

명세서

발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2020. 08. 05.자 한국 특허 출원 제10-2020-0098095호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 기재된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 회전 저항성, 가공성 및 내마모성이 개선된 변성 공액디엔계 중합체 및 이를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.
- [5]

배경기술

- [6] 최근 자동차에 대한 자연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 주행저항이 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] 이에, 용액중합 SBR로 스티렌 및 비닐 함량에 구배를 갖는 두개의 블록 공중합체 단위를 포함하는 블록 공중합체 SBR을 이용하여 주행저항성, 젖은 노면 저항성 및 내마모성을 균형 있게 개선시키는 것이 시도되었으나, 개선이 미미한 수준에 불과하거나 개선 효과가 없었다.
- [12] [선행기술문헌]
- [13] (특허문헌 1) JP특개평8-193147 (1996. 07. 30.)
- [14] (특허문헌 2) US 4,397,994 A (1983. 08. 09.)
- [15]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 각각 변성 개시제 유래 단위를 포함하고, 활성 중합체 반응활성을 갖는 작용기 개수가 상이한 이중의 변성제 유래 단위를 포함하는 제1 중합체 사슬 및 제2 중합체 사슬을 포함하여, 고분자량을 가지면서 분자량 분포 및 분지도가 조절되어 고무 조성물의 적용시 내마모성 및 가공성을 개선시킬 수 있는 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [17] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는, 가공성 및 내마모성이 우수한 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[18]

과제 해결 수단

- [19] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 각각 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 질소 함유 변성 개시제 유래 단위를 포함하는 제1 중합체 사슬 및 제2 중합체 사슬을 포함하고, 상기 제1 중합체 사슬은 적어도 일 말단에 아미노알콕시실란계 변성제 유래 단위를 포함하고, 상기 제2 중합체 사슬은 적어도 일 말단에 아미노에폭시계 변성제 유래 단위를 포함하며, 상기 아미노알콕시실란계 변성제는 분자 내 6개 이상의 알콕시기를 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [20] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[21]

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는, 각각 충전제 친화성 작용기를 포함하면서 활성 중합체와의 반응활성을 갖는 작용기 개수가 상이한 이종의 변성제를 이용하여 제조되어 서로 분지도가 상이한 제1 중합체 사슬과 제2 중합체 사슬을 포함함으로써 고분자량을 가지면서도 분자량 분포 및 분지도가 조절되어 기계적 특성, 가공성 및 회전 저항성이 균형 있게 우수한 효과가 있다.
- [23] 또한, 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함함으로써 내마모성 및 가공성이 모두 우수할 수 있다.

[24]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [26] 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.

[27]

정의

- [29] 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.
- [30] 본 명세서에서 용어 '1,2-비닐 결합 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.
- [31] 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.
- [32] 본 명세서에서 용어 '알케닐기(alkenyl group)'는 이중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 1가의 지방족 불포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [33] 본 명세서에서 용어 '알카이닐기(alkynyl group)'는 삼중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 1가의 지방족 불포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [34] 본 명세서에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [35] 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)를 모두 포함하는 의미일 수 있다.

- [36] 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.
- [37] 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.

[38]

[39] 측정방법 및 조건

- [40] 본 명세서에서 '유리전이온도(Tg)'는 변성 공액디엔계 중합체를 시료로 하고, ISO 22768:2006에 준하여, 시차 주사 열량계(TA社 제조의 상품명 「DSCQ100」)를 사용하고, 질소 50mL/분의 유통하에, -80°C에서부터 10°C/분으로 승온시키면서 70-6DSC 곡선을 기록하여, DSC 미분 곡선의 피크 톱(Inflexion point)을 유리 전이 온도로 하여 측정한 것이다.

- [41] 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.

- [42] 또한, 커플링 수(Coupling Number, C.N.)는 최초 변성제를 투입하여 제1 변성반응을 수행하기 전에 일부 중합물을 채취하여 중합체의 피크 분자량(Mp₁)을 얻고, 이후 최종 변성되어 제조된 변성 공액디엔계 중합체의 피크 분자량(Mp₂)를 얻어, 하기 수학적 식 1로 계산하였다.

[43] [수학적 식 1]

[44] 커플링 수(C.N.)=Mp₂/Mp₁

- [45] 본 명세서에서 '1,2-비닐 결합 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 측정된 것이다.

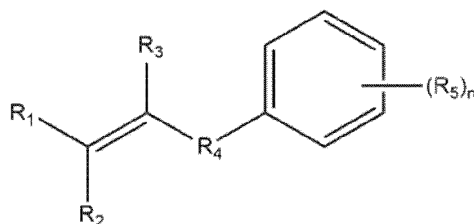
- [46] 본 명세서에서 '무니점도(MV)' 및 '무니 응력 완화율(-S/R)'은 상기 무니점도(MV, (ML1+4, @100°C MU)는 MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여 측정하며, 이때 사용된 시료는 실온(23±3°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정한다. 무니 점도 측정 후, 토크가 풀리면서 나타나는 무니 점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절댓값을 무니 응력 완화율로 한다.
- [47] 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.
- [48] 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,
- [49] 1) step 1: initial temp 0°C, (temp/hr) 180 °C/hr, temp(holdtime) 180°C (1hr)
- [50] 2) step 2: initial temp 180°C, rate (temp/hr) 85 °C/hr, temp(holdtime) 370°C (2hr)
- [51] 3) step 3: initial temp 370°C, rate (temp/hr) 47 °C/hr, temp(holdtime) 510°C (3hr)
- [52] 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.

- [53]
- [54] 본 발명은, 각각 충전제 친화성 작용기를 포함하면서 활성 중합체와의 반응활성을 갖는 작용기 개수가 상이한 이종의 변성제를 이용하여 제조되어 서로 분지도가 상이한 제1 중합체 사슬과 제2 중합체 사슬을 포함함으로써 기계적 물성 및 가공성이 균형 있게 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [55] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 각각 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 질소 함유 변성 개시제 유래 단위를 포함하는 제1 중합체 사슬 및 제2 중합체 사슬을 포함하고, 상기 제1 중합체 사슬은 적어도 일 말단에 아미노알콕시실란계 변성제 유래 단위를 포함하고, 상기 제2 중합체 사슬은 적어도 일 말단에 아미노에폭시계 변성제 유래 단위를 포함하며, 상기 아미노알콕시실란계 변성제는 분자 내 6개 이상의 알콕시기를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [56]
- [57] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 활성 중합체와 반응활성을 갖는 작용기 개수가 상이한 이종의 변성제를 이용하여 순차적으로 변성반응시키는 후술하는 제조방법으로 제조됨으로써 상대적으로 상기 작용기 개수가 많은 변성제로부터 변성되어 제조된 분지도가 높은 제1 중합체 사슬과 상대적으로 상기 작용기 개수가 적은 변성제로부터 변성되어 제조된 분지도가 낮은 제2 중합체 사슬을 동시에 포함할 수 있고, 이러한 상기 제1 중합체 사슬과 제2 중합체 사슬을 포함함으로써 기계적 물성이 우수하면서 가공성이 우수할 수 있다.
- [58] 구체적으로, 상기 제1 중합체 사슬 및 제2 중합체 사슬은 각각 질소 함유 변성 개시제 유래 단위 및 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하고, 상기 제1 중합체 사슬은 적어도 일 말단에 아미노알콕시실란계 변성제 유래 단위를, 상기 제2 중합체 사슬은 적어도 일 말단에 아미노에폭시계 변성제 유래 단위를 포함하는 것일 수 있다.
- [59] 여기에서, 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위는 공액디엔계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 상기 변성제 유래 단위는 공액디엔계 단량체가 중합하여 제조되는 활성 중합체와 변성제 간의 반응 또는 커플링을 통해 상기 활성 중합체의 적어도 일측 말단에 존재하는 변성제로부터 유래된 작용기를 의미할 수 있다.
- [60] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공액디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌, 2-페닐-1,3-부타디엔 및 2-할로-1,3-부타디엔(할로는 할로젠 원자를 의미한다.)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [61] 또한, 상기 제1 중합체 사슬 및 제2 중합체 사슬은 각각 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 더 포함할 수 있고, 이 경우 방향족 비닐 단량체 유래 반복단위를 30 중량% 이하, 또는 10 중량% 내지 25 중량%로 포함할 수 있고, 이

- 범위 내에서 구름 저항 및 젖은 노면 저항성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다.
- [62] 상기 방향족 비닐 단량체는 일레로 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [63] 또 다른 예로, 상기 제1 중합체 사슬 및 제2 중합체 사슬은 각각 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위와 함께 탄소수 1 내지 10의 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 더 포함할 수 있다. 상기 디엔계 단량체 유래 반복단위는 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체로부터 유래된 반복 단위일 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체는 일레로 1,2-부타디엔일 수 있다.
- [64] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 제1 중합체 사슬 및 제2 중합체 사슬 포함하는 것으로, 상대적으로 분지도가 높은 제1 중합체 사슬과 분지도가 낮은 제2 중합체 사슬을 포함하여 전체적인 분지도가 적절하게 조절됨으로써 기계적 물성과 가공성이 최적으로 개선되는 효과가 있다.
- [65] 구체적으로, 상기 제1 중합체 사슬은 질소 함유 변성 개시제 유래 단위; 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 아미노알콕시실란계 변성제 유래 단위를 포함하고, 필요에 따라 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 더 포함하는 것으로, 후술하는 제조방법에서와 같이 공액디엔계 단량체를 중합하여 제조된 활성 중합체에 중합체 변성 작용기인 알콕시기를 분자 내 6개 이상 포함하는 상기 아미노알콕시실란계 변성제와 일정 시간 반응시켜 제조되어 분지도가 높을 수 있다.
- [66] 또한, 상기 제2 중합체 사슬은 질소 함유 변성 개시제 유래 단위; 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 아미노에폭시계 변성제 유래 단위를 포함하고, 필요에 따라 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 더 포함하는 것으로, 후술하는 제조방법에서와 같이 아미노알콕시실란계 변성제와의 변성반응 이후 미변성된 활성 중합체와 변성 작용기인 에폭시기 또는 에폭시기와 알콕시기가 분자 내 4개 이하인 아미노에폭시계 변성제를 반응시켜 제조되어 상대적으로 분지도가 낮고 선형도가 높을 수 있다.
- [67] 한편, 상기 질소 함유 변성 개시제는 질소 함유 화합물과 유기금속 화합물을 반응시켜 제조된 것일 수 있고, 구체적으로 분자 내 치환기로 치환 또는 비치환된 아미노기, 아미드기, 이미노기, 이미다졸기, 피리미딜기 또는 환형 아미노기를 포함하는 스티렌계 화합물일 수 있으며, 여기에서 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, 탄소수 1 내지 10의 알콕시실릴기일 수 있다.
- [68] 예시적으로, 상기 질소 함유 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[69] [화학식 1]

[70]



[71] 상기 화학식 1에서,

[72] R₁ 내지 R₃는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 탄소수 2 내지 30의 알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이며,

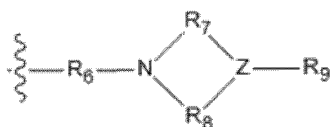
[73] R₄는 단일결합; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기; 또는 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 아릴렌기이고, 여기에서 상기 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 5 내지 20의 아릴기이고,

[74] R₅는 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 탄소수 2 내지 30의 알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기; 또는 하기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 작용기이며,

[75] n은 1 내지 5의 정수이고, R₅ 중 적어도 하나는 하기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 작용기이며, n이 2 내지 5의 정수인 경우 복수 개의 R₅는 서로 동일하거나 상이할 수 있고,

[76] [화학식 1a]

[77]



[78] 상기 화학식 1a에서,

[79] R₆은 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기; 또는 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 아릴렌기이고, 여기에서 상기 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 5 내지 20의 아릴기이고,

[80] R₇ 및 R₈은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의

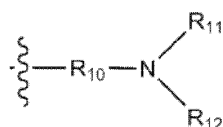
시클로알킬기, 또는 탄소수 5 내지 20의 아릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이며,

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

[82] Z는 N, O 또는 S 원자이며, Z가 O 또는 S인 경우 R_9 는 존재하지 않으며,

[83] [화학식 1b]

[84]



[85] 상기 화학식 1b에서,

[86] R_{10} 은 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기; 또는 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 아릴렌기이고, 여기에서 상기 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 5 내지 20의 아릴기이고,

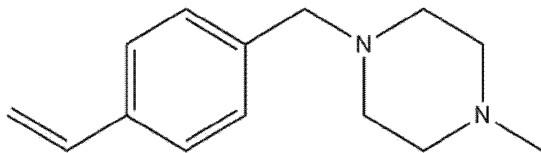
[87] R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기; 탄소수 2 내지 30의 알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 알카이닐기; 탄소수 1 내지 30의 헤테로알킬기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알케닐기; 탄소수 2 내지 30의 헤테로알카이닐기; 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기; 탄소수 6 내지 30의 아릴기; 탄소수 3 내지 30의 헤테로고리기이다.

[88] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 화학식 1에서 R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 2 내지 10의 알케닐기; 또는 탄소수 2 내지 10의 알카이닐기이고, R_4 는 단일결합; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_5 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 2 내지 10의 알케닐기; 탄소수 2 내지 10의 알카이닐기; 또는 하기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 작용기이며, 상기 화학식 1a에서, R_6 은 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_7 및 R_8 은 서로 독립적으로 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_9 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 5 내지 20의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기이고, 상기 화학식 1b에서, R_{10} 은 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{11} 및 R_{12} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기; 탄소수 5 내지 20의 아릴기; 또는 탄소수 3 내지 20의 헤테로고리기일 수 있다.

[89] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[90] [화학식 1-1]

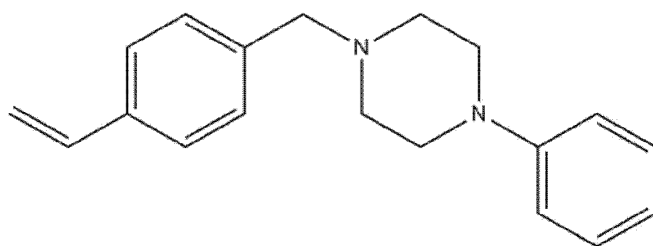
[91]



[92]

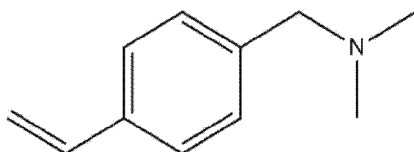
[93] [화학식 1-2]

[94]



[95] [화학식 1-3]

[96]



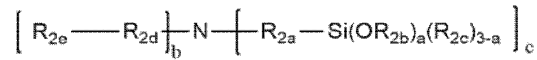
[97] 또한, 상기 유기금속 화합물은 유기알칼리 금속 화합물일 수 있고, 예컨대 유기리튬 화합물, 유기나트륨 화합물, 유기칼륨 화합물, 유기루비듐 화합물 및 유기세슘 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[98] 구체적으로, 상기 유기금속 화합물은 메틸리튬, 에틸리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸리튬, n-데실리튬, tert-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리튬, n-에이코리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 시클로헥실리튬, 3,5-디-n-헵틸시클로헥실리튬 및 4-시클로펜틸리튬 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[99] 또한, 상기 아미노알콕시실란계 변성제는 분자 내 알콕시기를 6개 이상 포함하는 화합물일 수 있고, 구체적으로는 상기 아미노알콕시실란계 변성제는 분자 내 알콕시기를 6개 이상 12개 이하, 보다 구체적으로는 6개 이상 9개 이하로 포함하는 화합물일 수 있으며, 예시적으로 하기 화학식 2 내지 화학식 4로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[100] [화학식 2]

[101]



[102] 상기 화학식 2에서,

[103] R_{2a} 및 R_{2d} 는 서로 독립적으로 단일 결합, 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,

[104] R_{2b} 및 R_{2c} 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, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[105] R_{2e} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는 3치환의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로고리기 또는 $-N-[R_{2f}-Si(OR_{2g})_d(R_{2h})_{3-d}]_2$ 이고,

[106] 여기에서 R_{2f} 는 단일 결합, 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,

[107] R_{2g} 및 R_{2h} 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, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이고,

[108] d 는 1 내지 3의 정수이며,

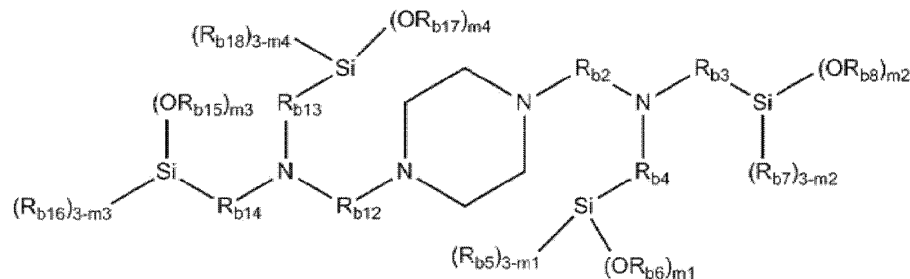
[109] a 는 1 내지 3의 정수이고, b 는 0 또는 1이고, c 는 2 또는 3이되,

[110] b 가 0인 경우 및 b 가 1일 때 R_{2e} 가 $-N-[R_{2f}-Si(OR_{2g})_d(R_{2h})_{3-d}]_2$ 가 아닌 경우 $a+c$ 는 5 또는 6이고,

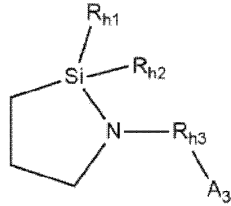
[111] b 가 1일 때 R_{2e} 가 $-N-[R_{2f}-Si(OR_{2g})_d(R_{2h})_{3-d}]_2$ 인 경우 $a+c$ 는 4 또는 5이며,

[112] [화학식 3]

[113]



- [114] 상기 화학식 3에서,
 [115] R_{b2} 내지 R_{b4} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
 [116] R_{b5} 내지 R_{b8} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,
 [117] R_{b12} 내지 R_{b14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
 [118] R_{b15} 내지 R_{b18} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,
 [119] m_1, m_2, m_3 및 m_4 는 서로 독립적으로 1 내지 3의 정수이며,
 [120] [화학식 4]
 [121]



- [122] 상기 화학식 4에서,
 [123] R_{h1} 및 R_{h2} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이고,
 [124] R_{h3} 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, A_3 는 $-N[Si(R_{h4}R_{h5}R_{h6})]_2$ 이며, 여기에서 R_{h4} 내지 R_{h6} 은 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.
 [125] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{2a} 및 R_{2d} 는 서로 독립적으로 단일 결합 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{2b} 및 R_{2c} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고, R_{2e} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 치환된 1치환, 2치환 또는 3치환의 알킬실릴기, 탄소수 2 내지 10의 헤테로고리기 또는 $-N-[R_{2f}-Si(OR_{2g})_d(R_{2h})_{3-d}]_2$ 이고, R_{2f} 는 단일 결합, 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{2g} 및 R_{2h} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기일 수 있다.
 [126] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은
 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-(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(3-(트리메톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-아민(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxahehexadecan-16-amine), 및 N^1, N^1, N^3, N^3 -테트라키스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-아민(N^1, N^1, N^3, N^3 -tetrakis(3-(trimethoxysilyl)propyl)propane-1,3-diamine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

[127] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은

3,3'-(피페라진-1,4-디일)비스(N,N-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3,3'-piperazine-1,4-diyl)bis(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)일 수 있다.

[128] 또한, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은

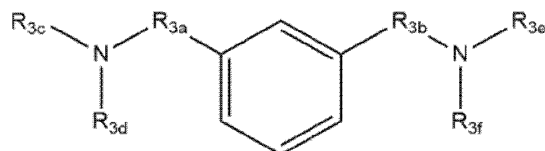
3-(2,2-디메톡시-1,2-아자실롤리딘-1-일)-N,N-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3-(2,2-dimethoxy-1,2-azasilolidin-1-yl)-N,N-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)일 수 있다.

[129]

[130] 또한, 상기 아미노에폭시계 변성제는 분자 내 중합체 변성 작용기를 4개 이하로 포함하는 화합물로, 여기에서 중합체 변성 작용기는 에폭시기 또는 에폭시기 및 알콕시기일 수 있다. 구체적으로, 상기 아미노에폭시계 변성제는 분자내 중합체 변성 작용기를 1개 이상 4개 이하로 포함하는 화합물일 수 있으며, 예시적으로는 하기 화학식 5 내지 화학식 7로 표시되는 화합물 중에서 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[131] [화학식 5]

[132]



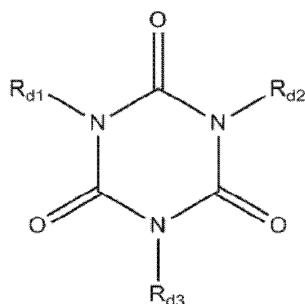
[133] 상기 화학식 5에서,

[134] R_{3a} 및 R_{3b} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[135] R_{3c} 내지 R_{3f} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 $-R_{3g}R_{3h}$ 이며, R_{3c} 내지 R_{3f} 중 적어도 하나는 $-R_{3g}R_{3h}$ 이고, 여기에서 R_{3g} 는 단일결합 또는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{3h} 는 탄소수 1 내지 10의 알콕시실릴기 또는 에폭시기이며,

[136] [화학식 6]

[137]

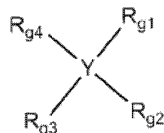


[138] 상기 화학식 6에서,

[139] R_{d1} 내지 R_{d3} 는 서로 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 $-R_{d4}R_{d5}$ 이 되, R_{d1} 내지 R_{d3} 중 적어도 하나는 $-R_{d4}R_{d5}$ 이고, 여기에서 R_{d4} 는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{d5} 는 에폭시기이며,

[140] [화학식 7]

[141]



[142] 상기 화학식 7에서,

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

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

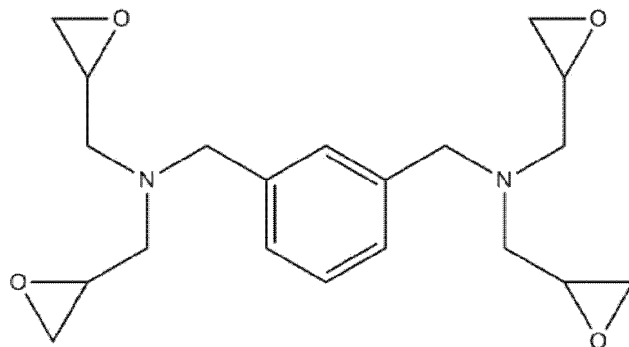
[145]

[146] 구체적으로, 상기 화학식 5에서, R_{3a} 및 R_{3b} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{3c} 내지 R_{3f} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 $-R_{3g}R_{3h}$ 이 되, R_{3c} 내지 R_{3f} 중 적어도 하나는 $-R_{3g}R_{3h}$ 이고, 여기에서 R_{3g} 는 단일결합 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{3h} 는 에폭시기일 수 있다.

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

[148] [화학식 5-1]

[149]

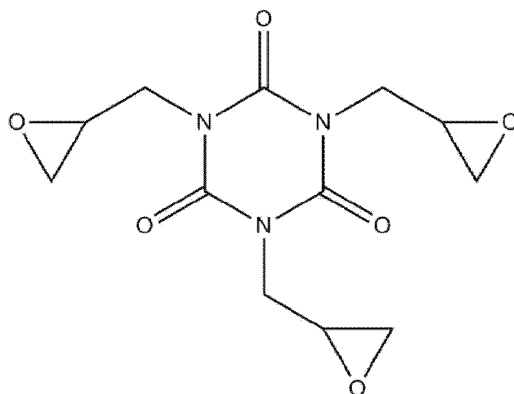


[150] 상기 화학식 6에서 R_{d1} 내지 R_{d3} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 $-R_{d4}R_{d5}$ 이 되, R_{d1} 내지 R_{d3} 중 적어도 하나는 $-R_{d4}R_{d5}$ 이고, 여기에서 R_{d4} 는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며, R_{d5} 는 에폭시기이고, 상기 헤테로원자는 O(산소 원자)일 수 있다.

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

[152] [화학식 6-1]

[153]

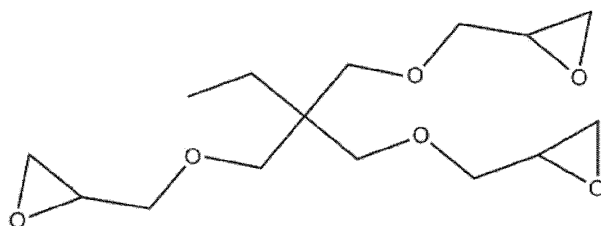


[154] 또한, 상기 화학식 7에서 R_{g1} 내지 R_{g4} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 알콕시기 또는 $-R_{g5}R_{g6}$ 이 되, R_{g1} 내지 R_{g4} 중 적어도 하나는 $-R_{g5}R_{g6}$ 이고, 여기에서 R_{g5} 는 헤테로원자를 포함하거나 포함하지 않는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R_{g6} 은 에폭시기이며, 여기에서 상기 헤테로원자는 O일 수 있다.

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

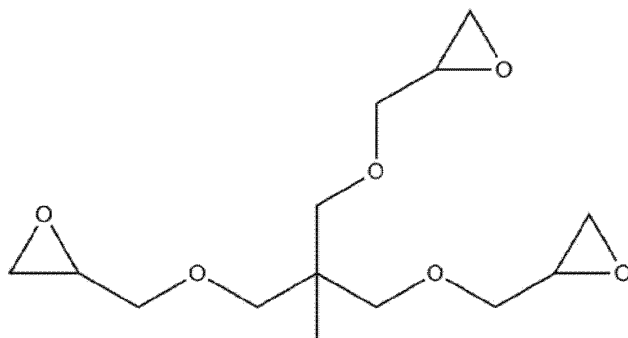
[156] [화학식 7-1]

[157]



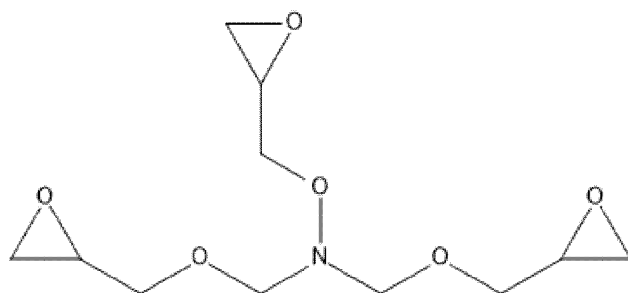
[158] [화학식 7-2]

[159]



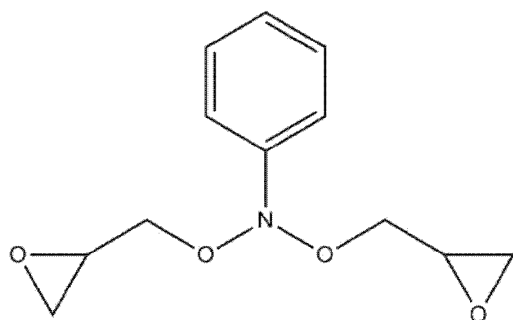
[160] [화학식 7-3]

[161]



[162] [화학식 7-4]

[163]



[164]

[165] 또한, 상기 변성 공액디엔계 공중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의하여 측정된 중량평균 분자량(M_w)이 1,000,000

g/mol 내지 3,000,000 g/mol일 수 있으며, 구체적으로는 1,200,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 주형 저항성 및 내마모성이 우수한 효과가 있다.

- [166] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(PDI; MWD; M_w/M_n)가 1.0 이상 2.0 이하, 구체적으로는 1.5 이상 2.0 이하일 수 있고, 이 범위 내에서 인장특성 및 점탄성 특성이 우수하고, 각 물성 간의 밸런스가 뛰어난 효과가 있다.
- [167] 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(M_n)이 500,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol, 또는 600,000 g/mol 내지 1,300,000 g/mol일 수 있다.
- [168] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal) 형태를 가질 수 있으며, 상기 유니모달의 곡선 형태는 연속식 중합의 방법적인 측면과, 변성제 또는 커플링제에 의해 수행되는 변성 반응의 측면에 의하여 결정될 수 있다.
- [169] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 유리전이온도가 -40°C 이하인 것을 충족하며, 구체적으로는 -70°C 이상 -40°C 이하 또는 -60°C 이상 -40°C 이하인 것일 수 있다. 상기 유리전이온도는 상기 공단량체인 방향족 비닐계 단량체의 함량에 의존적으로 변화될 수 있지만, 이 공단량체의 함량 하나에 의해서만 결정되는 것은 아니며, 중합방법 및 조건에 따라서 유동적일 수 있다. 즉, 상기 범위를 충족하도록 제조된 변성 공액디엔계 중합체는 배합시 실리카 또는 카본블랙과 같은 충전제와의 친화력이 우수하여 내마모성이 향상될 수 있으며, 상기 범위 내에서 이를 포함하는 고무 조성물의 회전저항성 및 내마모성이 균형 있게 우수할 수 있다.
- [170] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 Si 함량 및 N 함량이 각각 중합체 전체 중량을 기준으로 70 ppm 이상인 것을 충족하며, 구체적으로는 70 ppm 내지 10,000 ppm, 또는 100 ppm 내지 5,000 ppm일 수 있고, 이 범위 내에서 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장 특성 및 점탄성 특성 등의 기계적 물성이 뛰어난 효과가 있다. 상기 Si 함량 및 N 함량은 각각 상기 변성 공액디엔계 중합체 내에 존재하는 Si 원자 및 N 원자의 함량을 의미할 수 있다. 한편, 상기 Si 원자는 변성제 유래 작용기로부터 유래된 것일 수 있고, N 원자는 변성 개시제 및 변성제 유래 작용기로부터 유래된 것일 수 있다.
- [171] 여기에서, 상기 Si 함량 및 N 함량은 변성반응에 있어서 변성제에 의하여 커플링이 어느 정도 일어나는지에 따라 영향을 받을 수 있으며, 제조 시 투입하는 변성제량, 극성 첨가제량, 반응 시간, 변성제와 활성 중합체의 혼합 시간 및 혼합 정도 등에 따라 제어될 수 있다.
- [172]
- [173] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 커플링수가 2.5 초과 5.0 미만인 것을 충족하며, 구체적으로는 2.8 이상 5.0 미만 또는 3.0 이상 4.5 이하인 것일 수 있고,

이 범위 내에서 Si 함량 및 N 함량, 그리고 중량평균 분자량을 전술한 바와 같이 용이하게 조절할 수 있다.

- [174] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 ASTM D1646 조건에서 측정된 무니 점도(Mooney viscosity)가 90 이상인 것을 충족하며, 구체적으로는 95 이상 125 이하인 것일 수 있다. 이 범위 내에서 가공성이 상당히 우수할 수 있다.
- [175] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100°C에서 측정되는 무니 응력 완화율(-S/R)이 0.40이하를 충족한다. 상기 무니 응력 완화율은 해당 변성 공액디엔계 중합체의 분지도와 분자량의 지표가 될 수 있으며, 구체적으로는 상기 무니 응력 완화율은 0.35이하인 것일 수 있다. 또한, 무니 응력 완화율은 낮을수록 분지도가 높고 분자량이 큰 것을 의미할 수 있으며, 이에 하한이 특별히 한정되지 않지만, 0.1 이상인 것일 수 있다.
- [176] 상기 100°C에 있어서 측정되는 무니 응력 완화율은, 전술한 것과 같이 그 변성 공액디엔계 중합체의 분지도와 분자량의 지표가 될 수 있으며, 상기 무니 응력 완화율이 감소함에 따라서, 변성 공액디엔계 중합체의 분지도와 및 분자량이 증가하는 경향이 있다. 다만, 일반적으로는 상기 무니 응력 완화율은 전술한 무니 점도와 연관된 것일 수 있는데, 중합체의 분지도에 따라서는 동등한 수준의 무니 점도를 갖더라도 무니 응력 완화율은 전혀 다를 수 있으며, 예컨대 변성 공액디엔계 중합체가 분지가 많을수록 무니 응력 완화율이 작아지기 때문에 동등 무니 점도라도 분지 차이에 의하여 무니 응력 완화율은 같지 않을 수 있다.
- [177] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 전술한 무니점도에서 전술한 무니 응력 완화율을 만족함으로써 가공성이 우수하면서도 분지도가 조절되어 인장강도와 같은 기계적 물성이 보다 우수할 수 있다.
- [178] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 중합체 총 중량 대비 1,2-비닐 결합 함량이 30 중량%를 충족할 수 있고, 상기 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 공액디엔계 공중합체에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 중량%를 의미할 수 있으며, 중합시 중합 반응이 종료되는 시점과 중합 반응이 종료되는 시점의 반응 환경 등에 의하여 영향을 받을 수 있다.
- [179] 구체적으로, 상기 1,2-비닐 결합 함량은 5 내지 30 중량%일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 25 중량%일 수 있으며, 이 1,2-비닐 결합 함량에 따라 내마모성과 회전저항성에 영향을 줄 수 있으며, 1,2-비닐 결합 함량이 30 중량%를 초과하는 경우에는 이와 함께 유리전이온도가 영향을 받을 수 있으며, 이에 회전저항성과 젖은 노면 저항성이 열악해질 우려가 있으므로, 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 때 1,2-비닐 결합 함량이 상기 범위를 만족할 수 있도록 반응 조건에 유의할 필요가 있다.
- [180]
- [181] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [182] 상기 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 질소 함유 변성 개시제의 존재 하에,

공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 상기 활성 중합체와 아미노알콕시실란계 변성제를 반응시키는 제1 변성반응 단계(S2); 및 제1 변성반응 이후 아미노에폭시계 변성제와 반응시키는 제2 변성반응 단계(S3)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [183] 이하에서, 제조된 변성 공액디엔계 중합체와, 반응에 사용되는 아민 함유 변성 개시제, 단량체, 아미노알콕시실란계 변성제 및 아미노에폭시계 변성제에 관한 특징은 전술한 것과 중복되므로, 그 기재를 생략한다.
- [184]
- [185] 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.
- [186] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 질소 함유 변성 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.
- [187] 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 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 의미할 수 있고, 상기 승온 중합은 상기 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하여 온도를 증가시키는 중합방법을 의미할 수 있으며, 상기 등온 중합은 상기 개시제를 투입한 이후 열을 가하여 열을 증가시키거나 열을 뺏어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 의미할 수 있다.
- [188] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계의 중합은 상기 공액디엔계 단량체 이외에 탄소수 1 내지 10의 디엔계 화합물을 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.
- [189] 상기 (S1) 단계의 중합은 일례로 100°C 이하, 50°C 내지 100°C 또는 50°C 내지 80°C의 온도범위에서 실시될 수 있고, 이 범위 내에서 중합반응의 전환율을 높일 수 있고, 중합체의 분자량 분포를 조절하면서 중량평균 분자량을 충족하게 할 수 있어, 물성 개선이 뛰어난 효과가 있다.
- [190] 상기 (S1) 단계에 의해 제조된 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.
- [191] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계의 중합에 의해 제조되는 활성 중합체는 랜덤 공중합체일 수 있고, 이 경우 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복 단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.

- [192] 한편, 상기 (S1) 단계의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시될 수 있고, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.001g 내지 50g, 또는 0.002g 내지 0.1g의 비율로 첨가할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 극성첨가제는 유기 금속 화합물 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 첨가할 수 있다. 상기와 같은 범위로 극성 첨가제를 투여하는 경우에는, 전술한 범위의 유리전이온도, 무니 점도 및 1,2-비닐 결합 함량을 만족하게 할 수 있다.
- [193] 상기 극성 첨가제는 일례로 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 터셔리-부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리에틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 트리에틸아민 또는 테트라메틸에틸렌디아민일 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.
- [194]
- [195] 또한, 상기 (S2) 단계는 활성 중합체와 아미노알콕시실란계 변성제를 반응시켜 활성 중합체를 1차로 변성시켜 제1 중합체 사슬을 형성시키기 위한 제1 변성반응 단계로, 상기 활성 중합체와 아미노알콕시실란계 변성제를 반응시켜 수행할 수 있다.
- [196] 또한, 상기 제1 변성반응 단계는 상기 활성 중합체 총 중량의 10 중량% 내지 90 중량%가 변성되도록 수행하는 것일 수 있다.
- [197] 여기에서, 상기 활성 중합체의 변성정도는 활성 중합체에 대한 아미노알콕시실란계 변성제의 비율 및 1차 변성반응 시 온도 및 반응시간에 의해 조절될 수 있으며, 구체적으로는 상기 아미노알콕시실란계 변성제를 활성 중합체 총 100 g을 기준으로 0.05 mmol 내지 0.20 mmol, 또는 0.10 mmol 내지 0.15 mmol로 사용함으로써 1차 변성반응으로 활성 중합체의 10 중량% 내지 90 중량%가 변성될 수 있다.
- [198] 또한, 상기 (S3) 단계는 상기 제1 변성반응으로 변성되지 않은 미변성 활성 중합체를 아미노에폭시계 변성제와 반응시켜 제2 중합체 사슬을 형성시키기 위한 제2 변성반응 단계로, 상기 1차 변성된 활성 중합체와 아미노에폭시계 변성제를 반응시켜 수행할 수 있으며, 이때 아미노에폭시계 변성제는 상기 아미노알콕시계 변성제와 아미노에폭시계 변성제가 8:2 내지 5:5의 중량비를 갖도록 사용하는 것일 수 있다.
- [199]
- [200] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은, 작용기 개수가 상대적으로 많은

변성제로 제1 변성반응하고, 작용기 개수가 상대적으로 적은 변성제로 제2 변성반응하는 단계를 포함함으로써 분지도가 높은 제1 중합체 사슬과 상대적으로 분지도가 낮은 제2 중합체 사슬을 동시에 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있고, 상기 중합체는 제1 중합체 사슬과 제2 중합체 사슬을 포함함으로써 기계적 물성이 우수하면서 가공성이 우수한 효과가 있다.

[201]

[202] 본 발명에 따르면 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물이 제공된다.

[203] 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.

[204] 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.

[205] 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), 폴리실리카이드 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.

[206] 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.

[207] 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-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토폰에틸트리메톡시실란,
 2-머캅토폰에틸트리메톡시실란,
 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-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸테트라술퍼드일 수 있다.

[208] 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.

[209] 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.

[210] 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.

- [211] 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.
- [212] 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.
- [213] 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.
- [214] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 벤버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 취득될 수 있고, 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 취득될 수 있다.
- [215] 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.
- [216]
- [217] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.
- [218] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.
- [219] 실시예
- [220] 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.
- [221] 실시예 1
- [222] 3기의 반응기가 직렬로 연결된 연속 반응기 중 제1 반응기에, n-헥산에 스티렌이 60 중량%로 용해된 스티렌 용액을 2.58 kg/h, n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 12.68 kg/h, n-헥산 46.94 kg/h, n-헥산에

1,2-부타디엔이 2.0 중량%로 용해된 1,2-부타디엔 용액을 40 g/h, 극성첨가제로 n-헥산에 2,2-(디-2(테트라하이드로퓨릴)프로판이 10 중량%로 용해된 용액을 50.0 g/h, n-헥산에 변성 개시제로

1-메틸-4-(4-비닐벤질)피페라진(1-methyl-4-(4-vinylbenzyl)piperazine)가 10 중량%로 용해된 개시제 용액을 50.0 g/h의 속도로 주입하였다. 이 때, 제1 반응기의 온도는 60°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 45%가 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[223] 이어서, 제2 반응기에 n-헥산에 1,3-부타디엔이 60 중량%로 용해된 1,3-부타디엔 용액을 1.41 g/h의 속도로 주입하고, 제2기 반응기의 온도는 70°C가 되도록 유지하고 중합을 계속 진행하여 중합 전환율이 95% 이상이 되었을 때, 이송 배관을 통해, 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하였다.

[224] 상기 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물 이송할 때, 이송부에 제1 변성제로 n-헥산에 N¹,N¹,N³, N³-테트라키스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-아민(N¹,N¹,N³,N³-tetrakis(3-(trimethoxysilyl)propyl)propane-1,3-diamine)이 10 중량%로 용해된 제1 변성제 용액을 135.0 g/h의 속도로 투입하여 반응시키고, 이후 제3 반응기에 n-헥산 용액에 제2 변성제로 1,3,5-트리스(옥시란-2-일메틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온(1,3,5-tris(oxiran-2-ylmethyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione)가 5 중량%로 용해된 제2 변성제 용액을 56.1 g/h로 투입하였다. 제3 반응기의 온도는 75°C가 되도록 유지하였다.

[225] 이 후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 167 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[226]

[227] 실시예 2

[228] 실시예 1에 있어서, 변성 개시제로 1-메틸-4-(4-비닐벤질)피페라진 대신에 n-헥산에 1-페닐-4-(4-비닐벤질)피페라진(1-phenyl-4-(4-vinylbenzyl)piperazine)가 10 중량%로 용해된 개시제 용액을 60 g/h의 속도로 주입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[229]

[230] 실시예 3

[231] 실시예 1에 있어서, 제1 변성제로 N¹,N¹,N³, N³-테트라키스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-아민 대신에 n-헥산에 3-(2,2-디메톡시-1,2-아자실롤리딘-1-일)-N,N-비스(3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민(3-(2,2-dimethoxy-1,2-azasilolidin-1-yl)-N,N-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)이 10 중량%로 용해된 제1 변성제 용액을 99.8 g/h의 속도로 투입하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[232]

[233] 실시예 4

[234] 실시예 1에 있어서, 제1 변성제로 N¹,N¹,N³, N³

-테트라키스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-아민 대신에 n-헥산에 3,3'-(피페라진-1,4-디일)비스(N,N-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3,3'-piperazine-1,4-diyl)bis(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)이 10 중량%로 용해된 제1 변성제 용액을 187.5 g/h의 속도로 투입하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[235]

[236] 실시예 5

[237] 실시예 1에 있어서, 제2 변성제로

1,3,5-트리스(옥시란-2-일메틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온 대신에 n-헥산에 N,N'-(1,3-페닐렌비스(메틸렌))비스(1-(옥시란-2-일)-N-(옥시란-2-일메틸)메탄아민(N,N'-(1,3-phenylenebis(methylene))bis(1-(oxiran-2-yl)-N-(oxiran-2-ylmethyl)met hanamine))이 5 중량%로 용해된 제2 변성제 용액을 67.5 g/h의 속도로 투입하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[238]

[239] 실시예 6

[240] 실시예 1에 있어서, 제2 변성제로

1,3,5-트리스(옥시란-2-일메틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온 대신에 n-헥산에 2-(옥시란-2-일)-N,N-비스((옥시란-2-일메톡시)메틸)에탄아민(2-(oxiran-2-yl)-N,N-bis((oxiran-2-ylmethoxy)methyl)ethanamine)이 5 중량%로 용해된 제2 변성제 용액을 54 g/h의 속도로 투입하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[241]

[242] 비교예 1

[243] 실시예 1에 있어서, 제2 변성제 용액을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[244]

[245] 비교예 2

[246] 실시예 1에 있어서, 제1 변성제 용액을 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[247]

[248] 비교예 3

[249] 실시예 1에 있어서, 제1 변성제 용액 및 제2 변성제 용액으로 각각 n-헥산에 N¹,N¹,N³, N³-테트라키스(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-아민이 10 중량%로

용해된 용액을 56.1 g/h의 속도 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[250]

[251] **비교예 4**

[252] 실시예 1에 있어서, 제1 변성제 용액 및 제2 변성제 용액으로 각각 n-헥산에 1,3,5-트리스(옥시란-2-일메틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온이 5 중량%로 용해된 용액을 67.8 g/h의 속도 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[253]

[254] **비교예 5**

[255] 실시예 1에 있어서, 제1 변성제로 N¹,N¹,N³, N³-테트라키스(3-(트리메톡시실릴)프로판-1,3-아민 대신에 n-헥산에 N,N-디에틸-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(trimethoxysilyl)propyl-1-amine)이 10 중량%로 용해된 제1 변성제 용액을 105.0 g/h의 속도로 투입하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[256]

[257] **비교예 6**

[258] 실시예 1에 있어서, 제2 변성제로 1,3,5-트리스(옥시란-2-일메틸)-1,3,5-트리아지난-2,4,6-트리온 대신에 n-헥산에 N,N-디에틸-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(trimethoxysilyl)propyl-1-amine)이 10 중량%로 용해된 제2 변성제 용액을 105 g/h의 속도로 투입하여 반응시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[259]

[260] **실험예 1**

[261] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 공액디엔계 중합체에 대하여 중량평균분자량(Mw, X10³ g/mol), 수평균 분자량(Mn, X10³ g/mol), 분자량 분포(PDI, MWD), 무니점도(MV), 커플링수 및 무니 응력 완화율을 각각 측정하였고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[262] 1) 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn) 및 분자량 분포(PDI)

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

섞어서 제조하였다.

[264]

[265] 2) 무니점도(MV) 및 무니 응력 완화율(-S/R)

[266] 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.

[267] 또한, 무니 응력 완화율은 무니 점도 측정 후, 토크가 풀리면서 나타나는 무니 점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절댓값으로부터 얻었다.

[268] [표1]

구분		실시예						비교예					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
GPC	Mw($\times 10^3$ g/mol)	138	138	135	139	137	136	141	108	154	123	856	137
		4	8	0	4	2	4	2	9	5	5		7
	Mn($\times 10^3$ g/mol)	753	767	741	705	758	739	756	622	813	667	479	740
	PDI	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.9	1.8	1.7	1.8
		3	1	2	3	1	5	7	4	0	5	9	6
무니 점도		103	103	100	106	101	100	112	89	118	97	72	98
-S/R		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4	0.2	0.4	0.7	0.3
		189	234	486	044	200	049	852	796	657	576	490	766

[269] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6은 고분자량을 가지면서도 분자량 분포가 좁고 비교예 1 내지 6과 비교하여 중간정도로 조절된 무니 응력 완화율(분지도)을 나타내는 것을 확인하였다.

[270]

[271] **실험예 2**

[272] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 가공성 특성 및 내마모성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[273] 1) 고무 시편의 제조

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

[275] [표2]

구분	원료	함량(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

[276] 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°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°C 이하의 온도에서 믹싱하여 2차 배합물을 얻었다. 이후, 160°C에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 고무시편을 제조하였다.

[277]

[278] 2) 가공성 특성

[279] 상기 1) 고무 조성물 제조 시 얻어진 2차 배합물의 무니 점도(MV, (ML1+4, @100°C MU)를 측정하여 각 중합체의 가공성 특성을 비교분석하였으며, 하기 표 3에서 결과값은 비교예 1의 측정 결과값을 기준으로 한 지수값이며 낮을 수록 우수함을 나타낸다.

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

[281]

[282] 3) 내마모성(DIN 마모시험)

[283] 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. 하기 표 3에서 결과값은 비교예 1의 측정 결과값을 기준으로 한 지수값이며, 높을수록 우수함을 나타낸다.

[284]

[285] 4) 회전저항성

[286] 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. 이때, 고온 60°C $\tan \delta$ 값이 낮은 것일 수록 히스테리시스 손실이 적고, 회전저항성(연비성)이 우수함을 나타내는 것이다. 한편, 하기 표 3에서 결과값은 비교예 1의 측정 결과값을 기준으로 지수화하여 나타내었다.

[287] [표3]

구분	실시예						비교예					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
가공성 (Index)	92	92	90	93	90	90	100	80	110	86	82	109
내마모성 (Index)	100	100	98	101	99	100	100	89	103	97	81	101
회전저항성 (Index)	101	102	98	103	101	99	100	82	98	86	89	97

[288] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6은 비교예 1 내지 6 대비 회전 저항성, 가공성 및 내마모성이 균형 있게 우수한 것을 확인하였다.

[289] 구체적으로, 실시예 1 내지 실시예 6는 모두 동등 수준으로 가공성, 내마모성 및 회전 저항성이 균일하게 우수한 특성을 나타낸 반면, 비교예 1, 3 및 6의 경우 실시예 1 내지 6 대비 가공성이 10% 이상으로 크게 저하되고, 비교예 2, 4 및 5는 실시예 1 내지 6 대비 회전 저항성 및 내마모성이 모두 10% 이상으로 현저히 저하되었다. 이때, 비교예 1 내지 6은 아미노알콕시실란계 변성제 또는 아미노에폭시계 변성제를 사용한 변성반응을 수행하지 않거나, 상기 두 변성제와의 변성반응을 수행하되 상기 아미노알콕시실란계 변성제가 분자 내 알콕시기를 6개 미만으로 포함하는 화합물을 사용하여 변성반응을 수행하여 제조된 중합체이다.

[290]

[291] 상기 결과로부터, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 각각 충진제 친화성 작용기를 포함하면서 활성 중합체와의 반응활성을 갖는 작용기 개수가 상이한 이종의 변성제를 이용하여 제조되어 서로 분지도가 상이한 제1 중합체 사슬과 제2 중합체 사슬을 포함함으로써 고분자량을 가지면서도 분자량 분포 및 분지도가 조절되어 기계적 특성, 가공성 및 회전 저항성이 균형 있게 우수한

효과가 있음을 확인할 수 있다(표 1 및 표 3 참고).