는 N-관능기가 반복적으로 존재하도록 하는 후술하는 제조방법에 의해 제조되어 N 원자가 상대적으로 고함량일 수 있고, 상기 N-관능기가 중합체 주사슬과 상기 주사슬 적어도 일 말단에 결합하는 알콕시실란계 화합물의 유래 단위에 결합되어 있는 구조를 가짐으로써 배합 과정에서 충전제, 예컨대 실리카와의 친화성 및 분산성이 현저히 향상되어 점탄성 특성이 우수하면서 동시에 가공성이 크게 개선될 수 있다.
- [84] 또한, 이러한 고함량의 N 원자로 인하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 d) N 원자 및 Si 원자의 몰비율(N/Si)이 0.75 이상인

것이라는 조건을 더 만족하는 것일 수 있다. 일반적으로, 변성제에 의하여 변성된 중합체의 경우 변성 중합 개시제, 변성 단량체 등으로 인하여 Si 원자와 N 원자를 함유하고 있을 수 있지만, 전술한 것과 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 중합체의 경우 N-관능기 함유 단량체가 반복단위로 포함됨으로 인하여 N 원자의 함량이 상대적으로 많을 수 있고, 그에 따른 상징적인 의미로써 N 원자와 Si 원자의 몰비율이 0.75 이상일 수 있다는 것이며, 바람직하게는 0.77 이상, 또는 0.78 이상, 더 바람직하게는 0.8 이상일 수 있고, 가장 최적으로는 0.9 이상일 수 있다. 이를 통해서, 배합시 분산성 개선에 따른 가공성 향상 효과를 최적화할 수 있다.

- [85] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 하기 수학적 식 1에 의한 무니점도 변화율(MV_R)이 20% 이하이다.
- [86] [수학적 식 1]
- [87] $MV_R = [(MV_f - MV_i) / MV_i] \times 100$
- [88] 상기 수학적 식 1에서, MV_R 은 무니점도 변화율이고, MV_f 는 상기 중합체를 25°C에서 30일 동안 방치한 후의 100°C 무니점도이고, MV_i 는 상기 중합체의 초기 100°C 무니점도이다.
- [89] 상기 무니점도 변화율은 가공성뿐만 아니라, 제조 후 보관 과정에서 발생하는 무니점도의 상승이 작다는 것을 알 수 있는 지표일 수 있는데, 본 발명에 따른 중합체는 N-관능기 함유 단량체를 포함하는 제2사슬과 알콕시실란계 화합물, 그리고 중합체의 제1사슬이 특정 구조로 결합된 구조적 특징으로 인하여, 가공성이 향상되는 것에서 더 나아가 장시간 보관하는 경우에도 무니점도의 변화율이 낮아 보관 안정성이 뛰어날 수 있다.
- [90] 상기 무니점도 변화율은 중합체의 초기 무니점도와 중합체를 30일 동안 상온에서 보관한 이후의 무니점도의 변화율이며, 본 발명에서는 20% 이하인 중합체를 제공하며, 바람직하게 15% 이하일 수 있다. 여기서 무니점도는 100°C 무니점도이며, 이 기술분야에서 적용되는 통상적인 방법으로 측정될 수 있다.
- [91]
- [92] 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제1사슬
- [93] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체의 주요 골격이 되는 제1사슬은 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 주요 단위로 하며, 상기 공액디엔계 단량체는 예컨대, 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.
- [94] 또, 상기 제1사슬에는 공액디엔계 단량체 외 추가적으로 방향족 비닐계 단량체가 포함되어 이의 유래 반복단위를 더 포함할 수 있는데, 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.

[95] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체의 주사슬은, 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 변성 공액디엔계 중합체가 디엔계 단량체를 더 포함하는 공중합체인 경우, 상기 변성 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.

[96] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체의 골격을 이루는 제1사슬에 단량체가 2 이상 포함될 경우에는 랜덤 공중합체 사슬일 수 있고, 이 경우 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.

[97]

[98] N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제2사슬

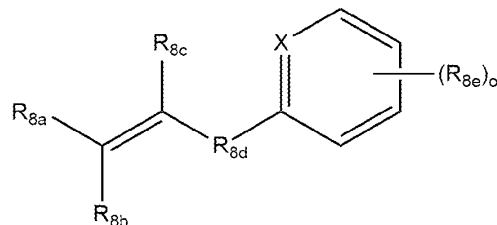
[99] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1사슬 외 제2사슬이 더 포함되며 제2사슬을 이루는 주요 단위는 N-관능기 함유 단량체로, N-관능기는 기본적으로 아미노기일 수 있고, 지방족 환형의 아미노기, 지방족 사슬형 아미노기, 방향족 아미노기 등일 수 있다.

[100] 또, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 알콕시실란계 화합물 내 알콕시실릴기를 통해 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제1사슬이 커플링된 것일 수 있고, 상기 알콕시실릴기에 N-관능기가 풍부한 제2사슬이 결합된 형태를 가질 수 있다.

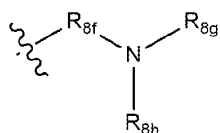
[101] 구체적으로, 상기 N-관능기 함유 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[102] [화학식 1]

[103]



- [104] 상기 화학식 1에서,
 [105] X는 N 또는 CH이고,
 [106] R_{8a} 내지 R_{8c} 는 서로 독립적으로 수소 원자; 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기이며,
 [107] R_{8e} 는 단일결합, 치환기로 치환되거나 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,
 [108] R_{8c} 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기; 또는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이며,
 [109] O는 0 내지 5의 정수이고, R_{8e} 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a로 표시되는 작용기이며, o가 2 내지 5의 정수인 경우 복수 개의 R_{8c} 는 서로 동일하거나 상이할 수 있고,
 [110] [화학식 1a]
 [111]



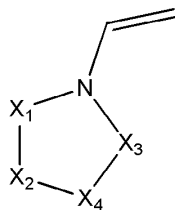
- [112] 상기 화학식 1a에서,
 [113] R_{8f} 는 단일결합, 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기; 또는 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 여기에서 상기 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,
 [114] R_{8g} 및 R_{8h} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는 3치환 알킬실릴기이거나, 또는 R_{8g} 및 R_{8h} 는 서로 연결되어 N과 함께 탄소수 2

내지 10의 헤테로고리기를 형성하는 것이다.

[115] 또한, 상기 N-관능기 함유 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[116] [화학식 2]

[117]



[118] 상기 화학식 2에서,

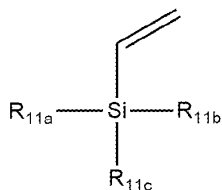
[119] X_1-X_2 는 CH_2-CH_2 또는 $CH=CH$ 이고,

[120] X_3-X_4 는 CH_2-CH_2 , $CH=N$ 또는 $N=N$ 이다.

[121] 또한, 상기 N-관능기 함유 단량체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[122] [화학식 3]

[123]



[124] 상기 화학식 3에서,

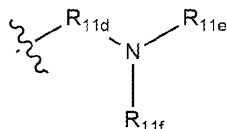
[125] R_{11a} 및 R_{11b} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기; 또는 하기 화학식 3a로 표시되는 작용기이고,

[126] R_{11c} 는 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기; 비닐기; 또는 하기 화학식 3a로 표시되는 작용기이되,

[127] 상기 R_{11a} , R_{11b} 및 R_{11c} 중 적어도 하나는 화학식 3a로 표시되는 작용기이며,

[128] [화학식 3a]

[129]



[130] 상기 화학식 3a에서,

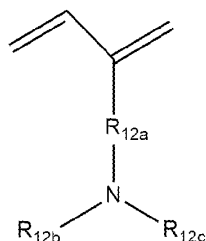
[131] R_{11d} 는 단일결합 또는 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기; 또는 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 여기에서 상기 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[132] R_{11e} 및 R_{11f} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기; 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는 3치환의 알킬실릴기이다.

[133] 또한, 상기 N-관능기 함유 단량체는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[134] [화학식 4]

[135]



[136] 상기 화학식 4에서,

[137] R_{12a} 는 단일결합 또는 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,

[138] R_{12b} 및 R_{12c} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 20의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 20의 아릴기; 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기; 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는

3치환의 알킬실릴기이다.

[139] 한편, 상기 제2사슬은 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 더 포함할 수 있다.

[140]

[141] 변성제: 알콕시실란계 화합물

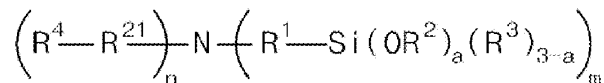
[142] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 알콕시실란계 화합물에 의해 제2사슬이 커플링된 형태일 수 있고 제2사슬은 알콕시실란계 화합물이 허브가 되어 결합되는 것일 수 있으므로, 여기서 알콕시실란계 화합물은 Si 관능기를 적어도 3개 포함하는 것일 수 있다. 이때, 알콕시실란기가 3개라는 의미는 Si-O 결합이 3개임을 의미하며 Si가 3개인 것을 의미하는 것은 아니다.

[143] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체에 포함된 알콕시실란계 화합물은 아민 함유 알콕시실란계 화합물 또는 아민 비함유 알콕시실란계 화합물일 수 있다.

[144] 또한, 상기 알콕시실란계 화합물 중 아민 함유 알콕시실란계 화합물은 예시적으로 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[145] [화학식 5]

[146]



[147] 상기 화학식 5에서, 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, 에폭시기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는 3치환의 알킬실릴기, 또는 탄소수 2 내지 10의 헥테로 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 내지 2의 정수일 수 있고, j는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[148] 구체적인 예로, 상기 화학식 5로 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), 트리(트리메톡시실릴)아민(tri(trimethoxysilyl)amine),

트리(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민(tri-(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine),

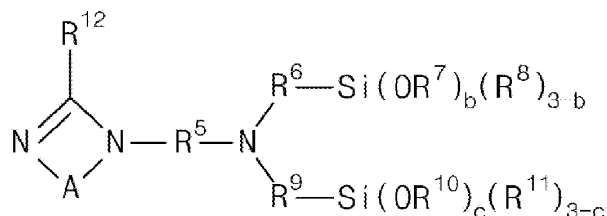
N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-1,1,1-트리메틸실란아민(N,N-bis(3-(die

thoxy(methyl)silyl)propyl)-1,1,1-trimethylsilanamine),
 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-(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-알릴-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로프-2-엔-1아민(N-allyl-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)prop-2-en-1-amine),
 N,N-비스(옥시란-2-일메틸)-3-(트리메톡시실릴)프로판
 1-아민(N,N-bis(oxiran-2-ylmethyl)-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amine),
 1,1,1-트리메틸-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-N-(트리메틸실릴)실란아민(1,1,1-trimethyl-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-N-(trimethylsilyl)silanamine) 및
 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-pentaoxahexadecan-16-amine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

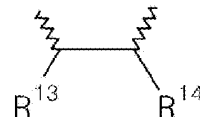
[149] 또 다른 예로, 상기 알콕시실란계 화합물 중 아민 함유 알콕시실란계 화합물은 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[150] [화학식 6]

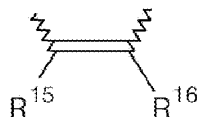
[151]



[152] 상기 화학식 6에서, R^5 , R^6 및 R^9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R^7 , R^8 , R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R^{12} 는 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, b 및 c 는 각각 독립적으로 1, 2 또는 3이고, $b+c \geq 4$ 일 수 있으며, A는



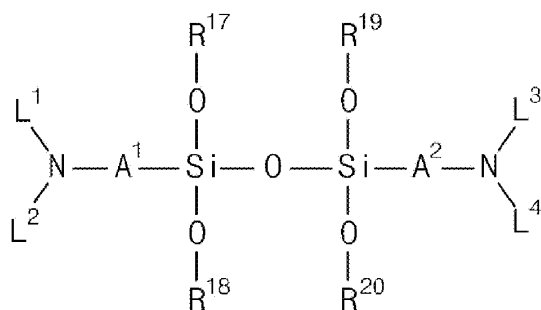
또는



일 수 있으며, 이 때, R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 각각

독립적으로 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

- [153] 구체적인 예로, 상기 화학식 6으로 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.
- [154] 또 다른 예로, 상기 알콕시실란계 화합물 중 아민 함유 알콕시실란계 화합물은 상기 화학식 7로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [155] [화학식 7]
- [156]



- [157] 상기 화학식 7에서, 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.
- [158] 구체적인 예로, 상기 화학식 7로 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),

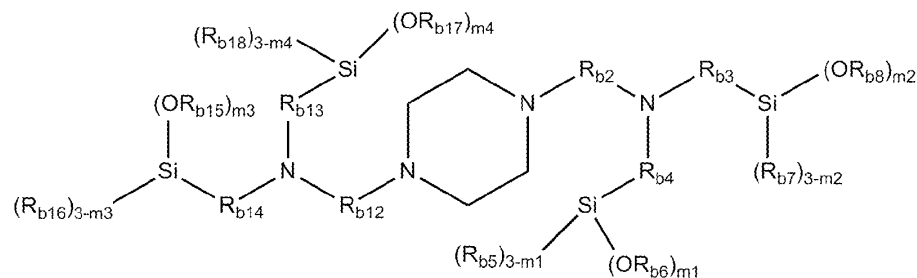
3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민)(
 3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimpropylpropan-1-amine),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(3,3'
 '-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(
 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-diyl)
)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($N,N'-((1,1,3,3\text{-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl})\text{bis}(\text{propan-3,1-diyl}))\text{bis}(1,1,1\text{-trimethyl-N-phenylsilanamine})$),
 $N,N'-((1,1,3,3\text{-테트라에톡시디실록산-1,3-디일})\text{비스}(\text{프로판-3,1-디일}))\text{비스}(1,1,1\text{-트리메틸-N-페닐실란아민})$ ($N,N'-((1,1,3,3\text{-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl})\text{bis}(\text{propan-3,1-diyl}))\text{bis}(1,1,1\text{-trimethyl-N-phenylsilanamine})$),
 $N,N'-((1,1,3,3\text{-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일})\text{비스}(\text{프로판-3,1-디일}))\text{비스}(1,1,1\text{-트리메틸-N-페닐실란아민})$ ($N,N'-((1,1,3,3\text{-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl})\text{bis}(\text{propan-3,1-diyl}))\text{bis}(1,1,1\text{-trimethyl-N-phenylsilanamine})$),
 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.

[159] 또 다른 예로, 상기 알콕시실란계 화합물 중 아민 함유 알콕시실란계 화합물은 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[160] [화학식 8]

[161]

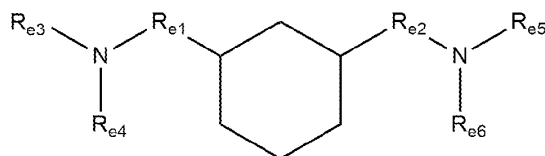


[162] 상기 화학식 8에서, R_{b2} 내지 R_{b4} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{b5} 내지 R_{b8} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_{b13} 및 R_{b14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{b15} 내지 R_{b18} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, m_1 , m_2 , m_3 및 m_4 는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.

[163] 또 다른 예로, 상기 알콕시실란계 화합물 중 아민 함유 알콕시실란계 화합물은 하기 화학식 9로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[164] [화학식 9]

[165]

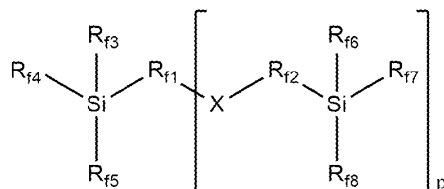


[166] 상기 화학식 9에서, R_{e1} 및 R_{e2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{e3} 내지 R_{e6} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 $-R_{e7}SiR_{e8}R_{e9}R_{e10}$ 이 되, R_{e3} 내지 R_{e6} 중 적어도 하나는 $-R_{e7}SiR_{e8}R_{e9}R_{e10}$ 이며, 여기에서 R_{e7} 은 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{e8} 내지 R_{e10} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의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

[167] 또 다른 예로, 상기 알콕시실란계 화합물 중 아민 비함유 알콕시실란계 화합물은 하기 화학식 10으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[168] [화학식 10]

[169]



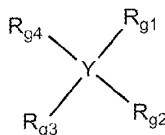
[170] 상기 화학식 10에서, X는 O 또는 S이고, R_{f1} 및 R_{f2} 는 서로 독립적으로 단일결합이거나, 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[171] R_{f3} 내지 R_{f8} 은 서로 독립적으로 수소, 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.

[172] 또 다른 예로, 상기 알콕시실란계 화합물 중 아민 비함유 알콕시실란계 화합물은 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[173] [화학식 11]

[174]



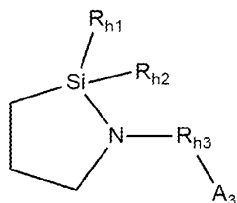
[175] 상기 화학식 11에서, R_{g1} 내지 R_{g4} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 $-R_{g5}SiOR_{g6}$ 이 되, R_{g1} 내지 R_{g4} 중 적어도 하나는 $-R_{g5}SiOR_{g6}$ 이고, 여기에서 R_{g5} 는 단일결합이거나 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{g6} 은 탄소수 1 내지

10의 알킬기이며, Y는 C 또는 N이 되, Y가 N인 경우 R_{g4} 는 존재하지 않는다.

[176] 또 다른 예로, 상기알콕시실란계 화합물 중 아민 함유 알콕시실란계 화합물은 하기 화학식 12로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[177] [화학식 12]

[178]

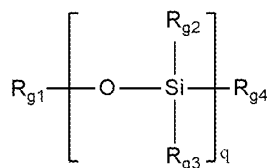


[179] 상기 화학식 12에서, R_{h1} 및 R_{h2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고, R_{h3} 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, A_3 는 $-\text{Si}(R_{h4}R_{h5}R_{h6})$ 또는 $-\text{N}[\text{Si}(R_{h7}R_{h8}R_{h9})]_2$ 이며, 여기에서 R_{h4} 내지 R_{h9} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.

[180] 또 다른 예로, 상기 알콕시실란계 화합물 중 아민 비함유 알콕시실란계 화합물은 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[181] [화학식 13]

[182]



[183] 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, q 는 2 내지 100의 정수이다.

[184]

[185] 일반

[186] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(M_n)이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 또는 100,000 g/mol 내지 800,000 g/mol일 수 있고, 중량평균 분자량(M_w)가 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 있으며, 피크평균 분자량(M_p)가 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 회전저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 있다. 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(PDI; M_w/M_n)가 1.0 이상 내지 3.0 이하, 또는 1.1 이상 내지 2.5 이하, 또는 1.1 이상 2.0 이하일 수 있고, 이 범위 내에서 인장특성 및 점탄성 특성이

우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다.

- [187] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무니점도(Mooney viscosity)가 100°C에서, 30 이상, 40 내지 150, 또는 40 내지 140일 수 있고, 이 범위 내에서 가공성 및 생산성이 우수한 효과가 있다.
- [188] 여기에서 상기 무니점도는 무니점도계를 사용하여 측정된 것일 수 있다. 구체적으로 Monsanto社 MV2000E의 Large Rotor를 사용하여 100°C 및 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm의 조건에서, 중합체를 실온($23 \pm 3^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래튼(platen)을 작동시켜 토크(torque)를 인가하면서 측정된 것이다.
- [189] 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.
- [190]
- [191] 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법
- [192] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [193] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 제1사슬을 제조하는 단계(S1); 상기 활성 주사슬과 알콕시실란계 화합물을 반응시켜 변성된 활성 제1사슬을 제조하는 단계(S2); 및 상기 변성된 활성 제1사슬과 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 마크로모노머를 반응시키는 단계(S3)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [194] 상기 탄화수소 용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 시클로 헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [195] 상기 중합 개시제는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 이소프로필리튬, 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, 리튬알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [196] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 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 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 합계량을 나타내는 것일 수 있다.

[197]

[198] S1 단계

[199] 상기 (S1) 단계의 중합은 일례로 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.

[200] 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 화합물 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다.

[201] 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.

[202] 상기 (S1) 단계에 의해 제조된 활성 중합체 사슬은 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.

[203] 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.

[204] 상기 극성 첨가제는 일례로 테트라하이드로퓨란, 2,2-디(2-테트라하이드로퓨릴)프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 터셔리-부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, 소듐멘톨레이트(sodium mentholate) 및 2-에틸테트라하이드로퍼푸릴 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-에틸테트라하이드로퍼푸릴

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.

[205]

[206] S2 단계

[207] 상기 (S2) 단계는 활성 제1사슬과 알콕시실란계 화합물을 반응시켜 변성된 활성 제1사슬을 제조하기 위한 단계로, 여기에서 반응은 변성 또는 커플링 반응으로 일 수 있고, 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.

[208]

[209] S3 단계

[210] 또한, 상기 (S3) 단계는 변성된 활성 제1사슬과 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 마크로모노머를 반응시켜 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위한 단계이다.

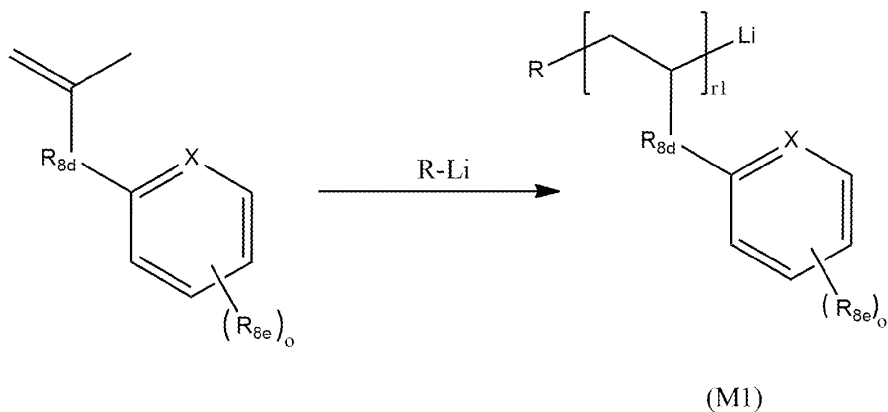
[211] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 (S3) 단계 이전에 마크로모노머를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 마크로모노머를 제조하는 단계는 탄화수소 용매 중에서 유기리튬 화합물 존재 하에 N-관능기 함유 단량체 또는 N-관능기 함유 단량체와 공액디엔계 단량체를 중합반응시켜 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 중합반응은 음이온에 의한 성장 중합 반응에 의해 중합 말단에 음이온 활성 부위를 갖는 리빙 음이온 중합일 수 있고, 이에 마크로모노머는 일 말단이 단량체로서 작용할 수 있는 리빙 음이온 말단일 수 있다.

[212] 여기에서, 상기 유기리튬 화합물을 알킬리튬 화합물일 수 있고, 구체적으로는 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, 이소프로필리튬, 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 또는 4-사이클로펜틸리튬, 보다 구체적으로는 n-부틸리튬일 수 있다.

[213] 일례로서, 상기 마크로모노머는 하기의 반응식 1을 통해서 제조되는 것일 수 있고, 이에 하기 화학식 M1으로 표시되는 구조를 갖는 화합물일 수 있다.

[214] [반응식 1]

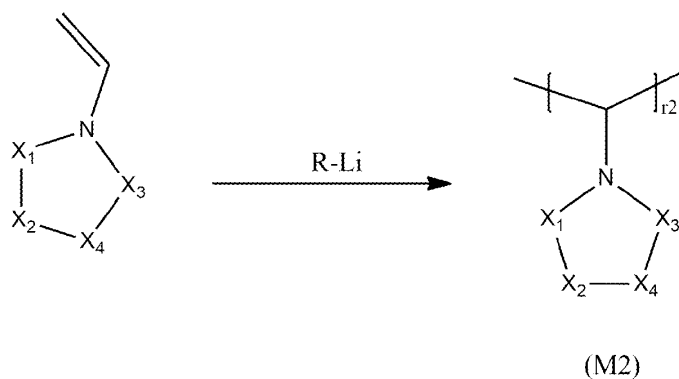
[215]



[216] 다른 일례로서, 상기 마크로모노머는 하기의 반응식 2를 통해서 제조되는 것일 수 있고, 이에 하기 화학식 M2로 표시되는 구조를 갖는 화합물일 수 있다.

[217] [반응식 2]

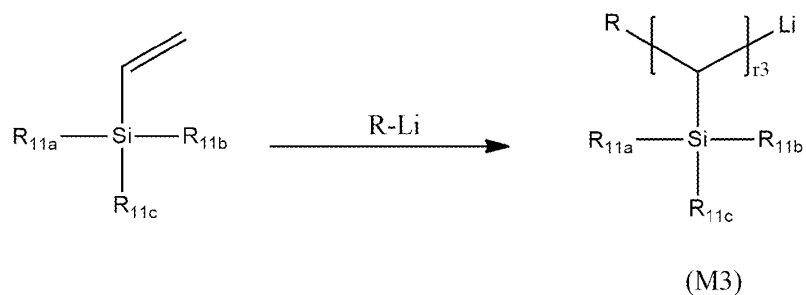
[218]



[219] 다른 일례로서, 상기 마크로모노머는 하기의 반응식 3을 통해서 제조되는 것일 수 있고, 이에 하기 화학식 M3으로 표시되는 구조를 갖는 화합물일 수 있다.

[220] [반응식 3]

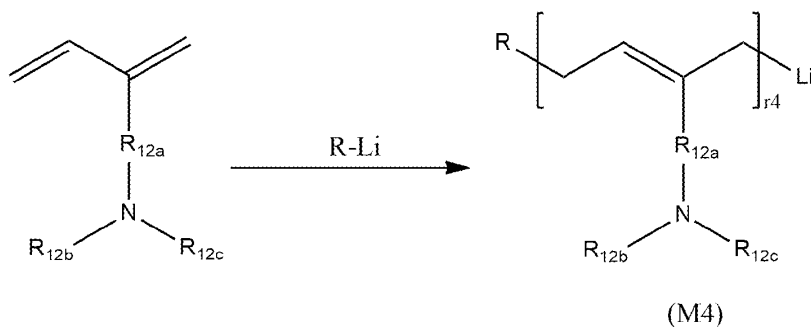
[221]



[222] 다른 일례로서, 상기 마크로모노머는 하기의 반응식 4를 통해서 제조되는 것일 수 있고, 이에 하기 화학식 M4로 표시되는 구조를 갖는 화합물일 수 있다.

[223] [반응식 4]

[224]



[225] 상기 반응식 1 내지 반응식 4에서, R_{8d} , R_8 , X , X_1-X_2 , X_3-X_4 , R_{11a} 내지 R_{11c} , R_{12a} 내지 R_{12c} , 및 o 는 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서 정의한 바와 같고, $R-Li$ 은 알킬리튬 화합물이며, R 은 상기 알킬리튬으로부터 유래된 알킬기이다.

[226]

[227] 또한, 상기 마크로모노머는 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종인 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 1 내지 80개, 1 내지 60개 또는 1 내지 50으로 포함, 예시적으로 상기 화학식 M1 내지 화학식 M4에서 r_1 내지 r_4 각각이 1 내지 80, 1 내지 60 또는 1 내지 50인 것일 수 있다. 이 경우, 상기 마크로모노머로부터 유래된 제2사슬을 포함하는 상기 변성 공액디엔계 중합체가 전술한 Si 및 N 함량을 가질 수 있고, 가공성, 인장특성 및 점탄성 특성이 균형있게 우수할 수 있다.

[228] 한편, 상기 (S3) 단계는 변성된 활성 중합체와 마크로모노머는 상기 변성된 활성 중합체 내 변성제 유래 작용기와 상기 마크로모노머의 리빙 음이온 말단이 반응함으로써 변성 공액디엔계 중합체를 제조하는 것일 수 있다.

[229] 구체적으로, 상기 (S2) 단계에서 제조된 변성된 활성 중합체 사슬은 변성제 유래 작용기를 포함하고, 상기 변성제 유래 작용기는 중합체 사슬과 반응하지 않고 남아 있는 알콕시기를 포함하고 있으며, 이에 상기 마크로모노머의 리빙 음이온 말단과 상기 알콕시기가 반응함으로써 상기의 변성 공액디엔계 중합체가 제조되는 것일 수 있다.

[230] 또한, 상기 마크로모노머는 중합 개시제 1몰 대비 0.1 내지 4.0 몰, 0.1 몰 내지 2.0 몰 또는 0.5 몰 내지 1.5 몰로 사용하는 것일 수 있다.

[231]

[232] 한편, 기존에는 중합체에 관능기를 추가로 도입하기 위한 방편으로, 변성제로 활성 중합체를 변성시킨 후, 변성제의 Si-O 결합과 축합이 가능한 화합물을 반응시키는 축합반응이 적용되기도 하였다. 그러나, 이와 같이 축합반응을 이용하게 되면 추가 관능기를 갖는 물질과 변성 활성 중합체 사이의 결합이 -Si-O-Si-로 형성되어, 이후 스팀 스트리핑 단계나 세척 단계, 또는 보관 중에 가수분해가 일어날 가능성이 존재하고, 이에 따라 축합 결합 부위에서 결합이

분리되는 문제가 있고, 결국 관능기가 손실되는 문제가 발생한다.

- [233] 반면에, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 변성 공액디엔계 중합체의 경우 마크로모노머의 리빙 말단이 변성제의 Si-O-R 기와 반응하여 Si-C 결합을 형성하고, 이 결합은 축합 결합과 같이 가수분해 반응이 일어나지 않는 결합인 점에서 분리될 우려가 없으며, 이에 따라 저장 안정성이 향상되고 최초 도입한 관능기가 손실되는 문제가 전혀 없다는 장점을 가질 수 있다.
- [234] 고무 조성물
- [235] 아울러, 본 발명은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.
- [236] 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.
- [237] 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.
- [238] 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.
- [239] 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.

- [240] 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-머캅토에틸트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 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-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드일 수 있다.
- [241] 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.
- [242] 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.
- [243] 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.
- [244] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토벤조티아졸), DM(디벤조티아질디술피드), 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.
- [245] 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.
- [246] 상기 산화방지제는 일례로 2,6-디-*t*-부틸파라크레졸, 디부틸히드록시톨루엔일, 2,6-비스((도데실티오)메틸)-4-노닐페놀(2,6-bis((dodecylthio)methyl)-4-nonylphenol) 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.
- [247] 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.
- [248] 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.
- [249] 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.
- [250]
- [251] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.
- [252] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.
- [253]
- [254] 실시예

- [255] 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.
- [256] **제조예 1**
- [257] 500 ml의 둥근바닥 플라스크에 테트라하이드로 푸란 100 ml 및 n-부틸리튬 1 g(10 wt% in n-hexane)을 넣고
N,N-디메틸-1-(4-비닐페닐)메탄아민(N,N-dimethyl-1-(4-vinylphenyl)methanamine) ([act. Li] 1몰 대비 3몰비)을 첨가한 후, 10°C에서 30분 동안 반응시켜 마크로모노머를 함유하는 용액(15.6 mmol/l)을 제조하였으며, GC 분석을 통해 반응 후 N,N-디메틸-1-(4-비닐페닐)메탄아민이 검출되지 않은 것을 통해 반응이 되었음을 확인하였다.
- [258]
- [259] **제조예 2**
- [260] 제조예 1에 있어서, N,N-디메틸-1-(4-비닐페닐)메탄아민 대신에 2-비닐피리딘(2-vinylpyridine)([act. Li] 1몰 대비 3 몰비)을 첨가하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통해 마크로모노머를 함유하는 용액(15.6 mmol/l)제조하였으며, GC 분석을 통해 반응 후 2-비닐피리딘이 검출되지 않은 것을 통해 반응이 되었음을 확인하였다.
- [261]
- [262] **제조예 3**
- [263] 제조예 1에 있어서, N,N-디메틸-1-(4-비닐페닐)메탄아민 대신에 1-(4-비닐펜틸)피롤리딘(1-(4-vinylphenethyl)pyrrolidine)([act. Li] 1몰 대비 3몰비)을 첨가하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통해 마크로모노머를 함유하는 용액(15.6 mmol/l)제조하였으며, GC 분석을 통해 반응 후 1-(4-비닐펜틸)피롤리딘이 검출되지 않은 것을 통해 반응이 되었음을 확인하였다.
- [264]
- [265] **제조예 4**
- [266] 제조예 1에 있어서, N,N-디메틸-1-(4-비닐페닐)메탄아민 대신에 1-비닐피롤리딘(1-vinylpyrrolidine)([act. Li] 1몰 대비 3몰비)을 첨가하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통해 마크로모노머를 함유하는 용액(15.4 mmol/l)제조하였으며, GC 분석을 통해 반응 후 1-비닐피롤리딘이 검출되지 않은 것을 통해 반응이 되었음을 확인하였다.
- [267]
- [268] **제조예 5**
- [269] 제조예 1에 있어서, N,N-디메틸-1-(4-비닐페닐)메탄아민 대신에

N,N,N',N'-테트라에틸-1-메틸-1-비닐실란디아민(N,N,N',N'-tetraethyl-1-methyl-1-vinylsilanedi-amine)([act. Li] 1몰 대비 3몰비)을 첨가하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통해 마크로모노머를 함유하는 용액(15.6 mmol/l)을 제조하였으며, GC 분석을 통해 반응 후 N,N,N',N'-테트라에틸-1-메틸-1-비닐실란디아민이 검출되지 않은 것을 통해 반응이 되었음을 확인하였다.

[270]

[271] **제조예 6**

[272] 제조예 1에 있어서, N,N-디메틸-1-(4-비닐페닐)메탄아민 대신에 N,N'-디메틸-4-메틸헥센-1-아민(N,N'-dimethyl-4-methylenhex-5-en-1-amine)([act. Li] 1몰 대비 3몰비)을 첨가하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통해 마크로모노머를 함유하는 용액(15.6 mmol/l)을 제조하였으며, GC 분석을 통해 반응 후 N,N'-디메틸-4-메틸헥센-1-아민이 검출되지 않은 것을 통해 반응이 되었음을 확인하였다.

[273]

[274] **비교 제조예**

[275] 제조예 1에 있어서, N,N-디메틸-1-(4-비닐페닐)메탄아민 대신에 1,3-부타디엔([act. Li] 1몰 대비 15몰비)을 첨가하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 방법을 통해 마크로모노머를 함유하는 용액(15.6 mmol/l)을 제조하였으며, GC 분석을 통해 반응 후 1,3-부타디엔이 검출되지 않은 것을 통해 반응이 되었음을 확인하였다.

[276]

[277] **실시예 1**

[278] 20 L 오토클레이브 반응기에 n-헥산 3 kg, 스티렌 215 g, 1,3-부타디엔 745 g 및 극성첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 1.29 g을 투입한 뒤, n-부틸리튬 3.2 g(10wt% in n-헥산)을 투입하고 반응기 내부온도를 60°C로 맞추고 단열승온 반응을 진행하였다. 30여분 경과 후, 1,3-부타디엔 39 g을 투입하여 중합체 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하고 10여분 경과 후 변성제로 N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(N-methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)을 투입하여 15분 동안 반응시켰다([DTP]:[act. Li]=1.5:1 몰비, [변성제]:[act. Li]=1:1 몰비). 이후 제조예 1에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 첨가하고 15분 동안 반응시키고([act. Li]:[마크로모노머]=1:2 몰비), 에탄올을 이용하여 반응을 정지시키고, 산화방지제인 Wingstay K가 헥산에 30 중량% 녹아있는 용액 33 g을 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[279]

[280] 실시예 2

[281] 실시예 1에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-3-(triethoxysilyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다([변성제]:[act. Li]=1:1몰비).

[282]

[283] 실시예 3

[284] 실시예 1에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 N,N'-(시클로헥산-1,3-디일비스(메틸렌))비스(3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민)(N,N'-(cyclohexane-1,3-diyl(methylene))bis(3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)을 투입하고([변성제]:[act. Li]=1:1몰비), 마크로모노머로 제조예 2에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 첨가([act. Li]:[마크로모노머]= 1:2 몰비)한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[285]

[286] 실시예 4

[287] 실시예 1에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 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)을 투입하고([변성제]:[act. Li]=1:1몰비), 마크로모노머로 제조예 3에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 첨가([act. Li]:[마크로모노머]= 1:2 몰비)한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[288]

[289] 실시예 5

[290] 실시예 1에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 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)을 투입하고([변성제]:[act. Li]=1:1몰비), 마크로모노머로 제조예 4에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 첨가([act. Li]:[마크로모노머]= 1:2 몰비)한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔

공중합체를 제조하였다.

[291]

[292] **실시예 6**

[293] 실시예 1에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 트리스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민(tris(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine)을 투입하고([변성제]:[act. Li]=1:1몰비), 마크로모노머로 제조예 5에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 첨가([act. Li]:[마크로모노머]= 1:2 몰비)한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[294]

[295] **실시예 7**

[296] 실시예 1에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 3,3,7,7-테트라메톡시-5,5-비스((트리메톡시실릴)메틸)-2,8-디옥사-3,7-디실라난(3,3,7,7-tetramethoxy-5,5-bis((trimethoxysilyl)methyl)-2,8-dioxa-3,7-disilanonane)을 투입하고([변성제]:[act. Li]=1:1몰비), 마크로모노머로 제조예 6에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 첨가([act. Li]:[마크로모노머]= 1:2 몰비)한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[297]

[298] **비교예 1**

[299] 실시예 1에서, n-부틸리튬 대신에 제조예 1에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 실시예 1의 n-부틸리튬과 상기 마크로모노머가 동물이 되게하는 양으로 투입하여 단열승온 반응을 진행하고, 이후 변성제 및 마크로모노머를 첨가하고 반응시키는 단계를 수행하지 않고 부타디엔 캡핑 후 반응을 정지시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[300]

[301] **비교예 2**

[302] 20 L 오토클레이브 반응기에 n-헥산 3 kg, 스티렌 215 g, 1,3-부타디엔 745 g 및 극성첨가제로 2,2-비스(2-옥소라닐)프로판 1.29 g을 투입한 뒤 n-부틸리튬 3.2 g(10 wt% in n-헥산)을 반응기 내부온도를 60°C로 맞추고 단열승온 반응을 진행하였다. 30여분 경과 후, 1,3-부타디엔 39 g을 투입하여 중합체 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하고 10여분 경과 후 변성제로 N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(N-methyl-3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)을 투입하여 15분 동안 반응시켰다([DTP]:[act. Li]=1.5:1 몰비, [변성제]:[act. Li]=1:1몰비).

이후 에탄올을 이용하여 반응을 정지시키고, 산화방지제인 Wingstay K가 헥산에 30 중량% 녹아있는 용액 33 g을 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[303]

[304] **비교예 3**

[305] 비교예 2에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 트리스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민을 투입한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다([DTP]:[act. Li]=1.5:1 몰비, [변성제]:[act. Li]=1:1 몰비).

[306]

[307] **비교예 4**

[308] 비교예 2에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 1,1,1-트리메틸-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-N-(트리메틸실릴)실린아민(1,1,1-trimethyl-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-N-(trimethylsilyl)silanamine)을 투입한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다([DTP]:[act. Li]=1.5:1 몰비, [변성제]:[act. Li]=1:1 몰비).

[309]

[310] **비교예 5**

[311] 비교예 2에 있어서, 변성제로

N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 2,2-디메톡시-1-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1,2-아자실로리딘(2,2-dimethoxy-1-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-1,2-azasilolidine)을 투입한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다([DTP]:[act. Li]=1.5:1 몰비, [변성제]:[act. Li]=1:1 몰비).

[312]

[313] **비교예 6**

[314] 실시예 3에서, n-부틸리튬 대신에 제조예 1에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 실시예 3의 n-부틸리튬과 상기 마크로모노머가 동물이 되게하는 양으로 투입하여 단열승온 반응을 진행하고, 변성반응 이후 마크로모노머를 첨가하고 반응시키는 단계를 수행하지 않고 반응을 정지시킨 것을 제외하고는 실시예 3과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[315]

[316] **비교예 7**

[317] 실시예 6에서, n-부틸리튬 대신에 제조예 5에서 제조된 마크로모노머를

함유하는 용액을 실시예 6의 n-부틸리튬과 상기 마크로모노머가 동물이 되게 하는 양으로 투입하여 단열승온 반응을 진행하고, 변성반응 이후 마크로모노머를 첨가하고 반응시키는 단계를 수행하지 않고 반응을 정지시킨 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[318]

[319] **비교예 8**

[320] 비교예 6에 있어서, 변성제로 트리스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민 대신에 N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민을 투입한 것을 제외하고는 비교예 6과 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다([변성제]:[act. Li]=1:1몰비).

[321]

[322] **비교예 9**

[323] 비교예 2에 있어서, 변성반응 이후 비교 제조예에서 제조된 마크로모노머를 함유하는 용액을 첨가([act. Li]:[마크로모노머]=1:2 몰비)하고 15분 동안 추가로 반응시킨 후 반응을 정지한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일하게 실시하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다([변성제]:[act. Li]=1:1몰비).

[324]

[325] **실험예 1**

[326] 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), 무니점도(MV), 무니점도 변화율, Si 및 N 함량을 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[327] 1) 스티렌 단위 및 비닐 함량(중량%)

[328] 상기 각 중합체 내 스티렌 단위(SM) 및 비닐(Vinyl) 함량은 Varian VNMR5 500 MHz NMR을 이용하여 측정 및 분석하였다.

[329] 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.

[330]

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

[332] GPC(Gel permeation Chromatography) 분석을 통하여 상기 중량평균분자량(M_w), 수평균분자량(M_n)을 측정하였으며, 분자량 분포 곡선을 얻었다. 또한, 분자량 분포(PDI, MWD, M_w/M_n)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.

[333]

[334] 3) 무니점도 및 무니점도 변화율

[335] 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($23\pm3^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[336] 또한, 무니점도 변화율은 각각 동일 시료를 실온에서 30일 동안 방치한 후 무니점도를 상기의 방법으로 측정하고, 하기 수학적 식 1을 통해 계산하였다.

[337] [수학적 식 1]

[338]
$$MV_R = [(MV_f - MV_i) / MV_i] \times 100$$

[339] 상기 수학적 식 1에서, MV_R 은 무니점도 변화율이고, MV_f 는 상기 중합체를 25°C 에서 30일 동안 방치한 후의 100°C 무니점도이고, MV_i 는 상기 중합체의 초기 100°C 무니점도이다.

[340]

[341] 4) Si 함량

[342] 상기 Si 함량은 ICP 분석 방법으로 유도 결합 플라즈마 발광 분석기(ICP-OES; Optima 7300DV)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 시료 약 0.7 g을 백금 도가니(Pt crucible)에 넣고, 진한 황산(98 중량%, Electronic grade) 약 1 mL를 넣어, 300°C 에서 3시간 동안 가열하고, 시료를 전기로(Thermo Scientific, Lindberg Blue M)에서, 하기 스텝(step) 1 내지 3의 프로그램으로 회화를 진행한 후,

[343] 1) step 1: initial temp 0°C , rate (temp/hr) 180°C/hr , temp(holdtime) 180°C (1hr)[344] 2) step 2: initial temp 180°C , rate (temp/hr) 85°C/hr , temp(holdtime) 370°C (2hr)[345] 3) step 3: initial temp 370°C , rate (temp/hr) 47°C/hr , temp(holdtime) 510°C (3hr)

[346] 잔류물에 진한 질산(48 중량%) 1 mL, 진한 불산(50 중량%) $20\ \mu\text{L}$ 를 가하고, 백금 도가니를 밀봉하여 30분 이상 흔들어(shaking)준 후, 시료에 붕산(boric acid) 1 mL를 넣고 0°C 에서 2시간 이상 보관한 후, 초순수(ultrapure water) 30 mL에 희석하여, 회화를 진행하여 측정하였다.

[347]

[348] 5) N 함량

[349] N 함량은 NSX 분석 방법으로, 극미량 질소 정량분석기 (NSX-2100H)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 극미량 질소 정량분석기(Auto sampler, Horizontal furnace, PMT & Nitrogen detector)를 켜고 Ar을 250 ml/min, O_2 를 350 ml/min, ozonizer 300 ml/min으로 캐리어 가스 유량을 설정하고, heater를 800°C 로

설정 후 약 3시간 동안 대기하여 분석기를 안정화시켰다. 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 작성하였다. 이후, 시료 20 mg가 담긴 세라믹 보트를 상기 분석기의 Auto sampler에 넣고 측정하여 area를 얻었다. 얻어진 시료의 area와 상기 검량선을 이용하여 N 함량을 계산하였다.

[350] [표1]

구분		실시예							비교예								
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NMR (중량%)	SM	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
	Vinyl	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
GPC	Mn (X10 ³ , g/mol)	380	408	470	402	486	452	377	280	400	482	350	401	493	435	425	410
	Mw (X10 ³ , g/mol)	551	661	823	615	816	759	596	336	540	815	434	630	838	735	659	586
	PDI	1.45	1.62	1.75	1.53	1.68	1.68	1.58	1.20	1.35	1.69	1.24	1.57	1.70	1.69	1.62	1.43
	무니점도(MV)	62	84	96	75	95	94	79	45	67	93	67	82	92	89	94	73
30일 방치 후 무니점도		68	88	100	79	100	98	85	65	90	112	93	99	113	119	115	77
무니점도 변화율(%)		9.68	4.76	4.17	5.33	5.26	4.26	7.59	44.44	34.33	20.43	38.81	20.73	22.82	22.47	22.34	5.5
Si 함량(ppm)		244	229	459	244	468	733	468	-	185	320	301	242	462	571	472	220
N 함량(ppm)		243	286	286	304	408	426	233	57	75	55	62	54	78	114	125	120
N/Si(몰비)		2.0	2.5	1.3	2.5	1.7	1.2	1.0	-	0.8	0.3	0.4	0.4	0.3	0.4	0.5	0.7

- [351] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 7은 N 원자의 함량이 150 ppm 이상, Si 원자의 함량이 50 ppm 이상, 그리고 무니점도 변화율이 20% 이하로, 본 발명에서 제시하는 조건 a) 및 b)를 모두 만족하는 것을 확인하였다.
- [352] 반면에, 비교예 1 내지 비교예 9는 N 원자의 함량이 150 ppm 미만이거나, 무니점도 변화율이 20%를 초과하여 본 발명에서 제시하는 조건 a) 및 b)를 동시에 충족하지 못하였다. 이때, 비교예 1은 본 발명에서 제시하는 마크로모노머를 변성 중합 개시제로 사용하고, 중합반응 이후 변성반응 및 마크로모노머와의 반응을 수행하지 않고 제조된 중합체이고, 비교예 2 내지 비교예 5는 본 발명에서 제시하는 마크로모노머를 사용하지 않고 제조된 중합체이고, 비교예 6 내지 비교예 8은 본 발명에서 제시하는 마크로모노머를 변성 중합 개시제로 사용하여 변성반응 이후 마크로모노머와 반응시키는 단계를 수행하지 않고 제조된 중합체이며, 그리고 비교예 9는 마크로모노머로 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하지 않는 것을 사용하여 제조된 중합체이다.
- [353] 상기 표 1에 나타난 결과로부터, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 본 발명에서 제시하는 변성 반응 이후 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 마크로모노머를 변성된 활성 제1사슬과 반응시키는 단계를 포함하는 제조방법을 통해서 제조되어 조건 a) 및 b)를 동시에 충족하는 특성을 가질 수 있는 것임을 확인할 수 있다.
- [354]
- [355] **실험예 2**
- [356] 상기 실시예, 비교예에서 제조된 각 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장특성, 점탄성 특성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.
- [357] 1) 고무 시편의 제조
- [358] 실시예, 비교예 및 참조예의 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.

[359] [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

[360] 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.

[361]

[362] 2) 인장특성

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

[364]

[365] 3) 점탄성 특성

[366] 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 결과값에서 저온 0°C $\tan \delta$ 값이 높은 것일 수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C $\tan \delta$ 값이 낮은 것일 수록

히스테리시스 손실이 적고, 회전저항성(연비성)이 우수함을 나타내는 것이나, 표 3에서 결과값은 비교예 1의 결과값을 기준으로 Index(%)로 나타낸 것이므로 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[367]

[368] 4) 가공성 특성

[369] 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 3에서는 비교예 3의 결과값을 기준으로 Index(%)로 표기한 것인 바 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[370] 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.

[371] [373]

구분		실시예							비교예								
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
인장특성	300% 모듈리스(kgf/cm ²)	162	160	161	161	162	160	163	148	147	147	150	149	160	162	158	149
	점탄성 특성	101	100	102	97	101	99	98	100	102	98	97	96	94	95	96	97
		121	120	118	119	118	122	121	100	102	101	101	99	118	120	115	100
가공성 특성(Index)		101	101	103	99	98	100	102	90	101	100	95	98	75	70	67	99

- [372] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 7은 비교예 1 내지 9 대비 우수한 가공성 특성을 나타내면서 동시에 인장특성 및 점탄성 특성도 우수한 것을 확인하였으며, 특히, 실시예 1 내지 7은 비교예 6 내지 9 대비 동등 이상의 인장특성을 나타내면서 향상된 점탄성 특성 및 현저히 개선된 가공성 특성을 나타내었다. 여기에서, 비교예 1 내지 비교예 9는 본 발명에서 제시하는 조건 a) 및 b)를 동시에 충족하지 못한 중합체이다.
- [373] 상기 표 1 및 표 3을 통해서, 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체는 변성반응 이후 마크로모노머와 반응시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조됨으로써 조건 a) 및 b)를 동시에 충족할 수 있고, 이에 비교예 1 내지 9, 특히 비교예 6 내지 8에서는 발현되지 않는 현저한 효과를 나타낼 수 있음을 확인할 수 있으며, 이러한 효과 차이를 통해 본 발명 변성 공액디엔계 중합체는 비교예 6 내지 8과는 다른 구조의 공중합체, 예컨대 마크로모노머로부터 유래되는 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제2사슬이 변성된 중합체 제1사슬에 변성제 유래 관능기에 의해 커플링되어 그래프트 공중합체와 같은 구조로 결합하고 있음을 예측할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] Si 원자 및 N 원자를 포함하고, 하기 a) 및 b)의 조건을 만족하는 변성 공액디엔계 중합체:
 a) NSX 분석에 따른 중합체 내 N 원자의 함량이 중량 기준으로 150 ppm 이상; 및
 b) 하기 수학적 식 1에 의한 무니점도 변화율(MV_R)이 20% 이하:
 [수학적 식 1]

$$MV_R = [(MV_f - MV_i) / MV_i] \times 100$$
 상기 수학적 식 1에서, MV_R은 무니점도 변화율이고, MV_f는 상기 중합체를 25°C에서 30일 동안 방치한 후의 100°C 무니점도이고, MV_i는 상기 중합체의 초기 100°C 무니점도이다.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 변성 공액디엔계 중합체는 d) N 원자 및 Si 원자의 몰비율(N/Si)이 0.75 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 변성 공액디엔계 중합체는 N 원자의 함량이 중량 기준으로 170 ppm 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수학적 식 1에 의한 무니점도 변화율(MV_R)이 15% 이하인 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 ICP 분석에 따른 중합체 내 Si 원자의 함량이 중량 기준으로 50 ppm 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제1사슬; N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 제2사슬; 및 알콕시실란계 화합물 유래 단위;를 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
 상기 알콕시실란계 화합물은 아민 함유 알콕시실란계 화합물 또는 아민 비함유 알콕시실란계 화합물인 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 8] 청구항 6에 있어서,
 상기 제1사슬은 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 더 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 9] 청구항 6에 있어서,
 상기 제2사슬은 공액디엔계 단량체 유래 단위를 더 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,

수평균 분자량(M_n)이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol이고, 중량평균 분자량(M_w)이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol이고, 피크평균 분자량(M_p)이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol인 변성 공액디엔계 중합체.

- [청구항 11] 탄소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 제1사슬을 제조하는 단계(S1);
상기 활성 제1사슬과 알콕시실란계 화합물을 반응시켜 변성된 활성 제1사슬을 제조하는 단계(S2); 및
상기 변성된 활성 제1사슬과 N-관능기 함유 단량체 유래 반복단위를 포함하는 마크로모노머를 반응시키는 단계(S3)를 포함하는 청구항 1의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
상기 마크로모노머는 공액디엔계 단량체 유래 단위를 더 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법,
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서,
상기 마크로모노머는 탄화수소 용매 중에서 유기리튬 화합물의 존재 하에 N-관능기 함유 단량체 또는 N-관능기 함유 단량체와 공액디엔계 단량체를 저중합 반응시켜 제조하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 11에 있어서,
상기 알콕시실란계 화합물은 중합 개시제 1몰 대비 0.1몰 내지 10몰로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 15] 청구항 11에 있어서,
상기 마크로모노머는 중합 개시제 1몰 대비 0.1 내지 4.0 몰로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 16] 청구항 1에 기재된 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는 고무 조성물.
- [청구항 17] 청구항 16에 있어서,
상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 200 중량부의 충전제를 포함하는 것인 고무 조성물.