

명세서

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

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2020. 02. 28.자 한국 특허 출원 제10-2020-0025512호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 기재된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 회전저항성이 우수하면서 가공성이 개선된 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. 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 움직임 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 SBR은 일반적으로 배합 가공성 개선측면에서 넓은 분자량 분포를 갖는 것이 유리하며, 이에 고온중합으로 제조하거나 커플링제를 이용하여 장쇄 분지를 도입하는 방식이 시도되었으나 고온중합의 경우 분자량 분포는 넓어지나 변성률이 떨어지고 커플링제를 이용하는 경우에는 커플링제와 충전제 간의 입체장해(steric hindrance)에 의하여 회전저항성이 저하되는 문제가 있다.

[11] 따라서, 분자량 분포가 넓어면서도 높은 변성율을 가짐으로써 회전저항성이 우수하면서도 가공성이 개선된 변성 공액디엔계 중합체의 개발이 필요한 실정이다.

[12] [선행기술문헌]

[13] (특허문헌 1) 미국특허 제4,397,994호

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 공액디엔계 단량체 유래 반복단위; 및 변성제 유래 작용기를 포함하고, 조건 (i) 내지 (vii)를 충족하는 충전제 친화성 및 가공성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[16] 또한, 본 발명은 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머를 중합 개시제로 이용하고, 활성 중합체의 제조 시 상기 중합 개시제를 중합 전환율에 따라 적어도 2회 분할투입하여 중합반응을 수행함으로써 조건 (i) 내지 (vii)를 동시에 충족하는 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 용이하게 제조할 수 있는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[17] 아울러, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[18]

과제 해결 수단

[19] 상기의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명은 공액디엔계 단량체 유래 반복단위; 및 변성제 유래 작용기를 포함하고, 하기 조건 (i) 내지 (vii)를 충족하는 것인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다:

[20] (i) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달이고,

[21] (ii) 분자량 분포가 2.0 이상이고,

[22] (iii) 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol이고,

[23] (iv) 변성률이 70% 이상이고,

[24] (v) 100°C에서 측정된 무니 응력 완화율이 0.7 이상이고,

[25] (vi) 하기 수학적 식 1로 표시되는 100°C에서 측정된 무니 완화 면적(MLRA)이 1500 MU-s이고,

[26] (vii) 질소 원자 함량이 중합체 중량을 기준으로 100 ppm 이상이며,

[27] [수학적 식 1]

$$[28] \quad A = \frac{k}{(a+1)} [t_f^{(a+1)} - t_o^{(a+1)}]$$

[29] 상기 수학적 식 1에서,

[30] A는 무니 완화 면적(MLRA)이고,

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

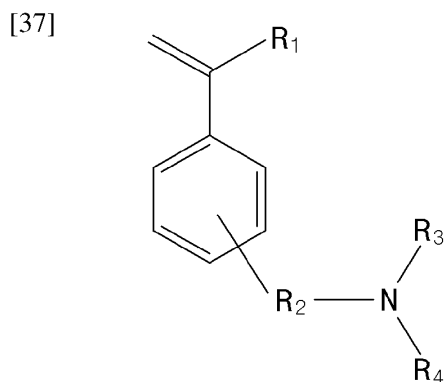
[32] a는 무니 완화율이고,

[33] t_o 는 무니 완화 개시시점이고,

[34] t_f 는 무니 완화 완료시점이다.

[35] 또한, 본 발명은 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체와 변성제를 반응 또는 커플링시키는 단계(S2)를 포함하고, 상기 (S1) 단계의 중합은 제1 중합 개시제의 존재 하에 중합을 개시하고 중합 전환율 50% 이상 95% 이하인 시점에 제2 중합 개시제를 적어도 1회 분할투입하여 중합반응을 수행하고, 상기 제1 및 제2 중합 개시제는 각각 유기금속 화합물, 공액디엔계 단량체 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조된 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머이고, 상기 (S1) 단계는 적어도 2기의 중합 반응기에서 연속적으로 실시되며, 상기 중합 반응기 중 제1기 반응기에서의 중합 전환율은 10% 내지 50%인 것인 상기의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다:

[36] [화학식 1]



[38] 상기 화학식 1에서,

[39] R_1 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, R_2 는 단일결합 또는 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고, R_3 및 R_4 는 서로

독립적으로 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고, 상기 치환기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이다.

[40] 아울러, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[41]

발명의 효과

[42] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 본 명세서에서 제시하는 제조방법으로 제조되어 넓은 분자량 분포를 가지면서 고변성율을 가질 수 있고, 2-arm 구조의 저분지화 구조를 가짐으로써 충전제 친화성이 우수하면서 가공성이 우수할 수 있다.

[43] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머를 중합 개시제로 이용하여 활성 중합체를 제조하는 (S1) 단계의 중합 시 상기 중합 개시제를 중합 전환율에 따라 적어도 2회 분할투입하여 중합반응을 수행함으로써 고온조건이 아니어도 넓은 분자량 분포를 갖는 활성 중합체를 용이하게 제조할 수 있고, 고변성율을 갖는 공액디엔계 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[44] 또한, 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함함으로써 주행 저항성 및 가공성이 균형 있게 우수한 효과가 있다.

[45]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[47] 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.

[48]

[49] 용어의 정의

[50] 본 명세서에서 용어 '무니 완화 면적(MLRA, Mooney Large Relaxation Area)'은 용융된 중합체 내의 사슬 이완의 측정값(척도)으로, 가해진 변형의 제거 후에 더 긴 또는 분지화된 중합체 사슬이 더 많은 에너지를 저장할 수 있고 이완에 더 긴 시간을 필요로 한다는 것을 시사하는 것이다. 예컨대, 초고분자량 또는 장쇄분지화 중합체의 무니 완화 면적은 동일한 무니 점도를 갖는 중합체와 비교시 넓거나 좁은 분자량의 중합체 보다 클 수 있다.

[51] 본 명세서에서 용어 '중합체'는, 일종의 단량체 또는 이종 이상의 상이한 종류인

단량체들을 중합함으로써 제조된 단독 중합체 화합물 또는 공중합체 화합물을 지칭한다.

- [52] 본 명세서에서 용어 '1,2-비닐 결합 함량'은, 공중합체 중 공액디엔계 단량체(부타디엔 등) 유래 부분(중합된 부타디엔의 총량)에 의거한 상기 공중합체의 중합체 사슬 내의 1,2-번 위치에 내포되는 부타디엔의 질량(혹은 중량) 퍼센트를 지칭한다.
- [53] 본 명세서에서 용어 '스티렌 결합 함량'은, 공중합체 중 방향족 비닐계 단량체(스티렌 등)로 유래된 상기 공중합체의 사슬에 내포되는 스티렌의 질량(혹은 중량) 퍼센트를 지칭한다.
- [54] 본 명세서에서 용어 '변성률(%)'은 중합활성 부위가 존재하는 공중합체에 대해 변성제(modifier)로 변성시킨 경우, 미변성 공중합체 사슬에 대한 변성 공중합체 사슬의 비율(ratio)을 의미할 수 있고, 이는 변성 공중합체 사슬 및 미변성 공중합체 사슬을 포함하는 공중합체 전체에 대한 백분율(%)로 표시한다.
- [55] 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.
- [56] 본 명세서에서 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있고, 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸 등의 선형 알킬기; 이소프로필(isopropyl), 세크부틸(sec-butyl), 터서리부틸(tert-butyl) 및 네오펜틸(neo-pentyl) 등의 분지형 알킬기; 및 환형의 포화 탄화수소, 또는 불포화 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 환형의 불포화 탄화수소를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [57] 본 명세서에서 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [58] 본 발명에서 용어 '시클로알킬기(cycloalkyl group)'는 환형의 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [59] 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.
- [60] 본 명세서에서 용어 '아르알킬기(aralkyl)'은 아랄킬로도 불리는 것으로 알킬기를 구성하는 탄소에 결합된 수소 원자가 아릴기로 치환되어 형성된 알킬기와 아릴기의 조합기를 의미할 수 있다.
- [61] 본 명세서에서 용어 '단일결합'은 별도의 원자 또는 분자단을 포함하지 않는 단일 공유결합 자체를 의미할 수 있다.

- [62] 본 명세서에서 용어 '유래 단위', '유래 반복단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.
- [63] 본 명세서에서 '포함하는', '가지는'이란 용어 및 이들의 파생어는, 이들 이 구체적으로 개시되어 있든지 그렇지 않든지 간에, 임의의 추가의 성분, 단계 혹은 절차의 존재를 배제하도록 의도된 것은 아니다. 어떠한 불확실함도 피하기 위하여, "포함하는"이란 용어의 사용을 통해 청구된 모든 조성물은, 반대로 기술되지 않는 한, 중합체든지 혹은 그 밖의 다른 것이든지 간에, 임의의 추가의 첨가제, 보조제, 혹은 화합물을 포함할 수 있다. 이와 대조적으로, '로 본질적으로 구성되는'이란 용어는, 조작성에 필수적이지 않은 것을 제외하고, 임의의 기타 성분, 단계 혹은 절차를 임의의 연속하는 설명의 범위로부터 배제한다. '로 구성되는'이란 용어는 구체적으로 기술되거나 열거되지 않은 임의의 성분, 단계 혹은 절차를 배제한다.
- [64]
- [65] **측정방법 및 조건**
- [66] 본 명세서에서 '1,2-비닐 결합 함량' 및 '스티렌 결합 함량'은 Varian VNMRs 500 MHz NMR을 이용하여 공중합체 및 제1 및 제2 공중합체 단위 내 비닐(Vinyl) 함량 및 스티렌 함량을 측정하고 분석한 것이다. NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, 시료는 상기 용매에 중합체가 0.02 M이 되도록 용해시켜 준비하였다. solvent peak는 6.0 ppm으로 계산하고, 7.2~6.9 ppm은 랜덤 스티렌, 6.9~6.2 ppm은 블록 스티렌, 5.8~5.1 ppm은 1,4-비닐 및 1,2-비닐, 5.1~4.5 ppm은 1,2-비닐의 피크로 하여 전체 중합체 내의 1,2-비닐 결합 함량과 스티렌 결합 함량을 각각 계산하여 측정하였다.
- [67] 본 명세서에서 '중량평균분자량(Mw)', '분자량 분포(MWD)' 및 '유니모달 특성'은 GPC(Gel permeation chromatograph) 분석을 통하여 분자량을 측정하고, 분자량 분포 곡선을 얻어 측정한 것이다. 또한, 분자량 분포(PDI, MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산한다. 구체적으로, GPC(Gel permeation chromatograph)(PL GPC220, Agilent Technologies)로 하기의 조건에서 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)은 측정하고, 분자량 분포 곡선을 얻었으며, 분자량 분포(PDI, MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다.
- [68] - 컬럼: PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용
- [69] - 용매: 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물 혼합 사용
- [70] - 유속: 1 ml/min
- [71] - 시료농도: 1~2 mg/ml(THF에 희석)
- [72] - 주입량: 100 μ l
- [73] - 컬럼온도: 40°C
- [74] - Detector: Refractive index

- [75] - Standard: Polystyrene (3차 함수로 보정)
- [76] 본 명세서에서 '변성률(%)'은 크로마토그래피 측정으로부터 얻어진 크로마토그램을 이용하여 하기 수학적 식 2에 따라 계산된 값으로, 상기 크로마토그래피 측정은 예컨대 GPC(Gel permeation chromatograph)(PL GPC220, Agilent Technologies)를 이용하여, 공중합체를 시클로헥산(cyclohexane)에 용해시켜 시료(1.0 mg/ml로 제조) 이동상 저장기에 저장하였고, 다른 이동상 저장기에 테트라하이드로퓨란(THF)을 저장하였다. 상기 이동상 저장기를 듀얼-헤드 펌프에 각각 연결하고, 먼저 공중합체가 용해된 이동상 저장기의 용액을 상기 펌프 및 루프 부피가 100 μ l인 주입기를 통해 실리카 흡착제가 충전된 컬럼으로 주입하였다. 이때, 펌프의 압력은 450 psi였고, 주입 유속은 0.7 ml/min 이었다. 이어서, 검출기(ELSD, Waters 社)로부터 공중합체 내의 미변성 공중합체 단위가 더 이상 검출되지 않는 것을 확인하고, 주입 시작 5분을 기준으로, 상기 테트라하이드로퓨란을 펌프를 통해 상기 컬럼으로 주입하였다. 이때, 펌프의 압력은 380 psi 였고, 주입 유속은 0.7 ml/min 이었다. 검출기로부터 테트라하이드로퓨란의 주입에 따라 중합체 내의 변성 공중합체 단위가 더 이상 검출되지 않는 것을 확인하고, 제2 용매의 주입을 종료하였다. 이어서, 검출된 크로마토그램 결과로부터 하기 수학적 식 2에 따라 변성률(%)을 계산하였다.
- [77] [수학적 식 2]
- [78]
$$\text{변성률(\%)} = \frac{\text{변성 공중합체 단위의 피크 면적}}{\text{미변성 공중합체 단위의 피크 면적} - \text{변성 공중합체 단위의 피크 면적}} \times 100$$
- [79] 상기 수학적 식 2에서, 상기 미변성 공중합체 단위의 피크 면적은 상기 검출기로 이송된 제1 용액에 대한 크로마토그램의 피크 면적이고, 상기 변성 공중합체 단위의 피크 면적은 상기 검출기로 이송된 제2 용액에 대한 크로마토그램의 피크 면적이다.
- [80] 본 명세서에서 '질소 원자 함량'은 NSX 분석 방법을 통해 측정된 것일 수 있고, 상기 NSX 분석 방법은 극미량 질소 정량분석기 (NSX-2100H)를 이용하여 측정된 것일 수 있다. 구체적으로, 극미량 질소 정량분석기(Auto sampler, Horizontal furnace, PMT & Nitrogen detector)를 켜고 Ar을 250 ml/min, O₂를 350 ml/min, ozonizer 300 ml/min으로 캐리어 가스 유량을 설정하고, heater를 800°C로 설정한 후 약 3시간 동안 대기하여 분석기를 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 질소 원자 함량을 계산하였다.
- [81] 이 때 상기의 NSX 분석 방법에 사용되는 시료는 스티프로 가열된 온수에 넣고

교반하여 용매를 제거한 변성 공액 디엔계 중합체 시료로서, 잔류 모노머 및 잔류 변성제를 제거한 시료일 수 있다. 또한, 상기의 시료에 오일이 첨가되어 있다면, 오일이 추출(제거)된 후의 시료일 수 있다.

[82] 본 명세서에서 '무니 응력 완화율(-S/R)'은 Alpha Technologies 社 MV2000E의 Large Rotor를 사용하여 100°C 및 Rotor Speed $2 \pm 0.02 \text{ rpm}$ 의 조건에서 측정하였다. 구체적으로는 중합체를 실온($23 \pm 5^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 $27 \pm 3 \text{ g}$ 을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래튼(Platen)을 작동시켜 토크를 인가하면서 4분 동안 측정하여 무니점도를 얻고, 이후 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 절대값으로 나타낸 것이다.

[83] 본 명세서에서 '무니 완화 면적(MLRA)'은 시간에 따른 무니토크 그래프를 플롯하고, 상기 수학식 1로부터 산출하는 값으로, 무니점도 측정 후, 로터를 정지하여 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절대값인 무니 완화율(a)을 얻고, 로터가 정지한지 1초 후(t_0)부터 120 초(t_f) 동안의 무니 완화곡선의 적분값으로부터 얻을 수 있으며, 이 적분값은 상기 수학식 1로부터 산출한 것이다.

[84]

[85] 변성 공액디엔계 중합체

[86] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법으로 제조되어 넓은 분자량 분포를 가지면서 말단이 고변성된 것일 수 있다.

[87] 구체적으로, 본 발명에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 변성제 유래 작용기를 포함하고, 하기 조건 (i) 내지 (vii)를 충족하는 것을 특징으로 한다:

[88] (i) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달이고,

[89] (ii) 분자량 분포가 2.0 이상이고,

[90] (iii) 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol이고,

[91] (iv) 변성률이 70% 이상이고,

[92] (v) 100°C에서 측정된 무니 응력 완화율이 0.7 이상이고,

[93] (vi) 하기 수학식 1로 표시되는 100°C에서 측정된 무니 완화 면적(MLRA)이 1500 MU-s이고,

[94] (vii) 질소 원자 함량이 중합체 중량을 기준으로 100 ppm 이상이며,

[95] [수학식 1]

[96]

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

[97] 상기 수학식 1에서,

[98] A는 무니 완화 면적(MLRA)이고,

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

[100] a는 무니 완화율이고,

- [101] t_0 은 무니 완화 개시시점이고,
 [102] t_f 는 무니 완화 완료시점이다.
 [103]
 [104] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 (S1) 단계의 중합시 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머를 중합 개시제로 적용하여 제1 반응기에서의 중합 전환율을 10% 내지 50%로 조절하면서 수행하는 (S1) 단계를 포함하고, 상기 중합 개시제를 적어도 2회 분할투입하여 중합반응을 수행하고, 이후 변성제를 이용한 변성반응을 수행하는 제조방법을 통해 제조된 것으로, 이러한 제조방법을 통해 제조됨으로써 상기 조건 (i) 내지 (vii)를 동시에 충족할 수 있다.
- [105] 또한, 상기 올리고머가 유기금속 화합물, 공액디엔계 단량체 및 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조된 것으로 분자 내 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위를 포함할 수 있고, 이에 변성제와 별개로 상기 중합체 내 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 도입시킴으로써 상기 조건 (vii)도 보다 용이하게 충족할 수 있다.
- [106] 이러한 결과로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 동시에 조건 (i) 내지 (vii)를 충족함으로써 인장특성과 같은 기계적 물성, 점탄성 및 배합 가공성이 동시에 우수할 수 있고, 이에 인장특성, 젖은 노면 저항성, 회전저항성 및 가공성이 균형 있게 우수할 수 있다.
- [107]
 [108] 변성 공액디엔계 중합체의 주요 파라미터
 [109] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달(unimodal)이고, 분자량 분포가 2.0 이상일 수 있고, 여기에서 상기 유니모달의 곡선 형태와 분자량 분포는 후술하는 제조방법에 의하여 동시에 충족할 수 있다. 구체적으로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포 곡선이 유니모달이면서 분자량 분포가 2.0 이상 5.0 이하, 또는 2.0 이상 3.0 이하일 수 있다.
- [110] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 겔 투과 크로마토그래피(GPC, Gel permeation chromatography)에 의하여 측정된 중량평균 분자량(Mw)이 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 150,000 g/mol 내지 1,800,000 g/mol, 또는 200,000 g/mol 내지 1,600,000 g/mol일 수 있으며, 이 범위 내에서 회전저항성 및 젖은 노면 저항성이 보다 균형 있게 우수한 효과가 있다.
- [111]
 [112] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 변성제 유래 작용기를 포함하는 것일 수 있고, 변성률이 70% 이상, 또는 90% 이상인 것일 수 있다. 여기에서 상기 변성제 유래 작용기는 활성 중합체와 변성제 간의 반응 또는 커플링을 통해 활성 중합체의 일측 말단에 존재하는 변성제로부터 유래된 작용기를 의미할 수 있다.

- [113] 또한, 상기 변성률은 변성반응에 있어서 변성제에 의하여 변성 또는 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.
- [114] 또한, 상기 변성률은 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조시 사용된 중합 개시제, 이의 반응 투입시점 및 이의 사용량에도 영향을 받을 수 있다.
- [115] 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 적어도 2기의 중합 반응기에서 연속적으로 실시되되, 제1 반응기에서의 중합 전환율을 10% 내지 50%로 조절하고, 중합 개시제를 적어도 2회 분할투입하여 활성 중합체를 제조하는 중합 단계 및 활성 중합체와 변성제를 반응 또는 커플링시키는 변성 단계를 포함하는 후술하는 제조방법으로 제조되는 것일 수 있고, 이러한 제조방법을 통해서 분자량 분포 곡선이 유니모달이면서 분자량 분포가 2.0 이상으로 넓고 전술한 바와 같은 수치의 변성률을 충족할 수 있다.
- [116] 구체적으로, 연속식 중합방법은 원료의 투입과 반응이 완료된 생성물의 배출이 연속적으로 수행되는 것으로, 반응의 개시 시점부터 투입되어 반응하여 중합 사슬, 반응 중간부터 투입되어 반응하여 형성된 중합 사슬 및 중합 말기에 투입되어 반응하여 형성된 중합 사슬 등 배출되는 생성물에 반응 정도가 다른 다양한 분자량을 갖는 중합체 사슬들이 섞여 있는 것으로 생각될 수 있으나 동일 시점에 반응기에 투입된 원료는 대체적으로 유사한 반응 속도로 중합이 진행되어 생성물로 배출되고, 이에 생성물 내 중합체 사슬들은 유사 수준의 분자량을 가지며 예상보다 좁은 분자량 분포의 유니모달 형태일 수 있다. 이후, 변성제를 투입하여 변성반응을 시키는 경우 변성제에 의해 변성 및/또는 커플링된 중합체 사슬 혹은 변성 및/또는 커플링되지 않는 중합체 사슬이 발생하고, 이에 분자량 차이가 큰 2개 이상의 그룹이 형성되어 분자량 분포 곡선의 피크가 2개 이상인 다봉의 분자량 분포 곡선을 형성하게 된다. 그러나, 본 발명에 따른 제조방법은 연속식 중합방법이되, 제1 반응기에서의 중합 전환율을 10% 내지 50%로 조절하고, 중합 개시제를 적어도 2회 분할투입하는 중합 단계로 활성 중합체를 제조함으로써 중합 초기에 반응하여 소진되는 원료(단량체)를 조절하고, 분할투입되는 중합 개시제와 새로운 중합사슬을 형성할 수 있도록 조절시킬 수 있어 다양한 분자량의 중합체 사슬을 포함하는 중합 생성물을 얻을 수 있다. 이에, 이후 변성제와의 반응으로 변성 및/또는 커플링된 중합체 사슬들도 다양한 분자량을 가질 수 있기 때문에 특정 피크가 우세하게 나타나지 않아 단일한 피크로서 분자량 분포 곡선이 넓게 유니모달로 나타날 수 있고, 동시에 분자량 분포가 넓을 수 있다.
- [117] 뿐만 아니라 중합 개시제의 분할 투입으로 변성제와의 활성부위를 갖는 다양한 크기의 분자량을 갖는 중합체 사슬의 개수가 일반적인 연속식 중합으로부터 제조된 활성 중합체 내 중합체 사슬의 개수 대비 절대적으로 많을 수밖에 없고, 이에 동일 변성제를 적용한 일반적인 연속식 중합으로 제조된 변성 공액디엔계

중합체 대비 고변성률을 나타낼 수 있는 것이다.

[118] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 100°C에서 측정된 무니 응력 완화율(Mooney Stress Relaxation Ratio)이 0.7 이상 3.0 이하이며, 0.8 이상 2.0 이하, 더 구체적으로는 0.9 이상 1.5 이하인 것일 수 있다.

[119] 여기에서, 무니 응력 완화율은 해당 중합체의 분지구조(혹은 선형성)의 지표로서 사용할 수 있으며, 예컨대 무니점도가 동등한 중합체를 비교하는 경우 분지가 많을수록 무니 응력 완화율이 작아지기 때문에 분지도의 지표로서 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 조건 (i) 내지 (iv), (vi) 및 (vii)를 충족하면서 동시에 전술한 범위의 무니 응력 완화율을 가짐으로써 가공성이 우수하고, 동시에 인장특성 및 점탄성 특성이 우수할 수 있다.

[120] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 ASTM D1646 조건에서 측정한 무니 점도(Mooney viscosity)가 50 내지 100인 것을 만족하여야 하며, 구체적으로 70 내지 100일 수 있고, 바람직하게 70 내지 90일 수 있다. 가공성을 평가하는 척도는 여러 가지가 될 수 있으나, 무니 점도가 상기 범위를 만족하는 경우에는 가공성이 상당히 우수할 수 있다.

[121] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 하기 수학적 식 1로 표시되는 100°C에 측정된 무니 완화 면적(MLRA)이 1500 MU-s 이하인 것일 수 있다.

[122] [수학식 1]

$$[123] \quad A = \frac{k}{(a+1)} [t_f^{(a+1)} - t_o^{(a+1)}]$$

[124] 상기 수학적 식 1에서,

[125] A는 무니 완화 면적(MLRA)이고,

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

[127] a는 무니 완화율이고,

[128] t_o 는 무니 완화 개시시점이고,

[129] t_f 는 무니 완화 완료시점이다.

[130] 여기에서, 무니 완화 개시시점은 로터 작동을 멈추고 1초 후의 시점을 나타내는 것일 수 있고, 이는 무니 토크가 k 값을 가질 때의 시점을 의미하는 것일 수 있다. 또한, 무니 완화 완료시점은 무니 완화 측정시험에서 무니 완화 측정이 완료된 시점을 나타내는 것일 수 있다. 즉, $t_f - t_o$ 는 무니 완화시간을 나타내는 것일 수 있다.

[131] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 t_o 는 1초 일 수 있으며, t_f 는 80초 내지 150초일 수 있다. 다시 말해, 본 발명의 일 실시예에 따른 무니 완화 면적은 1초부터, 80 초 내지 150 초까지의 무니 토크-완화 시간 곡선 아래 적분 면적일 수 있다. 또한, 상기 t_f 는 구체적으로 90 초 내지 130 초, 또는 100 초 내지 120 초일 수 있다.

- [132] 본 발명 변성 공액디엔계 중합체에 있어서 무니 완화 면적이 1500 MU-s 이하인 것은 인장특성 및 점탄성 특성이 우수하면서도 가공성이 우수한 특성을 갖게 하는 일 기술적 수단으로, 상기 무니 완화 면적이 상기 범위 내이면 본 발명에서 목적하는 효과를 발현할 수 있다. 또한, 상기 무니 완화 면적이 매우 작은 값을 가지는 경우 인장특성과 같은 기계적 특성이 저하될 수 있고, 보다 우수한 가공성을 가지면서 인장특성 및 점탄성 특성이 모두 균형 있게 우수한 특성을 발현하게 하는 측면에서 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 무니 완화 면적은 300 MU-s 이상일 수 있다.
- [133]
- [134] 한편, 일반적으로 중합체의 분자량과 무니점도 물성은 비례 관계에 있는 물성으로 서로 동일한 경향성을 나타내며, 고분자량 중합체의 경우 무니점도도 높고 이에 가공성은 좋지 못한 문제가 있고, 저분자량 중합체의 경우 무니점도도 낮고 상대적으로 가공성은 좋으나 인장특성과 같은 기계적 특성이 열악한 문제가 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 무니 완화 면적이 1500 MU-s 이하의 값을 가짐으로써 가공성 및 인장특성이 균형 있게 우수한 효과가 있다.
- [135] 또한, 무니 완화 면적은 무니점도가 동등한 중합체를 비교하는 경우 분지가 많을수록 무니 완화 면적이 커지는 경향을 보이기 때문에 분지도(혹은 선형성)의 지표로서 사용되기는 하나, 중합체의 분지도뿐 아니라 해당 중합체의 분자량에도 영향을 받을 수 있기 때문에 동일한 분지도(혹은 선형성)를 갖는다고 할지라도 무니 완화 면적은 다를 수 있다.
- [136] 한편, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법으로 제조되어 분자량, 변성률 및 분지도가 동시에 조절될 수 있고 이에 분자량 분포 곡선이 유니모달이고, 분자량 분포가 넓으며, 무니 응력 완화를 및 무니 완화 면적이 동시에 조절될 수 있으며, 결과적으로 조건 (i) 내지 (vii)가 동시에 충족될 수 있다.
- [137] 상기 무니 완화 면적은 시간에 따른 무니토크 그래프를 플롯하고, 상기 수학적 식 1로부터 산출하는 값일 수 있고, 이 때 상기 무니점도(MV, (ML1+4, @100°C) MU)는 MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여 측정하였으며, 이때 사용된 시료는 실온($23\pm 5^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정한 값일 수 있다.
- [138] 또한, 무니점도 측정 후, 로터를 정지하여 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절대값인 무니 완화율(a)을 얻을 수 있다. 또한, 무니 완화 면적은 로터가 정지한 지 1초 후(t_0)부터 120 초(t_f) 동안의 무니 완화곡선의 적분값으로부터 얻을 수 있으며, 이 적분값은 상기 수학적 식 1로부터 산출될 수 있다. 상기 무니 완화 면적이 상기의 범위를 충족하는 경우에 고무 조성물 배합 시 점탄성 특성, 특히 회전저항성(RR)이 향상되는 효과를 얻을 수

있다. 특히 무니점도가 80 이상, 바람직하게는 90 이상인 조건 하에서 무니 완화 면적이 상기한 범위를 충족하는 경우 더욱 큰 회전저항성 개선 효과를 얻을 수 있다.

[139]

[140] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 질소 원자 함량이 중합체 중량을 기준으로 100 ppm 이상, 100 ppm 이상 1,000 ppm 이하, 또는 200 ppm 이상 500 ppm 이하일 수 있고, 이 범위 내에서 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장 특성 및 점탄성 특성 등의 기계적 물성이 뛰어난 효과가 있다. 한편, 상기 질소 원자는 후술하는 올리고머에서 유래된 것이거나, 상기 올리고머 및 변성체로부터 유래된 것일 수 있으며, 후술하는 제조방법에 의해 제조되어 질소 원자 함량이 상대적으로 고함량일 수 있다.

[141] 구체적으로, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 후술하는 제조방법으로 제조되어 중합 초기에 반응하여 소진되는 원료(단량체)를 조절하고, 분할투입되는 중합 개시제와 새로운 중합사슬을 형성하여 중합 개시제 유래 질소 원자를 가지며 변성제와의 반응 활성 부위를 갖는 활성 중합체 사슬이 다량 존재할 수 있고 이에 중합체 내 질소 원자 함량이 통상의 단말단 및/또는 양말단에 비하여 높을 수 있다. 일반적인 연속식 또는 회분식 중합방법을 통한 변성 공액디엔계 중합체의 제조에 있어서는 중합 개시제의 존재 하에 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하고, 이후 변성제와 반응 또는 커플링시켜 변성 공액디엔계 중합체가 제조되는데, 이때 상기 활성 중합체는 중합 개시제와 단량체가 반응하여 중합이 개시되고 이후 말단 음이온이 단량체와 계속 반응하면서 중합체 사슬이 성장하는 과정을 거쳐 생성된다. 결국 중합 개시제가 중합 개시 전 일시점에만 투입되어 중합이 진행되는 일반적인 연속식 또는 회분식 중합방법의 경우 생성되는 중합체 사슬 개수는 중합 개시제를 특정시점에 따라 분할투입하여 새로운 사슬을 지속적으로 생성하는 본 발명에 따른 제조방법에 비하여 한정될 수 밖에 없다.

[142] 또한, 일반적인 연속식 또는 회분식 중합방법에서 중합 개시제를 분할투입한다 할지라도 분할투입된 중합 개시제와 반응할 수 있는 단량체가 없거나 극소량인 경우 새롭게 형성되는 중합체 사슬이 없거나 매우 한정되고, 결과적으로 활성 중합체 내 중합체 사슬 개수가 사실상 증가하지 않을 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 제조방법은 중합 개시제를 특정시점에 분할투입함과 동시에 제1 중합 반응기에서의 중합 전환율을 10% 내지 50%, 즉 중합 초기 중합정도를 특정범위로 조절함으로써 이후 분할투입되는 중합 개시제와 반응하여 새로운 중합체 사슬을 충분하게 생성할 수 있도록 단량체량도 조절함으로써 제조되는 활성 중합체 내 중합체 사슬 개수를 현저히 증가시킬 수 있는 것이다. 여기에서, 활성 중합체 내 중합체 사슬은 이후 변성제와 반응 또는 커플링하는 것으로, 상기 중합체 사슬의 개수가 증가한다는 것은 그만큼 변성제와 반응 또는 커플링하여 변성되는 중합체 사슬 개수도 증가하는 것을 의미한다.

[143] 이와 같은 제조방법에 의해 제조됨으로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 중합 개시제에 포함된 올리고머로부터 유래된 질소 원자를 포함하는 중합체 사슬이 매우 많은 양으로 포함되어 있을 수 있고, 동일 중합 개시제 및/또는 변성제를 사용한 다른 중합방법으로 제조된 중합체 대비 절대적으로 증가된 질소 원자 함량을 가질 수 있는 것이다.

[144]

[145] 변성 공액디엔계 중합체의 구성

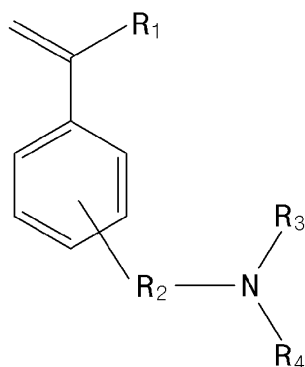
[146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체 사슬 및 상기 중합체 사슬 적어도 일 말단에 포함되는 변성제 유래 작용기를 포함할 수 있고, 여기에서 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위는 공액디엔계 단량체가 중합 시 이루는 반복단위를 의미할 수 있고, 상기 변성제 유래 작용기는 공액디엔계 단량체가 중합하여 제조되는 활성 중합체와 변성제 간의 반응 또는 커플링을 통해 활성 중합체의 일측 말단에 존재하는 변성제로부터 유래된 작용기를 의미할 수 있다.

[147] 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.

[148] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위를 더 포함할 수 있고, 이 경우 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위 및 변성제 유래 작용기를 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위를 포함하는 중합체 사슬 내 및 상기 중합체 사슬 적어도 일 말단에 포함되는 것일 수 있다.

[149] [화학식 1]

[150]



[151] 상기 화학식 1에서,

[152] R₁은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

- [153] R_2 는 단일결합 또는 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고, R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고, 상기 치환기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이다.
- [154] 여기에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위는 후술하는 제조방법에서 사용된 중합 개시제인 올리고머로부터 기인한 것일 수 있다.
- [155] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_2 는 단일결합 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기일 수 있다.
- [156] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 더 포함할 수 있고, 이 경우 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복단위, 방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위, 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위 및 변성제 유래 작용기를 포함하는 것일 수 있다.
- [157] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 방향족 비닐계 단량체는 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.
- [158] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는, 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위와 함께 탄소수 1 내지 10의 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 디엔계 단량체 유래 반복 단위는 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체로부터 유래된 반복 단위일 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체와는 상이한 디엔계 단량체는 일례로 1,2-부타디엔일 수 있다. 상기 변성 공액디엔계 중합체가 디엔계 단량체를 더 포함하는 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 디엔계 단량체 유래 반복 단위를 0 초과 중량% 내지 1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.1 중량%, 0 초과 중량% 내지 0.01 중량%, 또는 0 초과 중량% 내지 0.001 중량%로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 겔 생성을 방지하는 효과가 있다.
- [159] 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.

[160]

[161] 변성제

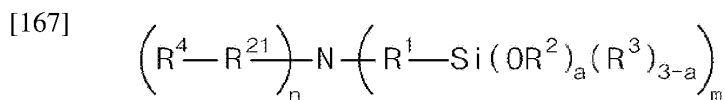
[162] 또한, 상기 변성제는 중합체의 말단을 변성시키기 위한 변성제일 수 있고, 구체적인 예로 실리카 친화성 변성제일 수 있다. 상기 실리카 친화성 변성제는 변성제로 이용되는 화합물 내에 실리카 친화성 작용기를 함유하는 변성제를 의미하는 것일 수 있고, 상기 실리카 친화성 작용기는 충전제, 특히 실리카계 충전제와 친화성이 우수하여, 실리카계 충전제와 변성제 유래 작용기 간의 상호작용이 가능한 작용기를 의미하는 것일 수 있다.

[163] 상기 변성제는 일례로 알콕시실란계 화합물일 수 있고, 구체적인 예로 질소 원자, 산소 원자, 또는 황 원자 등의 헤테로 원자를 1개 이상 함유하는 알콕시실란계 화합물일 수 있다. 상기 알콕시실란계 화합물을 변성제로 이용하는 경우, 활성 중합체의 일측 말단에 위치한 음이온 활성 부위와, 알콕시실란계 화합물의 알콕시기 간의 치환 반응을 통해, 활성 중합체의 일측 말단이 실릴기와 결합한 형태로 변성이 실시될 수 있고, 이에 따라 제1 공중합체 단위의 일측 말단에 존재하는 상기 변성제 유래 작용기로부터 상기 제1 공중합체 단위를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체의 무기 충전제 등과의 친화성이 향상될 수 있고 이에 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 점탄성이 보다 향상되는 효과가 있다. 아울러, 상기 알콕시실란계 화합물이 질소 원자를 함유하는 경우에는, 상기 실릴기로부터 유래되는 효과 이외에도, 질소 원자로부터 유래되는 부가적인 물성 상승 효과를 기대할 수 있다.

[164]

[165] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[166] [화학식 2]



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

[169] 구체적인 예로, 상기 화학식 2에서, R¹은 단일 결합, 또는 탄소수 1 내지 5의

알킬렌기일 수 있고, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기일 수 있고, R⁴는 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환된 트리알킬실릴기, 또는 탄소수 2 내지 5의 헤테로 고리기일 수 있으며, R²¹은 단일 결합, 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 또는 -[R⁴²O]-일 수 있으며, R⁴²는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기일 수 있고, a는 2 또는 3의 정수일 수 있고, m은 1 내지 3에서 선택된 정수일 수 있으며, n은 0, 1, 또는 2의 정수일 수 있으며, 이 때, m+n=3일 수 있고, j는 1 내지 10에서 선택된 정수일 수 있다.

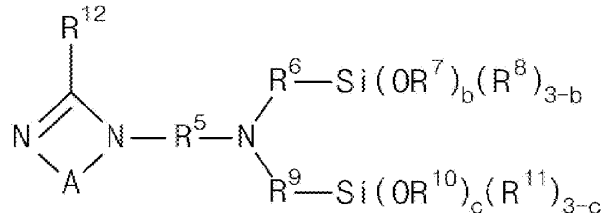
- [170] 상기 화학식 2에서, R⁴가 헤테로 고리기인 경우, 상기 헤테로 고리기는 3치환 알콕시실릴기로 치환 또는 비치환된 것일 수 있고, 상기 헤테로 고리기가 3치환 알콕시실릴기로 치환된 경우, 상기 3치환 알콕시실릴기는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기에 의해 상기 헤테로 고리기에 연결되어 치환된 것일 수 있으며, 상기 3치환 알콕시실릴기는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기로 치환된 알콕시실릴기를 의미할 수 있다.
- [171] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은
 N,N-비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine),
 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-methyl-1-amine),
 N,N-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(trimethoxysilyl)propyl)-methyl-1-amine),
 N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-메틸-1-아민(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-methyl-1-amine),
 N,N-디에틸-3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(trimethoxysilyl)propan-1-amine),
 N,N-디에틸-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-diethyl-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine), 트리(트리메톡시실릴)아민(tri(trimethoxysilyl)amine),
 트리(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민(tri-(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine),
 N,N-비스(3-(디에톡시(메틸)실릴)프로필)-1,1,1-트리메틸실란아민(N,N-bis(3-(diethoxy(methyl)silyl)propyl)-1,1,1-trimethylsilanamine),
 N,N-비스(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-(트리에톡시실릴)메탄-1-아민(N,N-bis(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-(triethoxysilyl)methan-1-amine),
 N-(3-(1H-1,2,4-트리아졸-1-일)프로필)-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(N-(3-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)propyl)-3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1-amine),
 3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-N-(3-(1-(3-(트리메톡시실릴)프로필)-1H-1,2,4-트리아졸-3-일)프로필)프로판-1-아민(3-(trimethoxysilyl)-N-(3-(1-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)propyl)propan-1-amine),

N,N-비스(2-(2-메톡시에톡시)에틸)-3-(트리에톡시실릴)프로판-1-아민(N,N-bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)-3-(triethoxysilyl)propan-1-amine),
 N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-아민(N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxa-hexadecan-16-amine),
 N-(2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-일)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-2,5,8,11,14-펜타옥사헥사데칸-16-아민(N-(2,5,8,11,14-pentaoxa-hexadecan-16-yl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-2,5,8,11,14-pentaoxa-hexadecan-16-amine) 및
 N-(3,6,9,12-테트라옥사헥사데실)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)-3,6,9,12-테트라옥사헥사데칸-1-아민(N-(3,6,9,12-tetraoxa-hexadecyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-3,6,9,12-tetraoxa-hexadecan-1-amine)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.

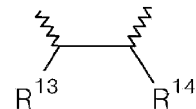
[172] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[173] [화학식 3]

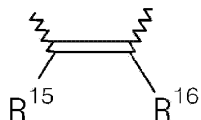
[174]



[175] 상기 화학식 3에서, 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 0, 1, 2 또는 3이고, $b+c \geq 1$ 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.

[176] 구체적인 예로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은

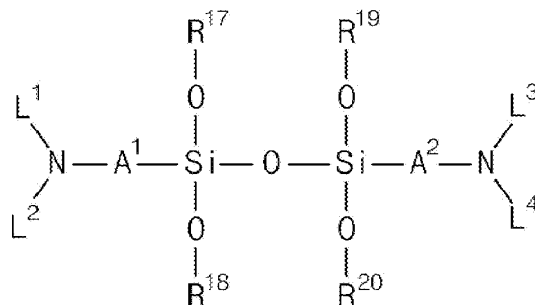
N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-3-(트리에톡시실릴)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-3-(triethoxysilyl)-N-(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine) 및
 3-(4,5-디하이드로-1H-이미다졸-1-일)-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3-(4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl)-N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)로 이루어진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

[177] 또 다른 예로, 상기 변성제는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는

것일 수 있다.

[178] [화학식 4]

[179]



[180] 상기 화학식 4에서, 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.

[181] 구체적인 예로, 상기 화학식 4에서, A¹ 및 A²는 각각 독립적으로 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R¹⁷ 내지 R²⁰은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, L¹ 내지 L⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 치환된 트리알킬실릴기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기이거나, L¹ 및 L²와, L³ 및 L⁴는 서로 연결되어 탄소수 1 내지 3의 고리를 형성할 수 있고, L¹ 및 L²와, L³ 및 L⁴가 서로 연결되어 고리를 형성하는 경우, 형성된 고리는 N, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 헤테로 원자를 1개 내지 3개 포함할 수 있다.

[182] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 4로 표시되는 화합물은

3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디메틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라메톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민)(3,3'-(1,1,3,3-tetramethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-dimpropylpropan-1-amine)),

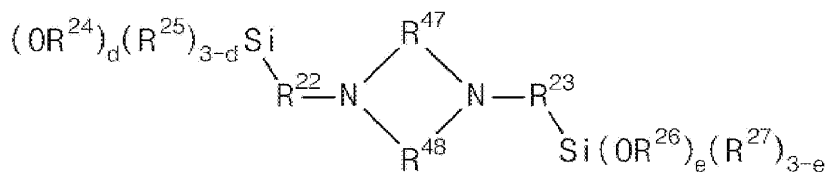
3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(3,3'
 '-(1,1,3,3-tetraethoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라프로폭시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디에틸프로판-1-아민)(
 3,3'-(1,1,3,3-tetrapropoxydisiloxane-1,3-diyl)bis(N,N-diethylpropan-1-amine)),
 3,3'-(1,1,3,3-테트라에톡시디실록산-1,3-디일)비스(N,N-디프로필프로판-1-아민)(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

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

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

[184] [화학식 5]

[185]



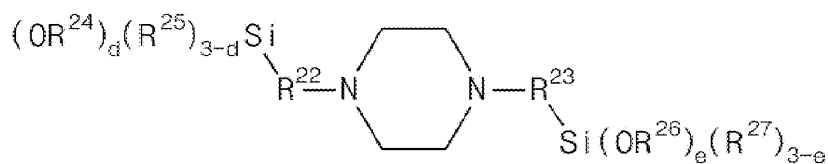
[186] 상기 화학식 5에서, R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 또는 $-R^{28}[OR^{29}]_f$ 이고, R^{24} 내지 R^{27} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기일 수 있고, R^{28} 및 R^{29} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기일 수 있고, R^{47} 및 R^{48} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 2가 탄화수소기일 수 있으며, d 및 e 는 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, $d+e$ 는 1 이상의 정수이고, f 는 1 내지 30의 정수일 수 있다.

[187] 구체적으로, 상기 화학식 5에서, R^{22} 및 R^{23} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 $-R^{28}[OR^{29}]_f$ 일 수 있고, R^{24} 내지 R^{27} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있으며, R^{28} 및 R^{29} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, d 및 e 는 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, $d+e$ 는 1 이상의 정수일 수 있으며, f 는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[188] 보다 구체적으로, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은 하기 화학식 5a, 화학식 5b 또는 화학식 5c로 표시되는 화합물일 수 있다.

[189] [화학식 5a]

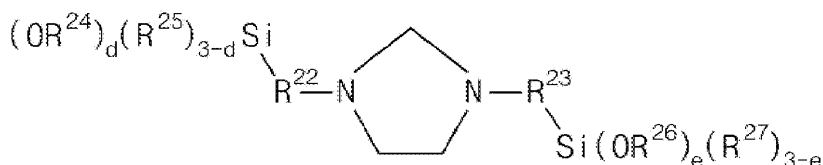
[190]



[191]

[화학식 5b]

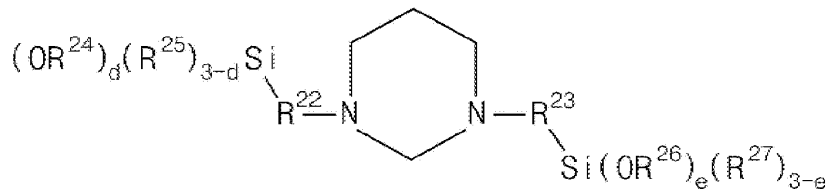
[192]



[193]

[화학식 5c]

[194]



[195] 상기 화학식 5a, 화학식 5b 및 화학식 5c에서 R^{22} 내지 R^{27} , d 및 e는 전술한 바와 같다.

[196] 보다 구체적인 예로, 상기 화학식 5로 표시되는 화합물은

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ilyl)propyl)imidazolidine),

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

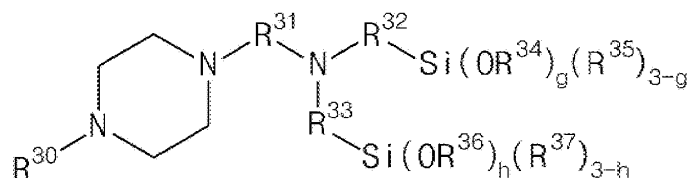
1,3-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)헥사하이드로피리미딘(1,3-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)hexahydropyrimidine) 및

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

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

[198] [화학식 6]

[199]

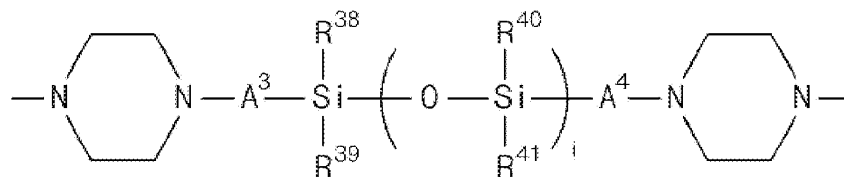


[200] 상기 화학식 6에서, R^{30} 은 탄소수 1 내지 30의 1가 탄화수소기일 수 있고, R^{31} 내지 R^{33} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, R^{34} 내지 R^{37} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, g 및 h 는 각각 독립적으로 0, 또는 1 내지 3에서 선택된 정수이되, $g+h$ 는 1 이상의 정수일 수 있다.

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

[202] [화학식 7]

[203]



[204] 상기 화학식 7에서, A^3 및 A^4 는 각각 독립적으로 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있고, R^{38} 내지 R^{41} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있으며, i 는 1 내지 30에서 선택된 정수일 수 있다.

[205] 또 다른 예로, 상기 변성제는

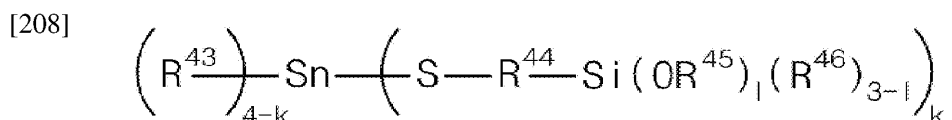
3,4-비스(2-메톡시데톡시)-N-(4-(트리에톡시실릴)부틸)아닐린(3,4-bis(2-methoxyethoxy)-N-(4-(triethoxysilyl)butyl)aniline),

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

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

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

[207] [화학식 8]



[209] 상기 화학식 8에서, R^{43} , R^{45} 및 R^{46} 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있고, R^{44} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기일 수 있으며, k 는 1 내지 4에서 선택된 정수일 수 있다.

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

[211]

[212] 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법

[213] 본 발명은 상기 조건 (i) 내지 (vii)를 동시에 충족하는 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[214] 본 발명에 따른 상기 제조방법은 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머를 중합 개시제로 적용하여, 활성 중합체 중합 중 적어도 2회 분할투입하여 중합반응을 수행함으로써 고온조건이 아닌 조건에서 넓은 분자량 분포를 갖는 활성 중합체를 제조할 수 있어 고온에 의한 활성 중합체의 활성부위가 불활성되는 문제가 발생되지 않으며, 이에 활성 중합체와 변성제와의 변성반응이 용이하게

이뤄질 수 있어 결과적으로 분자량 분포가 넓고 고변성률을 갖는 변성 공액디엔계 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.

[215]

[216] 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체와 변성제를 반응 또는 커플링시키는 단계(S2)를 포함하고, 상기 (S1) 단계의 중합은 제1 중합 개시제의 존재 하에 중합을 개시하고 중합 전환율 50% 이상 95% 이하인 시점에 제2 중합 개시제를 적어도 1회 분할투입하여 중합반응을 수행하고, 상기 제1 및 제2 중합 개시제는 각각 유기금속 화합물, 공액디엔계 단량체 및 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조된 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머이고, 상기 (S1) 단계는 적어도 2기의 중합 반응기에서 연속적으로 실시되며, 상기 중합 반응기 중 제1기 반응기에서의 중합 전환율은 10% 내지 50%인 것을 특징으로 한다.

[217] 상기 제조방법에서 사용된 공액디엔계 단량체, 방향족 비닐계 단량체 및 화학식 1로 표시되는 화합물은 전술한 바와 동일하므로 구체적인 기재를 생략한다.

[218] 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.

[219]

[220] S1 단계

[221] 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 빼어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 의미할 수 있다.

[222] 또한, 상기 (S1) 단계의 중합은 탄화수소 용매 중에서, 중합 개시제 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 반응시켜 수행하는 것으로, 구체적으로는 제1 중합 개시제의 존재 하에 중합을 개시하고 중합 전환율 50% 이상 95% 이하인 시점에 제2 중합 개시제를 적어도 1회 분할투입하여 중합반응을 수행하는 것일 수 있다. 상기 (S1) 단계의 중합은 전술한 중합 전환율 시점에 제2 중합 개시제를 적어도 1회 분할투입함으로써 초기에 생성된 중합체 사슬과 별개로 단량체와 반응하여 새로운 중합체 사슬을

용이하게 형성할 수 있고, 이에 제조된 활성 중합체 내 분자량이 상이한 다량의 중합체 사슬이 존재할 수 있고, 이에 상기 활성 중합체는 넓은 분자량 분포를 가질 수 있다.

- [223] 여기에서, 상기 제1 및 제2 중합 개시제는 동일하거나 상이한 것일 수 있고, 동일한 경우 '제1' 및 '제2'는 반응에 투입되는 순서를 나타내는 의미일 수 있다.
- [224] 또한, 상기 제1 및 제2 중합 개시제는 각각 유기금속 화합물, 공액디엔계 단량체 및 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조된 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머로, 중량평균 분자량이 100 g/mol 내지 30,000 g/mol, 또는 150 g/mol 내지 15,000 g/mol인 것일 수 있다.
- [225] 또 다른 예로, 상기 올리고머는 분자 내 공액디엔계 단량체 유래 반복단위 및 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위를 포함하는 것으로, 이때 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복단위와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위 각각의 반복 수는 상기 올리고머가 전술한 중량평균 분자량 범위를 만족하는 범위 내로 조절된 것일 수 있다.
- [226] 또한, 상기 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머는 유기금속 화합물의 존재 하에 공액디엔계 단량체와 화학식 1로 표시되는 화합물을 음이온 중합하여 제조할 수 있으며, 이때 공액디엔계 단량체와 화학식 1로 표시되는 화합물은 전술한 바와 같은 중량평균 분자량 범위를 만족하도록 사용량을 조절하는 것일 수 있고, 예시적으로 상기 유기금속 화합물은 공액디엔계 단량체 1몰 대비 0.001 몰 내지 1.0 몰, 또는 0.01 몰 내지 1.0 몰로 사용할 수 있고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 공액디엔계 단량체 1 몰 대비 0.001 몰 내지 100 몰, 또는 0.01 몰 내지 10 몰로 사용할 수 있다.
- [227]
- [228] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol의 중합 개시제를 사용하고, 여기에서 상기 중합 개시제는 제1 및 제2 중합 개시제를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 중합 개시제는 단량체 총 100 g을 기준으로 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.
- [229] 또한, 상기 제2 중합 개시제는 제1 중합 개시제 1몰 대비 0.001몰 내지 100몰, 또는 0.1몰 내지 10몰로 사용하는 것일 수 있다.
- [230] 본 발명에서 상기 유기금속 화합물은 일례로 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, 리튬 알콕사이드, 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.

[231]

[232] 또한, 상기 제2 중합 개시제의 분할투입은 분할일괄투입 또는 분할연속투입인 것일 수 있고, 구체적으로 상기 분할투입은 제2 중합 개시제 전량 중 일부를 중합 전환율 50% 이상 80% 미만인 시점 동안에 1차 분할연속투입하고, 전량 중 나머지를 중합 전환율 80% 이상 95% 이하인 시점 동안에 2차 분할연속투입하는 것일 수 있고, 분할연속투입의 경우 투입시작부터 투입완료까지 투입되는 전량을 일정속도, 일정량으로 투입하는 것일 수 있다.

[233]

[234] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S1) 단계의 중합은 2기 이상의 중합 반응기에서 실시되며, 상기 중합 반응기 중 제1 중합 반응기에서의 중합 전환율은 10% 이상 50% 이하, 또는 20% 내지 50%인 것일 수 있다. 즉, 상기 (S1) 단계에서 중합은 제1 중합 반응기에서의 중합 전환율이 10% 이상 50% 이하, 또는 20% 이상 50% 이하가 될때까지만 중합을 수행하는 것일 수 있다. 이 범위 내에서 중합 반응이 개시된 후, 중합체가 형성되면서 발생하는 부반응을 억제하여 중합 시, 선형(linear) 구조의 중합체를 유도할 수 있으며, 반응 초기 소진되는 단량체를 조절하여 분할투입되는 제2 중합 개시제와 반응할 수 있는 단량체양을 용이하게 조절할 수 있다. 이에 따라 전술한 바와 같은 유니모달 분자량 분포 곡선을 가지면서 분자량 분포가 전술한 범위를 충족시킬 수 있다. 이때, 상기 중합 전환율은 반응온도, 반응기 체류시간 등에 따라 조절될 수 있다.

[235]

[236] 보다 구체적으로, 상기 (S1) 단계의 중합은 2기 이상의 중합 반응기에서 실시되고, 제1 중합 반응기에서 탄화수소 용매 중에서, 제1 중합 개시제의 존재 하에 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합 전환율 10% 내지 50%가 될때까지 중합하여 상기 중합 전환율을 갖는 활성 중합체를 제조하고, 제2 중합 반응기 및 이후 중합 반응기에서 계속 중합을 진행하여 활성 중합체를 제조하는 것일 수 있으며, 중합 중 중합 전환율 50% 이상 95% 이하인 시점에 제2 중합 개시제를 적어도 1회 분할투입하는 것일 수 있다. 이때, 상기 제2 중합 개시제의 분할투입은 투입되는 중합 전환율 시점에 따라 제1 반응기에 투입되거나, 혹은 제2 반응기 및 이후 중합 반응기에 투입되는 것일 수 있다.

[237]

한편, 상기 (S1) 단계의 중합은 필요에 따라 극성 첨가제를 더 포함하여 실시하는 것일 수 있고, 이때 사용되는 극성첨가제의 총 사용량은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.001 g 내지 50 g, 또는 0.002 g 내지 1.0 g의 비율로 사용할 수 있다. 또 다른 예로, 상기 극성첨가제의 총 사용량은 중합 개시제 총 100 g을 기준으로 0 g 초과 내지 1 g, 0.01 g 내지 1 g 또는 0.1 g 내지 0.9 g의 비율로 사용할 수 있다.

[238]

상기 극성첨가제는 일례로 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 디프로필에테르, 에틸렌메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜,

디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 구체적으로는 트리에틸아민 또는 테트라메틸에틸렌디아민일 수 있다.

- [239] 한편, 상기 중합 전환율은 일례로 중합 시, 공중합체를 포함하는 공중합체 용액 상의 고체 농도를 측정하여 결정될 수 있고, 구체적인 예로, 상기 공중합체 용액을 확보하기 위해 각 중합 반응기의 출구에 실린더형 용기를 장착하여 일정량의 공중합체 용액을 실린더형 용기에 채우고, 상기 실린더형 용기를 반응기로부터 분리하여 공중합체 용액이 충전되어 있는 실린더의 무게(A)를 측정한 후, 실린더형 용기에 충전되어 있는 공중합체 용액을 알루미늄 용기, 일례로 알루미늄 디쉬에 옮기고 공중합체 용액이 제거된 실린더형 용기의 무게(B)를 측정하고, 공중합체 용액이 담긴 알루미늄 용기를 140°C의 오븐에서 30분 간 건조시키고, 건조된 공중합체의 무게(C)를 측정한 뒤, 하기 수학식 3에 따라 계산한 것일 수 있다.

[240] [수학식 3]

$$[241] \quad \text{중합전환율(\%)} = \frac{\text{무게(C)}}{[(\text{무게(A)} - (\text{무게(B)}) \times \text{총 고형분 함량(TSC)}]} \times 100$$

- [242] 상기 수학식 3에서, 총 고형분 함량은 각 반응기에서 분리한 공중합체 용액 내 총 고형분 함량으로 공중합체 용액 100%에 대한 고형분의 중량 백분율이다. 예시적으로, 총 고형분 함량이 20중량%인 경우 상기 수학식 3에 이를 적용시에는 20/100, 즉 0.2로 대입되어 계산되는 것일 수 있다.

- [243] 한편, 상기 제1 반응기에서 중합된 중합물은 변성 반응기 전의 중합 반응기까지 순차적으로 이송되어 최종적으로 중합 전환율이 95% 초과가 될 때까지 중합이 진행될 수 있고, 제1 반응기에서 중합된 이후, 제2 반응기, 또는 제2 반응기 내지 변성 반응기 전의 중합 반응기까지 각 반응기별 중합 전환율은 분자량 분포의 조절을 위해 각 반응기 별로 적절히 조절하여 실시될 수 있다.

[244]

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

[246]

- [247] 또한, 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 있다.

[248]

- [249] 본 발명에서 용어 '중합물'은 (S1) 단계 또는 (S2) 단계가 완료되어, 활성 중합체, 또는 변성 공액디엔계 중합체를 수득하기에 앞서, (S1) 단계 실시 중, 각 반응기 내에서 중합이 실시되고 있는 중합체 형태의 중간체를 의미할 수 있고, 반응기

내에서 중합이 실시되고 있는 중합 전환율 95% 이하의 중합체를 의미할 수 있다.

[250]

[251] S2 단계

[252] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (S2) 단계의 반응에서, 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.

[253] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성제는 변성 반응기에 투입될 수 있고, 상기 (S2) 단계는 변성 반응기에서 실시될 수 있다. 또 다른 예로, 상기 변성제는 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체를 (S2) 단계를 실시하기 위한 변성 반응기로 이송하기 위한 이송부에 투입될 수 있고, 상기 이송부 내에서 활성 중합체와 변성제의 혼합에 의해 반응이 진행될 수 있으며, 이 때 상기 반응은 변성제가 활성 중합체에 단순 결합되는 변성 반응이거나, 변성제를 기준으로 활성 중합체가 연결되는 커플링 반응일 수 있다.

[254]

[255] 고무 조성물

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

[257] 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.

[258] 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.

[259] 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, 에피클로로하이드린 고무, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수

있다.

- [260] 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.
- [261] 또 다른 예로, 상기 충전제로 실리카가 사용되는 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위한 실란 커플링제가 함께 사용될 수 있고, 구체적인 예로 상기 실란 커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리술퍼드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디술퍼드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란, 2-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토프로필트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 3-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.
- [262] 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.

- [263] 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.
- [264] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기한 성분들 외에, 통상 고무 공업계에서 사용되는 각종 첨가제, 구체적으로는 가황 촉진제, 공정유, 가스제, 노화 방지제, 스코치 방지제, 아연화(zinc white), 스테아르산, 열경화성 수지, 또는 열가소성 수지 등을 더 포함할 수 있다.
- [265] 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.
- [266] 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.
- [267] 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.
- [268] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 밴버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있고, 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.
- [269] 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 킴베이어, 호스 등의 각종 공업용 고무 제품의 제조에 유용할 수 있다.
- [270]
- [271] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.
- [272] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.

[273]

[274] 실시예

[275] 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.

[276] 제조예 1

[277] 질소 분위기 하에서 5 L의 가압 반응기에 n-부틸리튬 100 g(10 wt% in n-hexane)을 넣고 n-헥산 2,000 g, 1,3-부타디엔 337 g 및 4-(디메틸아미노)스티렌 23.0 g을 첨가하고 40°C에서 20분 동안 반응시켜 중량평균 분자량 3,100 g/mol의 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머를 14.9 중량%로 포함하는 올리고머 용액을 제조하였다.

[278]

[279] 제조예 2

[280] 제조예 1에 있어서, 4-(디메틸아미노)스티렌 대신에 N,N-디메틸비닐벤질아민 25 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일하게 반응시켜 중량평균 분자량 3,200 g/mol의 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머를 15.1 중량%로 포함하는 올리고머 용액을 제조하였다.

[281]

[282] 실시예 1

[283] 3개의 연속교반 액상 반응기(CSTR) 중 제1 반응기에, n-헥산 4 kg/hr, n-헥산에 단량체 혼합물(1,3-부타디엔 80 중량% 및 스티렌 20 중량%)이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.6 kg/hr, 중합 개시제로 n-헥산에 상기 제조예 1에서 제조된 올리고머 용액을 139 g/hr, 극성첨가제로 n-헥산에 디테트라하이드로퓨릴프로판이 10 중량%로 용해된 극성첨가제 용액을 0.5 g/hr, n-헥산에 1,2-부타디엔이 15 중량%로 용해된 용액을 1 g/hr의 흐름속도로 연속적으로 투입하였다. 이때, 반응기 내부 온도가 50°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 45%가 되었을 때, 이송 배관을 통해 제1 반응기에서 제2 반응기로 중합물을 이송하였다.

[284] 이어서, 제2 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 85%가 된 시점에 이송배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서 배관에 상기 제조예 1에서 제조된 올리고머 용액을 146 g/h의 속도로 주입하였다.

[285] 이후, 제3 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 98% 이상이 되었을 때, 이송 배관을 통해 제3 반응기에서 제4 반응기로 중합물을 연속적으로 공급하고, 변성제로 n-헥산에 N,N-비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민이 20 중량%로 용해된

- 용액을 연속적으로 공급하여 변성 반응을 진행하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [286] 이후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 100 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 후, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 양말단 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.
- [287]
- [288] **실시예 2**
- [289] 실시예 1에 있어서, 제2 반응기의 중합 전환율이 95%가 된 시점에 이송 배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서 상기 배관에 제조예 1에서 제조된 올리고머 용액을 147 g/h의 속도로 투입한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [290]
- [291] **실시예 3**
- [292] 실시예 1에 있어서, 제2 반응기의 중합 전환율이 75%가 된 시점에 이송 배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서 상기 배관에 제조예 1에서 제조된 올리고머 용액을 147 g/h의 속도로 투입한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [293]
- [294] **실시예 4**
- [295] 실시예 1에 있어서, 제2 반응기의 중합 전환율이 80%가 된 시점에 이송 배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서 상기 배관에 제조예 1에서 제조된 올리고머 용액을 147 g/h의 속도로 투입하고, 제4 반응기에 변성제로 N-(4-메틸피페라지닐)-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민이 20 중량%로 용해된 용액을 연속적으로 투입한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [296]
- [297] **실시예 5**
- [298] 3개의 연속교반 액상 반응기(CSTR) 중 제1 반응기에, n-헥산 4 kg/hr, n-헥산 에 단량체 혼합물(1,3-부타디엔 80 중량% 및 스티렌 20 중량%)이 60 중량%로 용해된 단량체 용액을 1.6 kg/hr, 중합 개시제로 n-헥산에 상기 제조예 2에서 제조된 올리고머 용액을 156 g/hr, 극성첨가제로 n-헥산에 디테트라하이드로퓨릴프로판이 10 중량%로 용해된 극성첨가제 용액을 0.5 g/hr, n-헥산에 1,2-부타디엔이 15 중량%로 용해된 용액을 1 g/hr의 흐름속도로 연속적으로 투입하였다. 이때, 반응기 내부 온도가 50°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 45%가 되었을 때, 이송 배관을 통해 제1 반응기에서 제2 반응기로

중합물을 이송하였다.

- [299] 이어서, 제2 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 85%가 된 시점에 이송배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서 배관에 상기 제조예 2에서 제조된 올리고머 용액을 147 g/h의 속도로 주입하였다.
- [300] 이후, 제3 반응기의 온도는 65°C가 되도록 유지하였으며, 중합 전환율이 98% 이상이 되었을 때, 이송 배관을 통해 제3 반응기에서 제4 반응기로 중합물을 연속적으로 공급하고, 변성제로 n-헥산에 N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민이 20 중량%로 용해된 용액을 연속적으로 공급하여 변성 반응을 진행하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [301] 이후, 제3 반응기에서 배출된 중합 용액에 산화방지제로 30 중량%로 용해된 IR1520(BASF社) 용액을 100 g/h의 속도로 주입하여 교반하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 후, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 양말단 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.
- [302]
- [303] **실시예 6**
- [304] 실시예 5에 있어서, 제2 반응기의 중합 전환율이 70%가 된 시점에 이송 배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서 상기 배관에 제조예 2에서 제조된 올리고머 용액을 147 g/h의 속도로 투입하고, 제4 반응기에 변성제로 n-헥산에 N,N-비스(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-메틸-1-아민이 20 중량%로 용해된 용액을 연속적으로 투입한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [305]
- [306] **실시예 7**
- [307] 실시예 2에 있어서, 제4 반응기에 변성제로 n-헥산에 N-(4-메틸피페라지닐)-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민이 20 중량%로 용해된 용액을 연속적으로 투입한 점을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [308]
- [309] **비교예 1**
- [310] 실시예 1에 있어서, 이송배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서 올리고머 용액을 투입하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [311]
- [312] **비교예 2**

- [313] 실시예 6에 있어서, 제1 반응기에 중합 개시제로 올리고머 용액 대신에 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 6.0 g/h의 속도로 투입하고, 이송배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서는 중합 개시제를 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [314]
- [315] **비교예 3**
- [316] 실시예 1에 있어서, 제1 반응기에 중합 개시제로 올리고머 용액 대신에 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 6.0 g/h의 속도로 투입하고, 중합 전환율이 43%가 된 시점에 상기 n-부틸리튬 용액을 3.0 g/h로 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [317]
- [318] **비교예 4**
- [319] 실시예 1에 있어서, 제1 반응기에 중합 개시제로 올리고머 용액 대신에 n-헥산에 n-부틸리튬이 10 중량%로 용해된 n-부틸리튬 용액을 6.0 g/h의 속도로 투입하고, 제2 반응기의 중합 전환율이 80%가 된 시점에 상기 n-부틸리튬 용액을 2.4 g/h로 투입한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [320]
- [321] **비교예 5**
- [322] 실시예 5에 있어서, 제4 반응기에 변성제로 n-헥산에 사염화주석(SnCl_4)이 20 중량%로 용해된 용액을 연속적으로 투입한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [323]
- [324] **비교예 6**
- [325] 실시예 5에 있어서, 이송배관을 통해 제2 반응기에서 제3 반응기로 중합물을 이송하면서는 중합 개시제를 투입하지 않고, 제4 반응기에 변성제로 n-헥산에 트리스(3-(트리에톡시실릴)프로필)아민이 20 중량%로 용해된 용액을 연속적으로 투입한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다(act. Li:변성제=1:0.5 몰비).
- [326]
- [327] **실험예**
- [328] **실험예 1**
- [329] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 공중합체에 대하여 스티렌 결합 함량과 1,2-비닐 결합 함량, 중량평균분자량(M_w , $\times 10^3 \text{g/mol}$), 분자량 분포(PDI, MWD), 분자량 분포 곡선, 수축인자, 질소 원자 함량 및 변성률을 각각 측정하였고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

- [330] 1) 미세구조 분석(스티렌 결합 함량(SM) 및 1,2-비닐 결합 함량(1,2-vinyl))
- [331] 상기 각 변성 공액디엔계 중합체 내 스티렌 및 1,2-비닐 결합 함량은 Varian VNMRs 500 MHz NMR을 이용하여 측정 및 분석하였다.
- [332] NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, 시료는 상기 용매에 중합체가 0.02 M가 되도록 용해시켜 준비하였다. 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 결합 함량(중량%)와 1,2-비닐 결합 함량(중량%)을 계산하였다.
- [333]
- [334] 2) 중량평균분자량(Mw), 분자량 분포(MWD), 분자량 분포 곡선
- [335] GPC(Gel permeation chromatograph)(PL GPC220, Agilent Technologies)로 하기의 조건에서 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)은 측정하고, 분자량 분포 곡선을 얻었으며, 분자량 분포(PDI, MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다.
- [336] - 컬럼: PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용
- [337] - 용매: 테트라하이드로퓨란에 2 중량%의 아민 화합물 혼합 사용
- [338] - 유속: 1 ml/min
- [339] - 시료농도: 1~2 mg/ml(THF에 희석)
- [340] - 주입량: 100 μ l
- [341] - 컬럼온도: 40°C
- [342] - Detector: Refractive index
- [343]
- [344] 3) 무니 응력 완화율(-S/R) 및 무니 완화 면적(MLRA)
- [345] Alpha Technologies 社 MV2000E의 Large Rotor를 사용하여 100°C 및 Rotor Speed 2 $\pm$ 0.02rpm의 조건에서 측정하였다. 구체적으로는 중합체를 실온(23 $\pm$ 5°C)에서 30분 이상 방치한 후 27 $\pm$ 3g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 플래튼(Platen)을 작동시켜 4분 동안 측정하여 무니점도를 얻었다. 이후 토크가 풀리면서 나타나는 무니점도 변화의 기울기 값을 측정하여 이의 절대값인 무니 응력 완화율을 얻었다. 또한, 무니 완화 면적은 로터가 정지한지 1초 후부터 120초 동안 무니 완화곡선의 적분값으로, 하기 수학식 1로 계산하였다.
- [346] [수학식 1]
- [347]
- $$A = \frac{k}{(a+1)} [t_f^{(a+1)} - t_o^{(a+1)}]$$
- [348] 상기 수학식 1에서,
- [349] A는 무니 완화 면적(MLRA)이고,
- [350] k는 무니점도계의 로터 작동을 멈추고 1초 후의 무니절편이며,

[351] a는 무니 완화율이고,

[352] t_0 은 무니 완화 개시시점이고,

[353] t_f 는 무니 완화 완료시점이다.

[354]

[355] 4) 질소 원자 함량(N 함량)

[356] NSX 분석 방법을 통해 측정하였으며, NSX 분석 방법은 극미량 질소 정량분석기 (NSX-2100H)를 이용하여 측정하였다.

[357] 구체적으로, 극미량 질소 정량분석기(Auto sampler, Horizontal furnace, PMT & Nitrogen detector)를 켜고 Ar을 250 ml/min, O₂를 350 ml/min, ozonizer 300 ml/min으로 캐리어 가스 유량을 설정하고, heater를 800°C로 설정한 후 약 3시간 동안 대기하여 분석기를 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 놓고 측정하여 area를 얻었다. 얻어진 시료의 area와 상기 검량선을 이용하여 질소 원자 함량을 계산하였다.

[358]

[359] 5) 변성률(%)

[360] 변성률(%)은 크로마토그래피 측정으로부터 얻어진 크로마토그램을 이용하여 하기 수학식 2에 따라 계산하였으며, 상기 크로마토그래피 측정은 GPC(Gel permeation chromatograph)(PL GPC220, Agilent Technologies)을 이용하여, 각 공중합체를 시클로헥산(cyclohexane)에 용해시켜 시료(1.0 mg/ml로 제조)를 제조하고 이동상 저장기에 저장하였고, 다른 이동상 저장기에 테트라하이드로퓨란(THF)을 저장하였다. 상기 이동상 저장기를 듀얼-헤드 펌프에 각각 연결하고, 먼저 공중합체가 용해된 이동상 저장기의 용액을 상기 펌프 및 루프 부피가 100 μ l인 주입기를 통해 실리카 흡착제가 충전된 컬럼으로 주입하였다. 이때, 펌프의 압력은 450 psi였고, 주입 유속은 0.7 ml/min 이었다. 이어서, 검출기(ELSD, Waters 社)로부터 공중합체 내의 미변성 공중합체 단위가 더 이상 검출되지 않는 것을 확인하고, 주입 시작 5분을 기준으로, 상기 테트라하이드로퓨란을 펌프를 통해 상기 컬럼으로 주입하였다. 이때, 펌프의 압력은 380 psi 였고, 주입 유속은 0.7 ml/min 이었다. 검출기로부터 테트라하이드로퓨란의 주입에 따라 중합체 내의 변성 공중합체 단위가 더 이상 검출되지 않는 것을 확인하고, 제2 용매의 주입을 종료하였다. 이어서, 검출된 크로마토그램 결과로부터 하기 수학식 2에 따라 변성률(%)을 계산하였다.

[361] [수학식 2]

[362] 변성률(%) =
$$\frac{\text{변성 공중합체 단위의 피크 면적}}{\text{미변성 공중합체 단위의 피크 면적} - \text{변성 공중합체 단위의 피크 면적}} \times 100$$

- [363] 상기 수학식 2에서, 상기 미변성 공중합체 단위의 피크 면적은 상기 검출기로 이송된 제1 용액에 대한 크로마토그램의 피크 면적이고, 상기 변성 공중합체 단위의 피크 면적은 상기 검출기로 이송된 제2 용액에 대한 크로마토그램의 피크 면적이다.

[364] [표1]

구분	미세구조(중량%)		GPC			-S/R	MLRA (MU-s)	변성률 (%)	N 함량 (ppm)
	SM	1,2-vinyl	분자량 분포 곡선	Mw($\times 10^3$ g/ mol)	MWD				
실시예 1	19.9	50.2	유니모달	511	2.42	1.15	651	98	240
실시예 2	20.5	50.2	유니모달	478	2.38	1.21	672	98	264
실시예 3	20.4	50.1	유니모달	507	2.28	1.14	641	99	258
실시예 4	20.5	49.8	유니모달	473	2.31	1.18	701	97	246
실시예 5	20.1	49.9	유니모달	572	2.33	1.09	682	97	255
실시예 6	20.1	50.0	유니모달	559	2.12	1.16	699	98	295
실시예 7	20.5	50.2	유니모달	487	2.30	1.12	685	98	285
비교예 1	20.4	49.5	유니모달	464	1.60	0.87	820	95	156
비교예 2	20.2	50.5	유니모달	527	1.70	0.79	840	85	86
비교예 3	20.8	50.1	유니모달	570	1.90	0.80	950	85	91
비교예 4	20.5	50.2	유니모달	490	2.40	0.85	680	98	75
비교예 5	20.4	49.8	유니모달	466	2.34	1.20	695	65	204
비교예 6	20.8	49.9	유니모달	980	1.90	0.40	1900	98	240

[365] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 7은 본 명세서에서 제시하는 조건 (i) 내지 (vii)를 동시에 모두 충족하였다.

- [366] 그러나, 비교예 1 내지 6의 경우 분자량 분포가 2.0 이하이거나, 질소 원자 함량이 100 ppm 이하, 또는 무니 응력 완화율이 0.7 미만으로 본 명세서에서 제시하는 조건 (i) 내지 (vii)를 동시에 충족하지 못하였다.
- [367] 여기에서, 비교예 1은 실시예 1과 중합 개시제를 분할투입하는 단계를 수행하지 않는 제조방법으로 제조된 것이고, 비교예 3은 중합 개시제를 분할투입하되 중합 전환율 50% 미만인 43%인 시점에 투입하는 제조방법으로 제조된 것으로, 넓은 분자량 분포 특성을 나타내지 못하였으며, 특히 비교예 1은 실시예 1과 동일한 중합 개시제 및 변성제를 사용하였음에도 불구하고 중합체 내 질소 원자 함량이 65% 수준으로 급격히 감소하였고, 비교예 3의 경우 변성률이 87% 수준으로 현저히 감소하였다.
- [368] 또한, 비교예 6의 경우 실시예 5와 동일한 중합 개시제를 사용하고 질소 함유 변성제를 사용하여 제조되어 중합체 내 질소 원자 함량은 실시예 수준으로 높았으나 분자량 분포가 2.0 미만으로 좁고 무니 응력 완화율이 0.7 미만으로 고분지화를 나타내었으며, 이때 비교예 6은 중합 개시제를 분할투입하지 않는 제조방법으로 제조된 것이다.
- [369]
- [370] 상기의 결과를 통하여, 본 발명에 따른 조건 (i) 내지 (vii)를 동시에 충족하는 변성 공액디엔계 중합체는 본 명세서에서 제시하는 제1 중합 반응기에서의 중합 전환율을 특정시점으로 조절하고, 중합 개시제를 특정시점에 분할투입하는 중합단계를 포함하는 제조방법에 의하여 제조됨으로써 상기 조건들이 동시에 조절되어 얻어질 수 있는 것임을 확인할 수 있다.
- [371]
- [372] **실험예 2**
- [373] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장 특성, 점탄성 특성 및 가공성 특성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.
- [374] 1) 고무 시편의 제조
- [375] 실시예 및 비교예의 각 변성 공액디엔계 중합체를 원료 고무로 하여 하기 표 3에 나타낸 배합 조건으로 배합하였다. 표 3 내의 원료는 원료 고무 100 중량부 기준에 대한 각 중량부이다.

[376] [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

[377] 구체적으로 상기 고무시편은 제1단 혼련 및 제2단 혼련을 통해 혼련된다. 제1단 혼련에서는 온도제어장치를 부착한 반바리 믹서를 사용하여 원료 고무, 실리카(충진제), 유기실란 커플링제(X50S, Evonik), 공정유(TDAE oil), 아연화제(ZnO), 스테아르산, 산화 방지제(TMQRD)(2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린 폴리머), 노화 방지제(6PPD((디메틸부틸)-N-페닐-페닐렌디아민) 및 왁스(Microcrystalline Wax)를 혼련하였다. 이때, 혼련기의 초기 온도를 70°C로 제어하고, 배합 완료 후 145°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.

[378]

[379] 2) 인장 특성

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

[381]

[382] 3) 점탄성 특성

[383] 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, 저온 0°C $\tan \delta$ 값이 높은 것일 수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C $\tan \delta$ 값이 낮은 것일 수록 히스테리시스 손실이 적고, 회전저항회전저항성(연비성)이 우수함을 나타내는 것이나, 하기 표 3에서 결과값은 비교예 1의 측정 결과값을 기준으로 지수화하여 나타내었으므로, 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[384]

[385] 4) 가공성 특성

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

[387] 구체적으로, MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2±0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여, 각 2차 배합물은 실온(23±5°C)에서 30분 이상 방치한 후 27±3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[388] [표3]

구분	인장특성 (Index, %)		점탄성 특성 (Index, %)		가공성 특성 (Index, %)
	인장강도	300% 모듈러스	$\tan \delta$ at 0°C	$\tan \delta$ at 60°C	
실시예 1	103	115	99	134	110
실시예 2	101	115	100	136	120
실시예 3	99	112	100	130	109
실시예 4	102	111	101	129	111
실시예 5	100	114	102	132	113
실시예 6	100	110	99	125	107
실시예 7	101	110	99	130	110
비교예 1	100	110	101	125	66
비교예 2	100	100	100	100	100
비교예 3	100	99	98	95	110
비교예 4	100	101	98	102	101
비교예 5	100	105	97	102	110
비교예 6	100	105	95	125	65

[389] 상기 표 3에서, 실시예 1 내지 7, 비교예 1 및 비교예 3 내지 6의 인장특성 및 0°C에서의 $\tan \delta$ 는 비교예 2의 측정값을 기준값으로 하여 하기 수학식 4로 계산하였으며, 60°C에서의 $\tan \delta$ 는 비교예 2의 측정값을 기준값으로 하여 하기 수학식 5로 계산하였다.

[390] [수학식 4]

[391] $\text{Index}(\%) = (\text{측정값} / \text{기준값}) \times 100$

[392] [수학식 5]

[393] $\text{Index}(\%) = (\text{기준값} / \text{측정값}) \times 100$

[394]

[395] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 내지 7은 비교예 1 내지 6 대비 인장특성, 젖은 노면 저항성, 회전저항성 및 가공성이 모두 균형 있게 현저히 우수하였다.

[396] 이때, 실시예 1 내지 7은 본 발명에서 제시하는 조건 (i) 내지 (vii)를 모두 충족하였으며, 비교예 1 내지 6은 상기 조건 중 어느 하나 이상을 충족하지 못한 것이다.

[397]

[398] 상기의 표 1 및 표 3의 결과는, 본 발명 변성 공액디엔계 중합체는 본 명세서에서 제시하는 제조방법으로 제조되어 동시에 (i) 내지 (vii)로 정의되는 특정조건을 충족할 수 있고, 이에 인장특성, 젖은 노면 저항성, 회전저항성 및 가공성이 균형 있게 개선되는 효과가 있음을 의미하는 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 공액디엔계 단량체 유래 반복단위; 및 변성제 유래 작용기를 포함하고, 하기 조건 (i) 내지 (vii)를 충족하는 것인 변성 공액디엔계 중합체:
- (i) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 분자량 분포 곡선이 유니모달이고,
 - (ii) 분자량 분포가 2.0 이상이고,
 - (iii) 중량평균 분자량이 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol이고,
 - (iv) 변성률이 70% 이상이고,
 - (v) 100°C에서 측정된 무니 응력 완화율이 0.7 이상 3.0 이하이고,
 - (vi) 하기 수학식 1로 표시되는 100°C에서 측정된 무니 완화 면적(MLRA)이 1500 MU-s 이하이고,
 - (vii) 질소 원자 함량이 중합체 중량을 기준으로 100 ppm 이상이며,
- [수학식 1]

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

상기 수학식 1에서,

A는 무니 완화 면적(MLRA)이고,

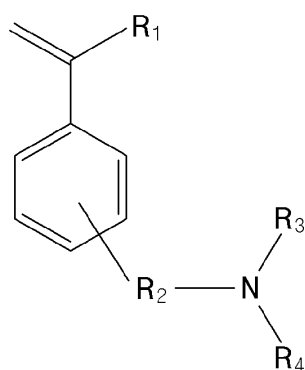
k는 무니점도계의 로터 작동을 멈추고 1초 후의 무니절편이며,

a는 무니 완화율이고,

t_o 는 무니완화 개시시점이고,

t_f 는 무니완화 완료시점이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
- 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 반복단위를 더 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체:
- [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

R_2 는 단일결합 또는 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,

상기 치환기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이다.

[청구항 3] 제2항에 있어서,

상기 화학식 1에서, R_1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_2 는 단일결합 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이며, R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴기인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

상기 변성제는 알콕시실란계 화합물인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

방향족 비닐계 단량체 유래 반복단위를 더 포함하고, 상기 방향족 비닐계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-시클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌, 1-비닐-5-헥실나프탈렌, 3-(2-피롤리디노에틸)스티렌, 4-(2-피롤리디노에틸)스티렌 및 3-(2-피롤리디노-1-메틸에틸)- α -메틸스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

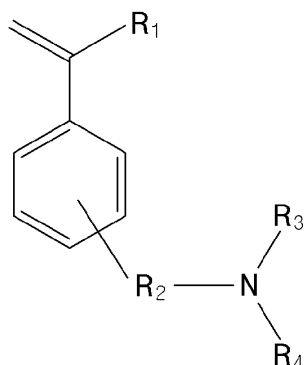
[청구항 6] 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 중합하여 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기 (S1) 단계에서 제조된 활성 중합체와 변성제를 반응 또는 커플링시키는 단계(S2)를 포함하고,

상기 (S1) 단계의 중합은 제1 중합 개시제의 존재 하에 중합을 개시하고 중합 전환율 50% 이상 95% 이하인 시점에 제2 중합 개시제를 적어도 1회 분할투입하여 중합반응을 수행하고,

상기 제1 및 제2 중합 개시제는 각각 유기금속 화합물, 공액디엔계 단량체 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조된 음이온 활성 말단을 갖는 올리고머이고,

상기 (S1) 단계는 적어도 2기의 중합 반응기에서 연속적으로 실시되며, 상기 중합 반응기 중 제1기 반응기에서의 중합 전환율은 10% 내지 50%인 것인 제1항의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R_1 은 수소 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고,

R_2 는 단일결합 또는 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로 치환기로 치환되거나 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 또는 탄소수 6 내지 30의 아릴기이고,

상기 치환기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기 및 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이다.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 올리고머는 중량평균 분자량이 100 g/mol 내지 30,000 g/mol인 것인
변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 (S1) 단계는 단량체 총 100 g 대비 0.01 mmol 내지 10 mmol의 중합
개시제를 사용하고, 상기 중합 개시제는 제1 및 제2 중합 개시제를
포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 제2 중합 개시제는 제1 중합 개시제 1 mol 대비 0.01 mol 내지 10
mol로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 분할투입은 제2 중합 개시제 전량 중 일부를 중합 전환율 50% 이상
80% 미만인 시점 동안에 1차 분할연속투입하고, 전량 중 나머지를 중합
전환율 80% 이상 95% 이하인 시점 동안에 2차 분할연속투입하는 것이며,
상기 1차 분할연속투입 및 2차 분할연속투입은 각각 투입시작부터
투입종료까지 일정속도로 제2 중합 개시제를 투입하는 것인 변성
공액디엔계 중합체의 제조방법.

[청구항 11] 제6항에 있어서,

- 상기 (S1) 단계의 중합은 극성 첨가제를 더 포함하여 실시되는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 12] 제6항에 있어서,
상기 변성제는 알콕시실란계 화합물인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항의 변성 공액디엔계 중합체 및 충전제를 포함하는 고무 조성물.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 200 중량부의 충전제를 포함하는 것인 고무 조성물.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
가황제를 더 포함하는 것인 고무 조성물.