

명세서

발명의 명칭: 변성제, 이를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 및 상기 중합체의 제조방법

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2019. 09. 27.자 한국 특허 출원 제10-2019-0119716호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 기재된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 공액디엔계 중합체의 변성에 유용하고, 충전제와의 친화력이 우수하여 공액디엔계 중합체의 배합 물성을 향상시킬 수 있는 변성제, 상기 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 및 상기 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[5]

배경기술

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

제동력과 같은 타이어 요구 물성을 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 유리전이온도를 적절히 조절함으로써 연료소모를 줄일 수 있다. 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 사용되고 있다. 예를 들어, 미국특허 제4,397,994호에는 일관능성 개시제인 알킬리튬을 이용하여 비극성 용매 하에서 스티렌-부타디엔을 중합하여 얻어진 중합체의 사슬 말단의 활성 음이온을 주석화합물과 같은 결합제를 사용하여 결합시킨 기술을 제시하였다.

- [10] 한편, 타이어 트레드의 보강성 충전제로서 카본블랙 및 실리카 등이 사용되고 있는데, 보강성 충전제로서 실리카를 이용하는 경우 저히스테리시스 손실성 및 젖은 노면 저항성이 향상된다는 장점이 있다. 그러나, 소수성 표면의 카본블랙 대비 친수성 표면의 실리카는 고무와의 친화성이 낮아 분산성이 나쁘다는 결점을 가지고 있어, 분산성을 개선시키거나 실리카-고무 간의 결합 부여를 행하기 위해 별도의 실란 커플링제를 사용할 필요가 있다. 이에, 고무 분자 말단부에 실리카와의 친화성이나 반응성을 갖는 관능기를 도입하는 방안이 이루어지고 있으나, 그 효과가 충분하지 않은 실정이다.

[11] [선행기술문헌]

[12] (특허문헌 1) US4397994 A

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 변성제로 변성되어 가공성이 우수하고, 인장강도, 내마모성, 회전저항 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [15] 또한, 본 발명은 화학식 1로 표시되는 변성제를 이용한 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [16] 아울러, 본 발명은 공액디엔계 중합체의 변성에 유용하고, 충전제와의 친화력이 우수하여 공액디엔계 중합체의 배합 물성을 향상시킬 수 있는 화학식 1로 표시되는 변성제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

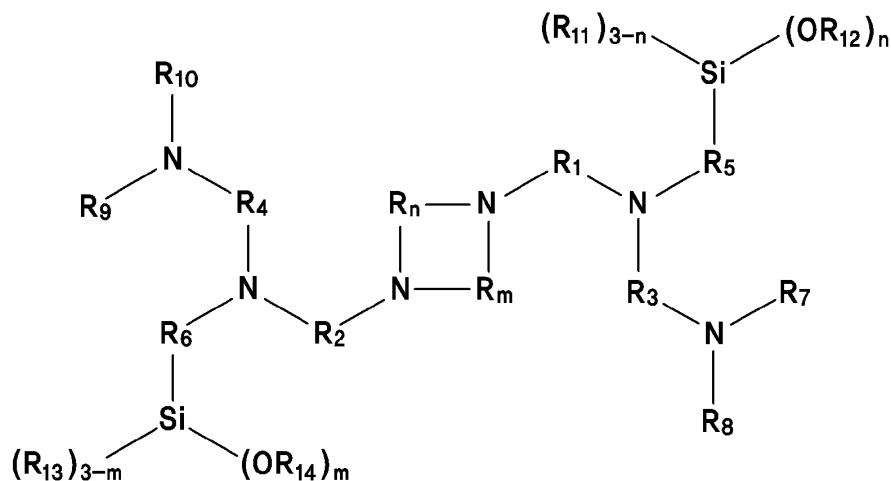
[17]

과제 해결 수단

- [18] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하고, 적어도 일측 말단에 하기 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다:

- [19] [화학식 1]

[20]



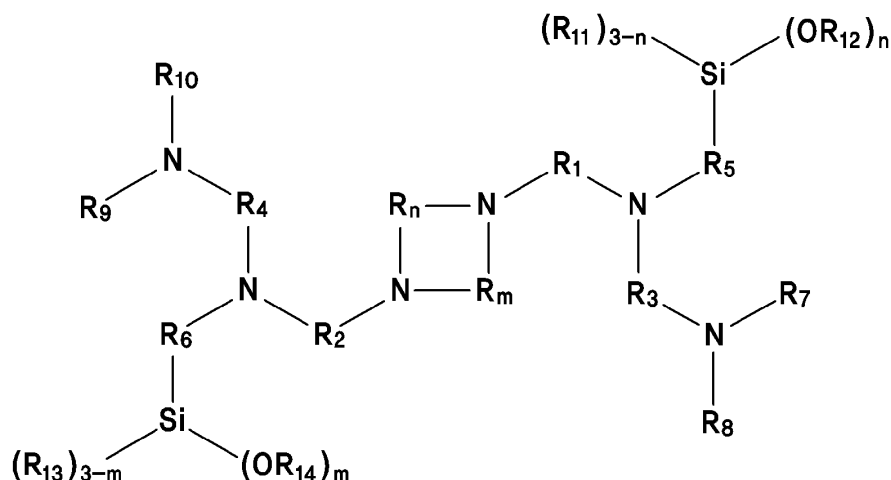
[21] 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐렌기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐렌기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴렌기이며, R_7 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 $-R_{a1}-Si(OR_{a2})_a(R_{a3})_{3-a}$ 이며, 여기서 R_{a1} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{a2} 및 R_{a3} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, a 는 0 내지 3에서 선택된 정수이고, R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며, R_m 및 R_n 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐렌기이고, m 및 n 은 1 내지 3에서 선택된 정수이며, 상기 R_1 내지 R_{14} , R_m 및 R_n 에 정의된 탄화수소기 또는 헤테로 탄화수소기는 비치환된 것이거나 치환기로 치환된 것이고, 여기서 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기이다.

[22] 또한, 본 발명은 유기 금속 화합물을 포함하는 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(S1); 및 상기 활성 중합체 및 상기 화학식 1로 표시되는 변성제를 반응시키는 단계(S2)를 포함하는 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[23] 아울러, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 변성제를 제공한다.

[24] [화학식 1]

[25]



[26] 상기 화학식 1에서,

[27] R_1 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐렌기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐렌기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴렌기이며,

[28] R_7 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 $-R_{a1}-Si(OR_{a2})_a(R_{a3})_{3-a}$ 이며, 여기서 R_{a1} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{a2} 및 R_{a3} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, a 는 0 내지 3에서 선택된 정수이고,

[29] R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

[30] R_m 및 R_n 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐렌기이고,

[31] m 및 n 은 1 내지 3에서 선택된 정수이며,

[32] 상기 R_1 내지 R_{14} , R_m 및 R_n 에 정의된 탄화수소기 또는 헤테로 탄화수소기는 비치환된 것이거나 치환기로 치환된 것이고, 여기서 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기이다.

[33]

발명의 효과

- [34] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기를 포함함으로써 충전제와의 친화력이 우수할 수 있고, 이에 배합 물성이 향상될 수 있으며, 결과적으로 가공성이 우수하고, 인장강도, 내마모성, 회전저항 및 젖은 노면 저항성이 뛰어난 효과가 있다.
- [35] 또한, 본 발명에 따른 아민 유래 작용기를 다수 포함하는 변성제는 음이온 반응성이 높아 중합체의 활성 부위와 용이하게 작용할 수 있으며, 이에 중합체를 용이하게 변성시킬 수 있다.

[36]

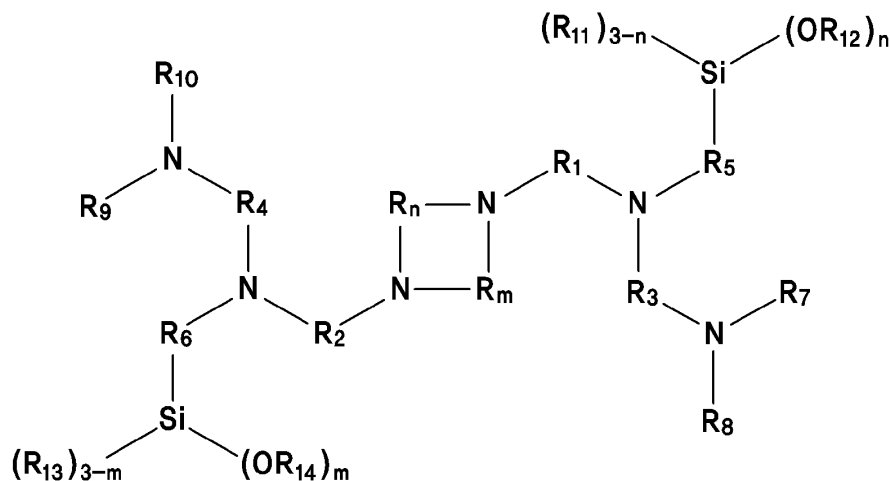
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [37] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [38] 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.
- [39]
- [40] [용어의 정의]
- [41] 본 발명에서 사용하는 용어 '치환'은 작용기, 원자단, 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환된 것을 의미할 수 있으며, 작용기, 원자단, 또는 화합물의 수소가 특정 치환기로 치환되는 경우, 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 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [42] 본 발명에서 사용하는 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1개의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있으며, 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 포함할 수 있다.
- [43] 본 발명에서 사용하는 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2개의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [44] 본 발명에서 사용하는 용어 '알킬실릴기(alkylsilyl group)'는 모노알킬실릴, 디알킬실릴 및 트리알킬실릴을 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [45] 본 발명에서 사용하는 용어 '알케닐기(alkenyl group)'는 이중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 알킬기를 의미할 수 있다.
- [46] 본 발명에서 사용하는 용어 '알카이닐기(alkynyl group)'는 삼중 결합을 1개 또는 2개 이상 포함하는 알킬기를 의미할 수 있다.
- [47] 본 발명에서 사용하는 용어 '알콕시기(alkoxy group)'는 메톡시, 에톡시,

프로폭시 및 부톡시 등과 같이 알킬기 말단의 수소가 산소 원자로 치환된 작용기, 원자단, 또는 화합물을 모두 포함하는 의미일 수 있다.

- [48] 본 발명에서 사용하는 용어 '헤테로알킬기(heteroalkyl group)'은 알킬기 내의 탄소 원자(말단의 탄소 원자는 제외)가 1개 이상의 헤테로 원자로 치환된 알킬기를 의미할 수 있다.
- [49] 본 발명에서 사용하는 용어 '시클로알킬기(cycloalkyl group)'는 환형의 포화 탄화수소일 수 있다.
- [50] 본 발명에서 사용하는 용어 '아릴기(aryl group)'은 방향족 탄화수소를 의미할 수 있고, 또한 1개의 환이 형성된 단환 방향족 탄화수소(monocyclic aromatic hydrocarbon), 또는 2개 이상의 환이 결합된 다환 방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbon)을 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [51] 본 발명에서 사용하는 용어 '헤테로고리기(heterocyclic group)'는 시클로알킬기 또는 아릴기 내의 탄소 원자가 1개 이상의 헤테로 원자로 치환된 시클로알킬기 또는 아릴기를 모두 포함하는 의미일 수 있다.
- [52] 본 발명에서 사용하는 용어 '아르알킬기(aralkyl group)'는 1개 이상의 아릴기가 반드시 치환된 알킬기를 의미한다.
- [53] 본 발명에서 용어 '단결합'은 별도의 원자 또는 분자단을 포함하지 않는 단일 공유결합 자체를 의미할 수 있다.
- [54] 본 발명에서 용어 '유래 단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.
- [55]
- [56] **변성 공액디엔계 중합체**
- [57] 본 발명은 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [58] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 포함하고, 적어도 일측 말단에 하기 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [59] [화학식 1]

[60]



[61] 상기 화학식 1에서,

[62] R_1 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐렌기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬렌기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐렌기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴렌기이며,

[63] R_7 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 2 내지 20의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 시클로알케닐기, 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기, 또는 $-R_{a1}-Si(OR_{a2})_a(R_{a3})_{3-a}$ 이며, 여기서 R_{a1} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{a2} 및 R_{a3} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, a 는 0 내지 3에서 선택된 정수이고,

[64] R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

[65] R_m 및 R_n 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기, 또는 탄소수 2 내지 4의 알케닐렌기이고,

[66] m 및 n 은 1 내지 3에서 선택된 정수이며,

[67] 상기 R_1 내지 R_{14} , R_m 및 R_n 에 정의된 탄화수소기 또는 헤테로 탄화수소기는 비치환된 것이거나 치환기로 치환된 것이고, 여기서 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 2 내지 10의 알카이닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기이다.

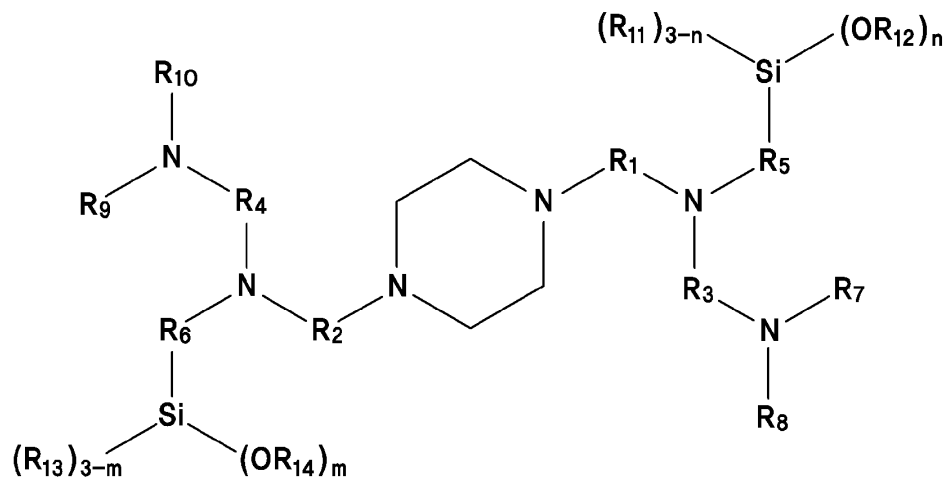
[68] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌기, 탄소수 5 내지 20의

시클로알킬렌기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴렌기이다.

- [69] 또, R_7 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기, 또는 $-R_{a1}-Si(OR_{a2})_a(R_{a3})_{3-a}$ 이며, 여기서 R_{a1} 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, R_{a2} 및 R_{a3} 는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며, a 는 0 내지 3에서 선택된 정수이다.
- [70] 또한, R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이며, R_m 및 R_n 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 2의 알킬렌기, 또는 탄소수 2의 알케닐렌기이고, m 및 n 은 1 내지 3에서 선택된 정수이다.
- [71] 그리고, 상기 R_1 내지 R_{14} , R_m 및 R_n 에 정의된 탄화수소기 또는 헤테로 탄화수소기는 비치환된 것이거나 치환기로 치환된 것이고, 여기서 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기이다.
- [72] 상세하게는, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1e로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.

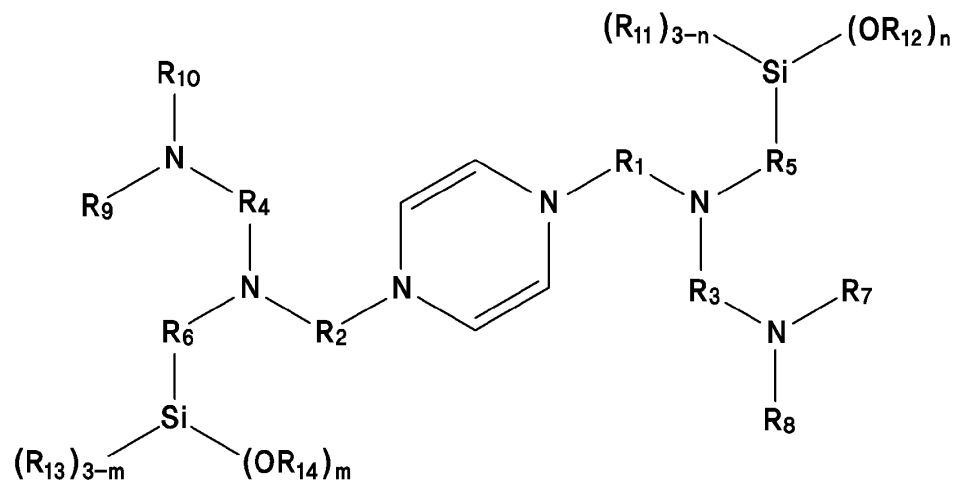
[73] [화학식 1a]

[74]



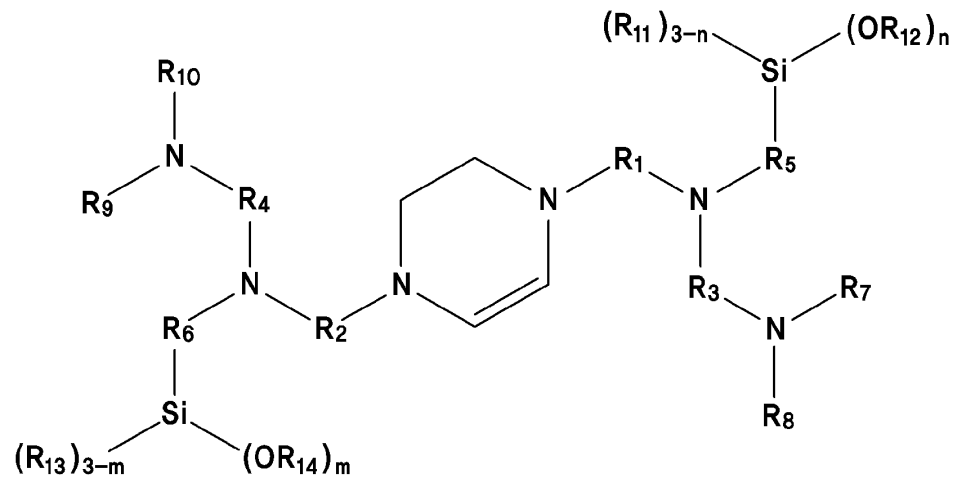
[75] [화학식 1b]

[76]



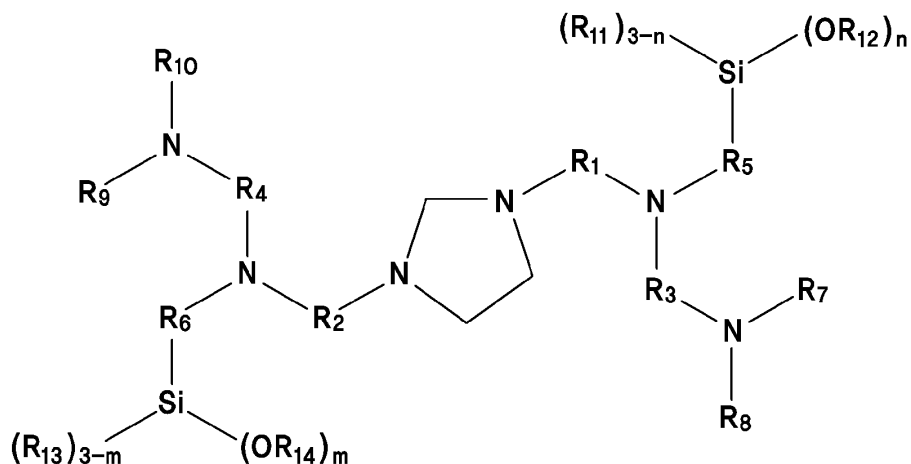
[77] [화학식 1c]

[78]



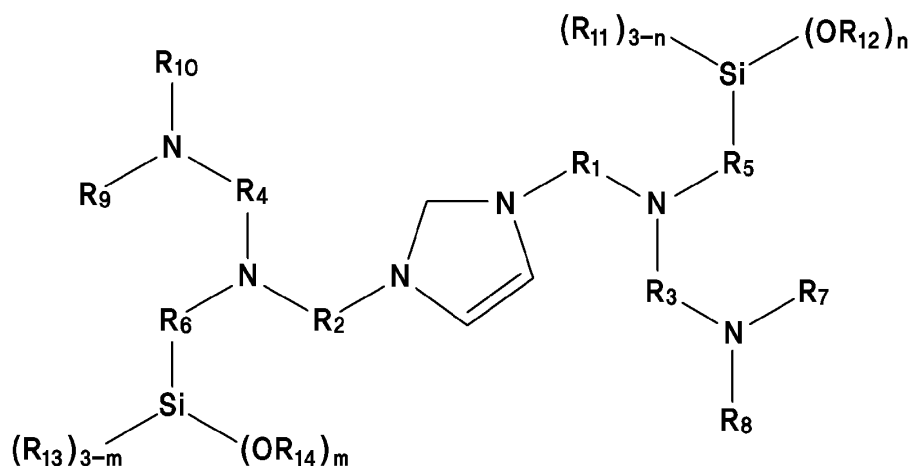
[79] [화학식 1d]

[80]



[81] [화학적 1e]

[82]



[83] 상기 화학식 1a 내지 화학식 1e에서, R_1 내지 R_{14} , m 및 n 의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[84]

[85] 더 구체적으로는, 상기 화학식 1 및 화학식 1a 내지 화학식 1e에서, R_1 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬렌기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이다.

[86] 또, R_7 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 5 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴기이다.

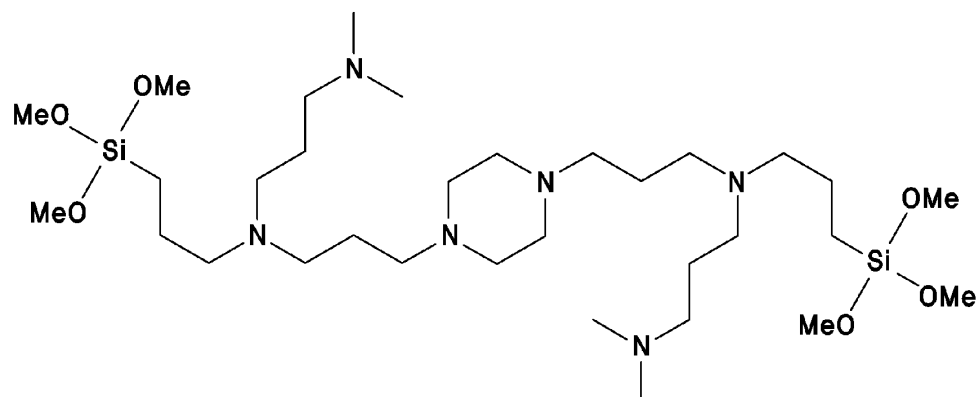
[87] 또한, R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이며, R_m 및 R_n 은 서로 독립적으로 메틸렌기, 에틸렌기 또는 에테닐렌기이고, m 및 n 은 1 내지 3에서 선택된 정수이다.

- [88] 그리고, 상기 R_1 내지 R_{14} 에 정의된 탄화수소기 또는 헤테로 탄화수소기는 비치환된 것이거나 치환기로 치환된 것이고, 여기서 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 헤테로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴기이다.
- [89]
- [90] 보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1 및 화학식 1a 내지 화학식 1e에서, R_1 내지 R_6 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기, 탄소수 2 내지 5의 알케닐렌기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬렌기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기이다.
- [91] 또, R_7 내지 R_{10} 은 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬기, 탄소수 1 내지 5의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 10의 아릴기, 또는 탄소수 5 내지 10의 헤테로아릴기이다.
- [92] 또한, R_{11} 내지 R_{14} 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이며, R_m 및 R_n 은 서로 독립적으로 메틸렌기, 에틸렌기 또는 에틸레닐기이고, m 및 n 은 1 내지 3에서 선택된 정수이다.
- [93] 그리고, 상기 R_1 내지 R_{14} , R_m 및 R_n 에 정의된 탄화수소기 또는 헤테로 탄화수소기는 비치환된 것이거나 치환기로 치환된 것이고, 여기서 치환기는 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 1 내지 5의 헤테로알킬기, 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이다.
- [94] 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 화합물 코어에 질소 원자가 2개 포함된 헤테로 고리를 포함한 아민 유래 작용기가 분자 내 6개 포함되고, 알콕시실란 작용기가 2개 이상 포함된 화합물이 적용된 것으로서, 충전제와의 친화력 향상에 큰 도움을 줄 수 있고, 중합체의 선형성 증가로 가공성을 향상시킬 수 있고 회전저항 특성의 향상을 기대할 수 있다.
- [95] 구체적으로, 코어에 고리형의 N 원자 포함 헤테로 고리가 분자 중심부에 존재하고 추가적으로 아미노기가 분자 내에 4개 더 포함되어 더욱 향상된 충전제와의 친화력을 기대할 수 있으며, 6개의 아미노기 및 알콕시실란기들이 모두 직접적으로 단결합을 통해 결합되지 않고 탄화수소기를 연결기로 가짐으로써 상대적으로 자유로운 탄화수소 결합 움직임으로 충전제와 상호작용 가능성을 높여 충전제 친화력이 보다 향상된 효과가 구현될 수 있으며, 알콕시실란기의 개수가 2개임으로 인해 선형성 증가의 효과를 통해 가공성 향상을 기대할 수 있다.
- [96] 또한, 알콕시실란기의 개수가 증가하는 경우에는 대칭적으로 증가하는 것이 바람직하며, 만일 어느 한 쪽 모이어티에만 알콕시실란 작용기가 증가하는 경우에는 선형성이 감소할 우려가 있기 때문에, 이 점 또한 유의하여 변성제를 적용할 필요가 있다.
- [97]
- [98] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-10으로 표시되는 화합물에서 선택되는 하나 이상인

것일 수 있다.

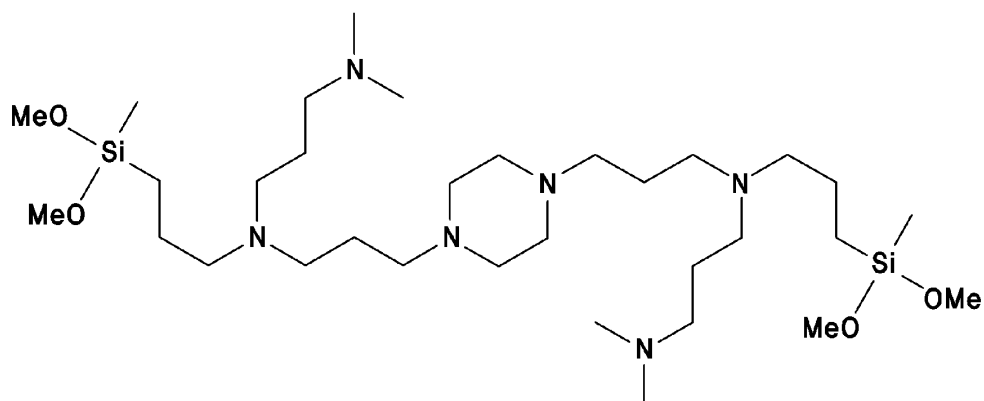
[99] [화학식 1-1]

[100]



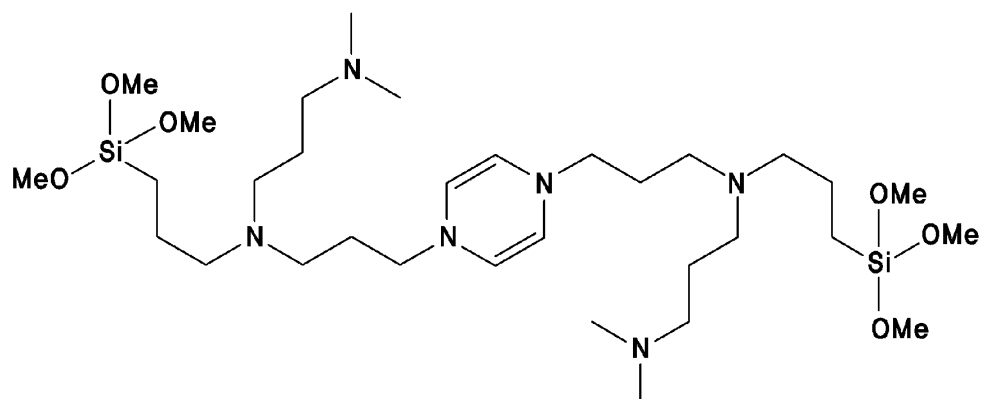
[101] [화학식 1-2]

[102]



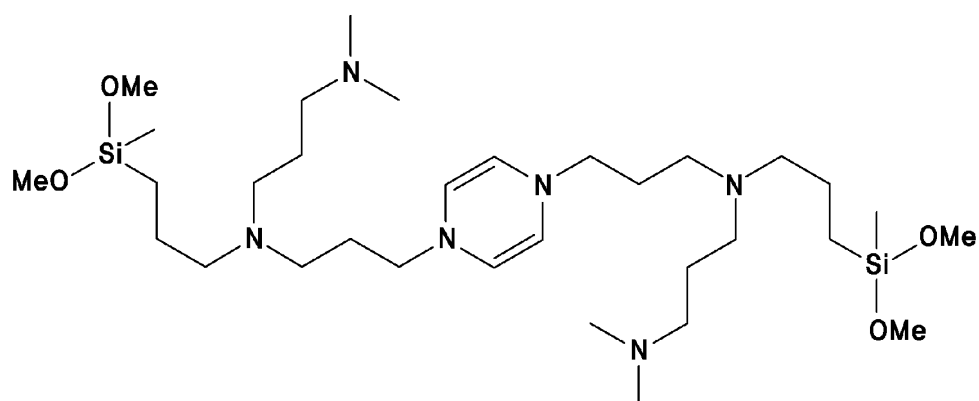
[103] [화학식 1-3]

[104]



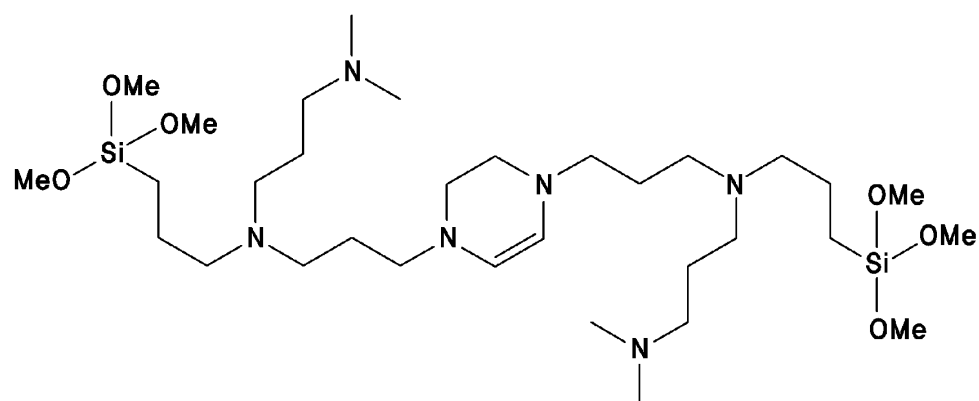
[105] [화학식 1-4]

[106]



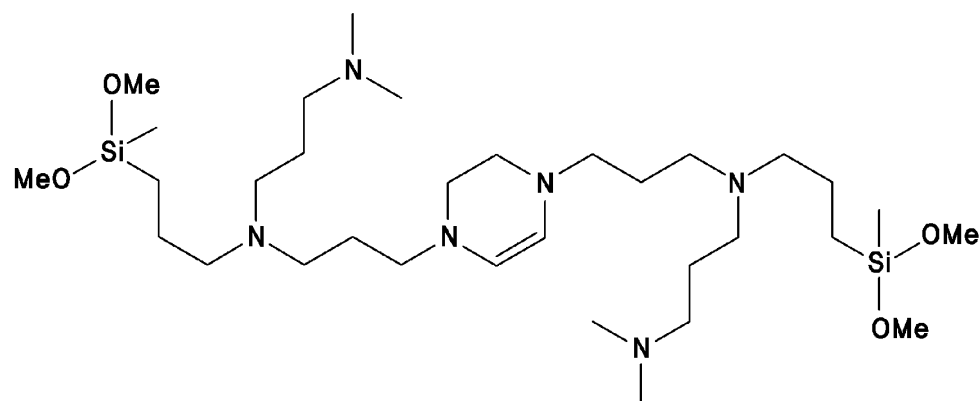
[107] [화학식 1-5]

[108]



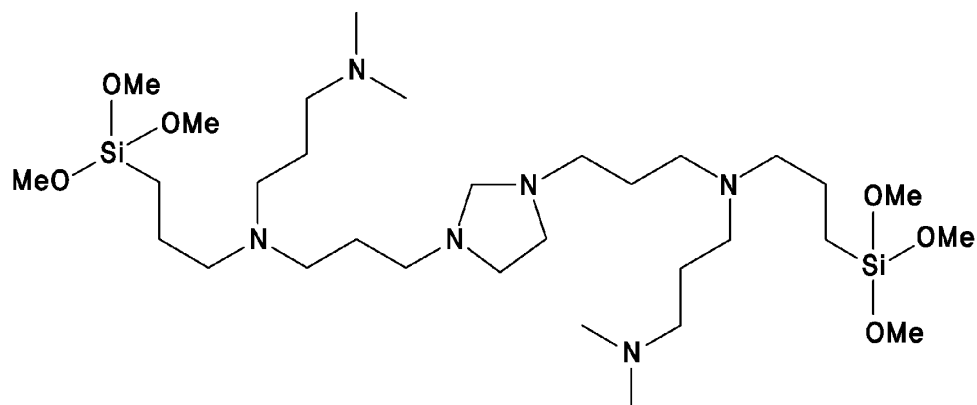
[109] [화학식 1-6]

[110]



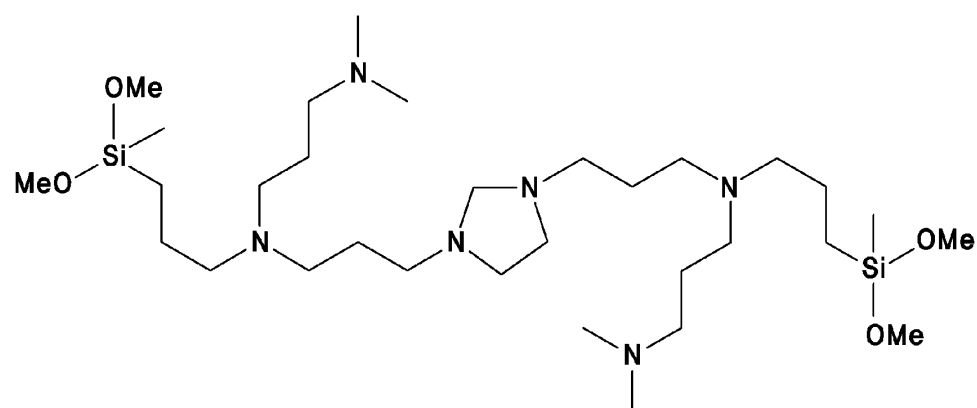
[111] [화학식 1-7]

[112]



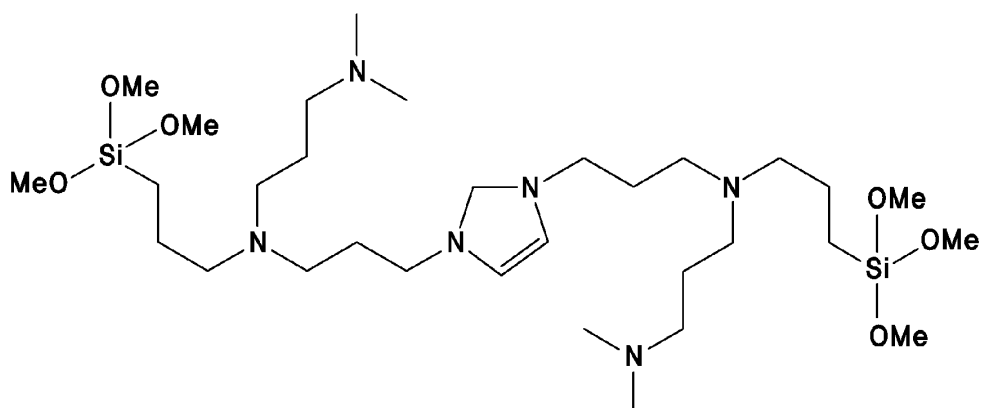
[113] [화학식 1-8]

[114]



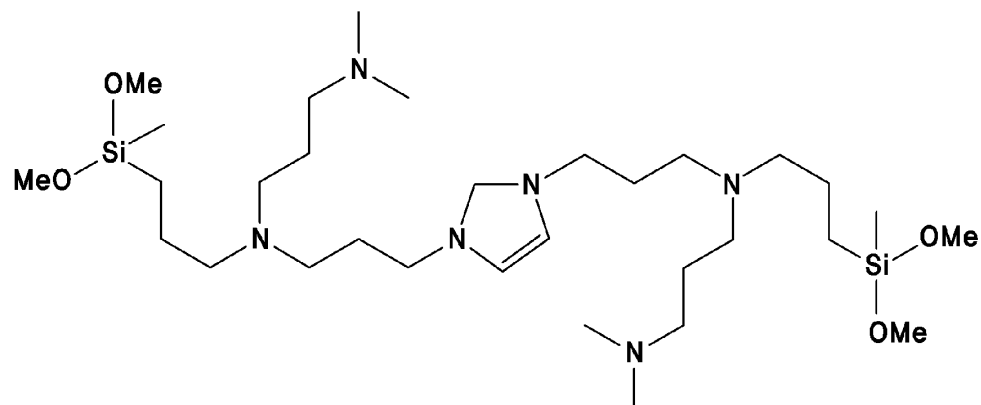
[115] [화학식 1-9]

[116]



[117] [화학식 1-10]

[118]



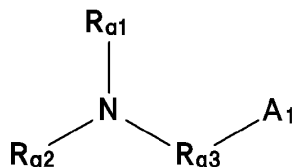
[119] 상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-10에서, Me는 메틸기이다.

[120]

[121] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 통상의 유기합성을 통해 제조할 수 있으며, 예컨대 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 불활성화 분위기 하에서, 극성 비양자성 유기용매의 존재 하에 하기 화학식 a 및 화학식 b를 반응시켜 화학식 c로 표시되는 중간체를 제조한 후, 불활성화 분위기 하에서 극성 비양자성 유기 용매의 존재 하에 상기 중간체와 화학식 d를 반응시켜 제조할 수 있다.

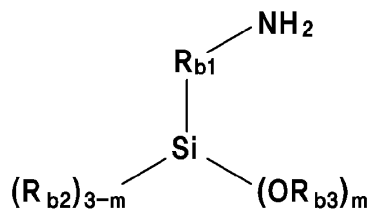
[122] [화학식 a]

[123]



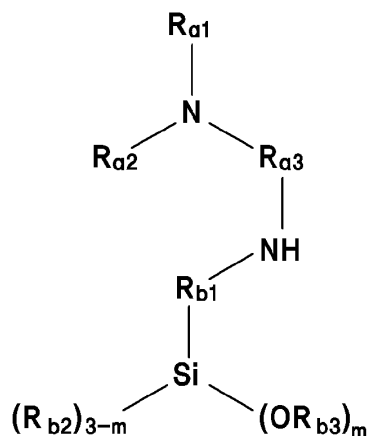
[124] [화학식 b]

[125]



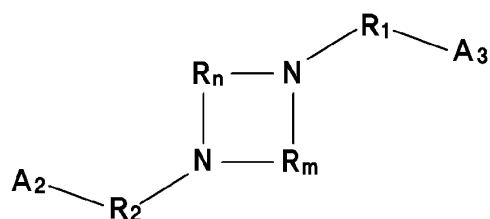
[126] [화학식 c]

[127]



[128] [화학식 d]

[129]



[130] 상기 화학식 a 내지 화학식 d에서,

[131] R_{a1} 및 R_{a2} 는 각각 화학식 1에서 R_9 및 R_{10} 의 정의와 같고, R_{1c} 는 화학식 1에서 R_4 의 정의와 같고, R_{b1} 은 화학식 1에서 R_6 의 정의와 같고, R_{b2} 및 R_{b3} 는 각각 화학식 1에서 R_{13} 및 R_{14} 와 같으며, R_1 내지 R_4 및 X 는 화학식 1에서 정의한 바와 같고, A_1 내지 A_3 는 각각 Br 또는 Cl이며, R_1 , R_2 , R_n , R_m 및 m 은 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[132] 또한, 상기 화학식 a 및 화학식 b, 그리고 화학식 c로 표시되는 중간체와 화학식 d는 화학양론비를 고려하여 반응이 용이하게 하는 적절한 비율로 반응시키는 것일 수 있고, 예시적으로 화학식 a 및 화학식 b는 1:1 내지 1:5의 몰비로, 화학식 c로 표시되는 중간체와 화학식 d는 1:1 내지 1:5의 몰비로 반응시킬 수 있다. 다만, 반응활성이 충분한 조건 하에서는, 상기 화학식 a 및 화학식 b, 그리고 화학식 c 및 화학식 d 각각 1:1 몰비에 가까운 비율로 반응시키는 것이 미반응물 정제를 용이하게 하는 측면에서 바람직할 수 있다.

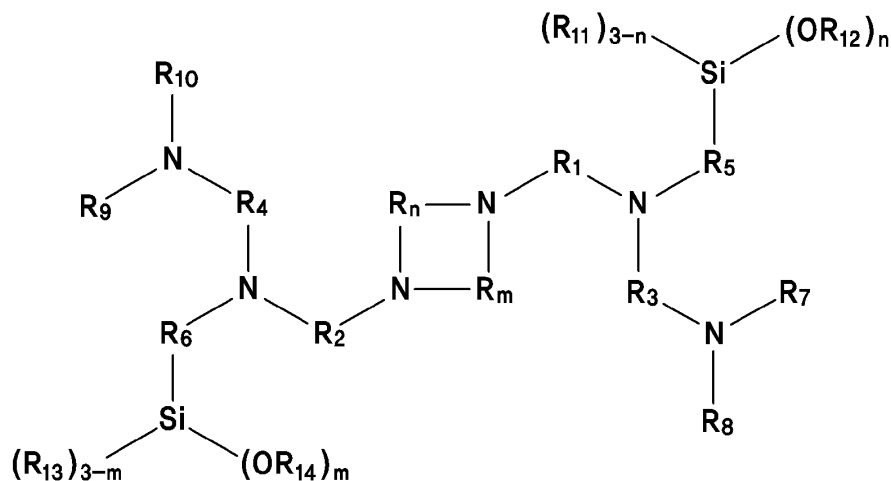
[133] 또한, 상기 극성 비양자성 유기용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 피리딘, 아세토니트릴, 에틸아세테이트, DMSO(dimethyl sulfoxide) 및 DMF(dimethylformamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[134]

- [135] 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위는 공액디엔계 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 상기 공액디엔계 단량체는 일례로 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.
- [136] 한편, 상기 변성 공액디엔계 공중합체는 일례로 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위와 함께 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다.
- [137] 상기 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위는 방향족 비닐 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 상기 방향족 비닐 단량체는 일례로 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.
- [138] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 포함하는 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위를 최소 20 중량%, 30 중량%, 40 중량%, 50 중량%, 55 중량% 혹은 60 중량%로 포함할 수 있고, 최대 95 중량%, 90 중량%, 혹은 80 중량%로 포함할 수 있으며, 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 최소 5 중량%, 10 중량%, 또는 20 중량%로 포함할 수 있으며, 최대 80 중량%, 70 중량%, 60 중량%, 55 중량%, 50 중량%, 45 중량%, 혹은 40 중량%로 포함할 수 있고, 이 범위 내에서 회전저항, 젖은 노면 저항성 및 내마모성이 우수한 효과가 있다.
- [139] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있고, 이 경우 각 물성 간의 밸런스가 우수한 효과가 있다. 상기 랜덤 공중합체는 공중합체를 이루는 반복 단위가 무질서하게 배열된 것을 의미할 수 있다.
- [140]
- [141] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(M_n)이 10,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol, 50,000 g/mol 내지 1,800,000 g/mol, 또는 120,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol일 수 있고, 중량평균 분자량(M_w)이 10,000 g/mol 내지 5,000,000 g/mol, 100,000 g/mol 내지 3,500,000 g/mol, 또는 120,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol일 수 있고, 이 범위 내에서 회전저항 및 젖은 노면 저항성이 우수한 효과가 있다. 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 분자량 분포(M_w/M_n)가 1.0 내지 8.0, 1.0 내지 4.0, 또는 1.0 내지 3.5일 수 있고, 이 범위 내에서 물성 간의 물성 밸런스가 우수한 효과가 있다.
- [142] 여기에서, 상기 중량평균 분자량(M_w) 및 수평균 분자량(M_n)은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이며, 분자량 분포(M_w/M_n)는 다분산성(polydispersity)이라고도 불리며, 중량평균 분자량(M_w)과 수평균 분자량(M_n)과의 비(M_w/M_n)로 계산하였다.

- [143] 또 다른 예로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무니 점도(Mooney viscosity)가 100°C에서 20 내지 150일 수 있고, 140°C에서 20 내지 150일 수 있으며, 이 범위 내에서 가공성 및 생산성이 우수한 효과가 있다.
- [144] 여기에서, 상기 무니점도는 무니점도계, 예컨대 MV2000E(ALPHA Technologies 社)의 Large Rotor를 사용하여 100°C 및 140°C, Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm의 조건에서 측정하였다. 구체적으로 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 측정하였다.
- [145] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 또는 10 중량% 내지 60 중량%일 수 있고, 이 범위 내에서 유리전이온도가 적절한 범위로 조절될 수 있어 회전저항, 젖은 노면 저항성 및 저연비성이 우수한 효과가 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.
- [146] 한편, 본 발명에서 사용하는 용어 '유래 반복 단위', '유래 작용기' 및 '유래기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있다.
- [147]
- [148] 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법
- [149] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [150] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 유기 금속 화합물을 포함하는 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 활성 중합체 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 변성제와 반응시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [151] [화학식 1]

[152]



[153] 상기 화학식 1의 각 치환기에 대한 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[154]

[155] 상기 단계 1은 유기 금속 화합물이 결합된 활성 중합체를 제조하기 위한 단계로, 유기 금속 화합물을 포함하는 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합함으로써 수행할 수 있다.

[156] 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.

[157] 상기 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체는 앞서 정의한 바와 같다.

[158]

[159] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol, 0.05 mmol 내지 5 mmol, 0.1 mmol 내지 2 mmol, 또는 0.1 mmol 내지 1 mmol로 사용할 수 있다.

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

[161] 한편, 상기 단계 1의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시할 수 있으며, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100g을 기준으로 0.001g 내지 50g, 0.001g 내지 10g, 또는 0.005g 내지 0.1g의 첨가할 수 있다. 또한, 상기 극성 첨가제는

테트라하이드로퓨란, 2,2-디(테트라하이드로퓨릴)프로판, 디에틸에테르, 시클로펜틸에테르, 디프로필에테르, 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 있으며, 상기 극성 첨가제를 포함하는 경우 공액디엔계 단량체, 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도하는 효과가 있다.

- [162] 상기 단계 1의 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 단계 1의 중합은 승온 중합, 등온 중합 또는 정온 중합(단열 중합)일 수 있고, 상기 정온 중합은 유기 금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 의미할 수 있고, 상기 승온 중합은 상기 유기 금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하여 온도를 증가시키는 중합방법을 의미할 수 있으며, 상기 등온 중합은 상기 유기 금속 화합물을 투입한 이후 열을 가하여 열을 증가시키거나 열을 뺏어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 의미할 수 있다.
- [163] 또한, 상기 단계 1의 중합은 일례로 상기 중합은 -20°C 내지 200°C, 0°C 내지 150°C 또는 10°C 내지 120°C의 온도범위에서 실시될 수 있다.
- [164] 상기 단계 1에 의해 제조된 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.
- [165]
- [166] 상기 단계 2는 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위하여, 상기 활성 중합체와 상기 화학식 1로 표시되는 변성제를 반응시키는 단계이다.
- [167] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol, 0.01 mmol 내지 5 mmol, 또는 0.02 mmol 내지 3 mmol의 양으로 사용할 수 있다.
- [168] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제와 유기 금속 화합물은 1:0.1 내지 1:10의 몰비, 1:0.1 내지 1:5의 몰비, 또는 1:0.2 내지 1:3의 몰비로 사용할 수 있고, 이 범위 내에서 최적 성능의 변성 반응을 수행할 수 있어, 고변성률의 공액디엔계 중합체를 수득할 수 있다.
- [169] 상기 단계 2의 반응은 활성 중합체에 상기 변성제로부터 유래된 작용기를 도입시키기 위한 변성 반응으로, 0°C 내지 90°C에서 1분 내지 5시간 동안 반응을 수행하는 것일 수 있다.
- [170] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은

회분식(배치식) 또는 1종 이상의 반응기를 포함하는 연속식 중합방법에 의하여 수행하는 것일 수 있다.

- [171] 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 일례로 본 발명의 상기 단계 2에 이어서, 필요에 따라 용매 및 미반응 단량체 회수 및 건조 단계들 중 1 이상의 단계를 더 포함할 수 있다.

[172]

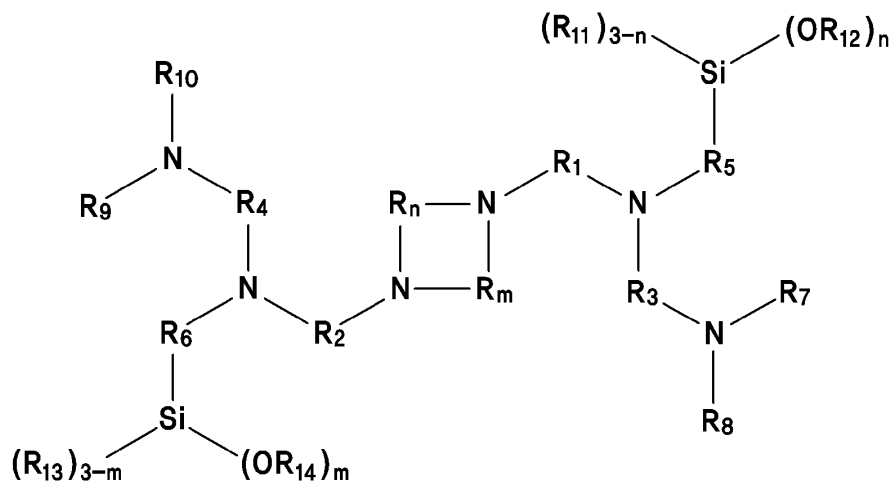
[173] 변성제

- [174] 아울러, 본 발명은 중합체, 특히 공액디엔계 중합체의 변성에 유용하며, 충전제와의 친화력이 우수하여 중합체에 우수한 배합 물성을 부여할 수 있는 변성제를 제공한다.

- [175] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성제는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[176] [화학식 1]

[177]



- [178] 상기 화학식 1의 각 치환기에 대한 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[179]

[180] 고무 조성물

- [181] 더 나아가, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

- [182] 본 발명의 일 실시예에 따른 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.

- [183] 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.

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

3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술폜드,
비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술폜드,
3-머캅토프로필디메톡시메틸실란,
디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술폜드 또는
디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술폜드 등일 수 있으며, 이들 중
어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 보강성 개선
효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술폜드 또는
3-트리메톡시실릴프로필벤조티아질테트라술폜드일 수 있다.

- [187] 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.
- [188] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 황 가교성일 수 있고, 가황제를
더 포함할 수 있다. 상기 가황제는 구체적으로 황 분말일 수 있고, 고무 성분 100
중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서
가황 고무 조성물의 필요한 탄성을 및 강도를 확보함과 동시에 저연비성이
뛰어난 효과가 있다.
- [189] 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.
- [190] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토편조티아졸),
DM(디벤조티아질디술폜드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술폜아미드) 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.
- [191] 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.
- [192] 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.

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

[194] 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.

[195]

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

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

[198]

[199] 실시예

[200] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[201] 제조예 1

[202] (1) N¹,N¹-디메틸-N³-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민(N¹,N¹-dimethyl-N³-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1,3-diamine)의 제조

[203] 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 3-클로로-N,N-디메틸프로판-1-아민(3-chloro-N,N-dimethylpropan-1-amine) 1.22 g(10 mmol) 및 3-(트리메톡시실릴)프로판-1-아민(3-(trimethoxysilyl)propan-1-amine) 3.59 g(20 mmol)을 넣고 감압하여 수분을 완전히 제거하고 아르곤 분위기 하에서 피리딘(pyridine) 500 ml를 넣은 후 환류시키며 10시간 동안 반응시켜 중간체인 N¹,N¹-디메틸-N³-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민을 제조하였다(수율 80%). 이를 정제하고, ¹H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 합성되었음을 확인하였다.

[204] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 3.55 (s, 9H), 2.53-2.55 (m, 4H), 2.36-2.40 (m, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.53-1.60 (m, 2H), 1.50 (s, 1H), 1.33-1.39 (m, 2H), 0.50-0.56 (m, 2H).

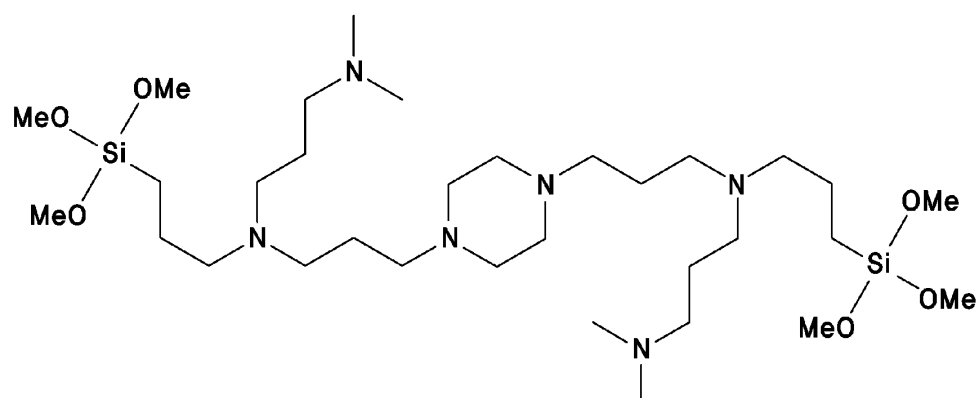
[205]

[206] (2) N¹,N¹-(피페라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N³,N³-디메틸-N¹-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)(N¹,N¹-(piperazine-1,4-diylbis(propan-3,1-diyl))bis(N³,N³-dimethyl-N¹-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1,3-diamine))의 제조

- [207] 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 1,4-비스(3-클로로프로필)피페라진(1,4-bis(3-chloropropyl)piperazine) 1.20 g(5 mmol) 및 상기 (1)에서 제조된 N¹,N¹-디메틸-N³-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민 5.29 g(20 mmol) 을 투입하고, 감압하여 수분을 완전히 제거하고 아르곤 분위기 하에서 피리딘 500 ml을 투입한 후 환류시키며 24시간 동안 반응시켜 하기 화학식 1-1로 표시되는 N¹,N¹-(피페라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N³,N³-디메틸-N¹-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)을 제조하였다(수율 55%). 이를 정제하여, ¹H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 합성되었음을 확인하였다.

[208] [화학식 1-1]

[209]



- [210] 상기 화학식 1-1에서, Me는 메틸기이다.
- [211] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 3.55 (s, 9H), 2.43-2.48 (m, 4H), 2.36-2.40 (m, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.53-1.60 (m, 2H), 1.50 (s, 1H), 1.33-1.39 (m, 2H), 0.50-0.56 (m, 4H)
- [212]
- [213] **제조예 2**
- [214] (1) N¹-(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-N³,N³-디메틸프로판-1,3-디아민(N¹-(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-N³,N³-dimethylpropan-1,3-diamine)의 제조
- [215] 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에 3-클로로-N,N-디메틸프로판-1-아민 1.22 g(10 mmol) 및 3-(디메톡시(메틸)실릴)프로판-1-아민(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propan-1-amine) 3.27 g(20 mmol)을 넣고 감압하여 수분을 완전히 제거하고 아르곤 분위기 하에서 피리딘(pyridine) 500 ml를 넣은 후 환류시키며 10시간 동안 반응시켜 중간체인 N¹-(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-N³,N³-디메틸프로판-1,3-디아민을 제조하였다(수율 80%). 이를 정제하고, ¹H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 합성되었음을 확인하였다.
- [216] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 3.55 (s, 9H), 2.53-2.55 (m, 4H), 2.36-2.40 (m, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.53-1.60 (m, 2H), 1.50 (s, 1H), 1.33-1.39 (m, 2H), 0.59-0.62 (m, 2H),

0.15 (s, 3H).

[217]

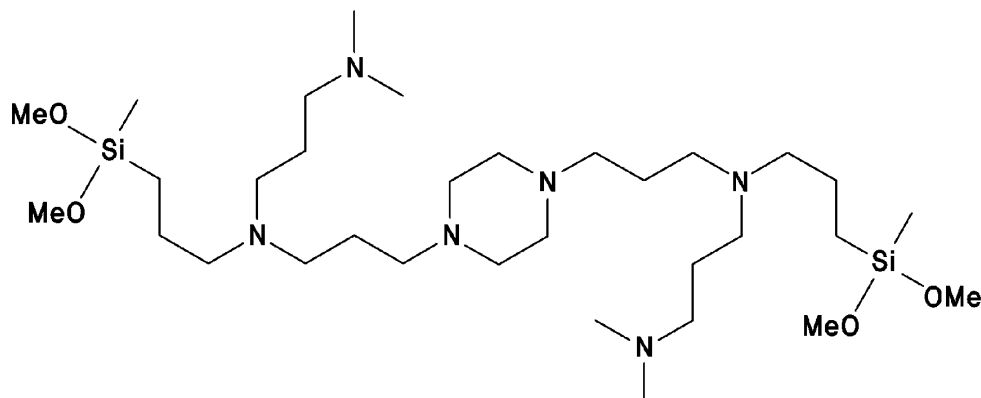
[218] (2) N¹,N¹-(피페라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N¹-(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-N³,N³-디메틸프로판-1,3-디아민)(N¹,N¹-(piperazine-1,4-diylbis(propan-3,1-diyl))bis(N¹-(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-N³,N³-dimethylpropan-1,3-diamine))의 제조

[219] 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에

1,4-비스(3-클로로프로필)피페라진(1,4-bis(3-chloropropyl)piperazine) 1.20 g(5 mmol) 및 상기 (1)에서 제조된 N¹-(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-N³,N³-디메틸프로판-1,3-디아민 4.96 g(20 mmol) 을 투입하고, 감압하여 수분을 완전히 제거하고 아르곤 분위기 하에서 피리딘 500 ml을 투입한 후 환류시키며 24시간 동안 반응시켜 하기 화학식 1-2로 표시되는 N¹,N¹-(피페라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N³,N³-디메틸-N¹-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)을 제조하였다(수율 55%). 이를 정제하여, ¹H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 합성되었음을 확인하였다.

[220] [화학식 1-2]

[221]



[222] 상기 화학식 1-1에서, Me는 메틸기이다.

[223] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 3.55 (s, 12H), 2.43-2.48 (m, 4H), 2.36-2.40 (m, 16H), 2.27-2.31 (m, 8H), 2.15 (s, 12H), 1.53-1.60 (m, 8H), 1.33-1.39 (m, 4H), 0.59-0.62 (m, 4H), 0.15 (s, 6H).

[224]

[225] 제조예 3

[226] 1) N¹,N¹-디메틸-N³-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민(N¹,N¹-dimethyl-N³-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1,3-diamine)의 제조

[227] 상기 제조예 1의 (1)과 동일하게 수행하여 중간체인 N¹,N¹-디메틸-N³-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민을 제조하였다(수율 80%). 이를 정제하고, ¹H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 합성되었음을

확인하였다.

[228] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 3.55 (s, 9H), 2.53-2.55 (m, 4H), 2.36-2.40 (m, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.53-1.60 (m, 2H), 1.50 (s, 1H), 1.33-1.39 (m, 2H), 0.50-0.56 (m, 2H).

[229]

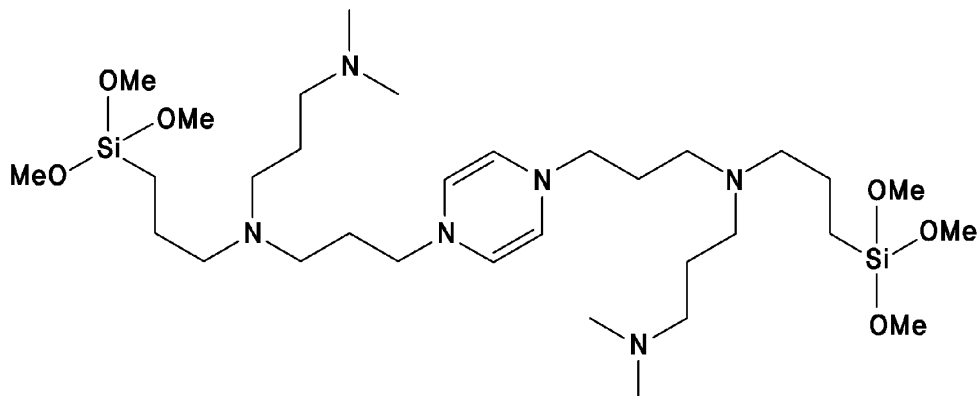
[230] (2) N^1, N^1 -(피라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N^3, N^3 -디메틸- N^1 -(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)(N^1, N^1 -(pyrazine-1,4-diylbis(propa n-3,1-diyl))bis(N^3, N^3 -dimethyl- N^1 -(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1,3-diamine))의 제조

[231] 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에

1,4-비스(3-클로로프로필)-1,4-디하이드로피라진(1,4-bis(3-chloropropyl)-1,4-dihyd ropyrazine) 1.18 g(5 mmol) 및 상기 (1)에서 제조된 N^1, N^1 -디메틸- N^3 -(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민 5.29 g(20 mmol) 을 투입하고, 감압하여 수분을 완전히 제거하고 아르곤 분위기 하에서 피리딘 500 ml을 투입한 후 환류시키며 24시간 동안 반응시켜 하기 화학식 1-3으로 표시되는 N^1, N^1 -(피라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N^3, N^3 -디메틸- N^1 -(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)을 제조하였다(수율 50%). 이를 정제하여, ^1H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 합성되었음을 확인하였다.

[232] [화학식 1-3]

[233]



[234] 상기 화학식 1-3에서, Me는 메틸기이다.

[235] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 5.45 (s, 4H), 3.55 (s, 18H), 2.43-2.48 (m, 4H), 2.36-2.40 (m, 16H), 2.15 (s, 12H), 1.53-1.60 (m, 8H), 1.33-1.39 (m, 4H), 0.50-0.56 (m, 4H).

[236]

[237] 제조예 4

[238] 1) N^1, N^1 -디메틸- N^3 -(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민(N^1, N^1 -dimethyl- N^3 -(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1,3-diamine)의 제조

[239] 상기 제조예 1의 (1)과 동일하게 수행하여 중간체인 N^1, N^1 -디메틸- N^3

-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민을 제조하였다(수율 80%). 이를 정제하고, ^1H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 합성되었음을 확인하였다.

[240] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 3.55 (s, 9H), 2.53-2.55 (m, 4H), 2.36-2.40 (m, 2H), 2.15 (s, 6H), 1.53-1.60 (m, 2H), 1.50 (s, 1H), 1.33-1.39 (m, 2H), 0.50-0.56 (m, 2H).

[241]

[242] (2) N^1, N^1 -(이미다졸리딘-1,3-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N^3, N^3 -디메틸- N^1 -(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)(N^1, N^1 -(imidazolidine-1,4-diylbis(propan-3,1-diyl))bis(N^3, N^3 -dimethyl- N^1 -(3-(trimethoxysilyl)propyl)propan-1,3-diamine))의 제조

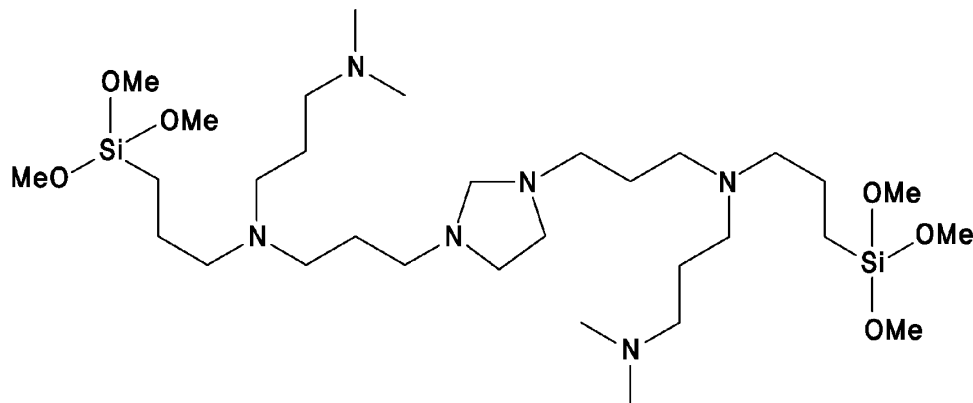
[243] 쉬링크 라인이 연결된 1L 둥근바닥플라스크에

1,3-비스(3-클로로프로필)이미다졸리딘(1,3-bis(3-chloropropyl)imidazolidine) 1.13 g(5 mmol) 및 상기 (1)에서 제조된 N^1, N^1 -디메틸- N^3

-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민 5.29 g(20 mmol)을 투입하고, 감압하여 수분을 완전히 제거하고 아르곤 분위기 하에서 피리딘 500 ml을 투입한 후 환류시키며 24시간 동안 반응시켜 하기 화학식 1-7로 표시되는 N^1, N^1 -(이미다졸리딘-1,3-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N^3, N^3 -디메틸- N^1 -(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)을 제조하였다(수율 59%). 이를 정제하여, ^1H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 합성되었음을 확인하였다.

[244] [화학식 1-7]

[245]



[246] 상기 화학식 1-7에서, Me는 메틸기이다.

[247] ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz): δ 3.55 (s, 18H), 3.45 (s, 2H), 2.43-2.48 (m, 8H), 2.36-2.40 (m, 16H), 2.15 (s, 12H), 1.53-1.60 (m, 8H), 1.33-1.39 (m, 4H), 0.50-0.56 (m, 4H).

[248]

[249] 제조예 5

[250] 1) N^1 -(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로)필- N^3, N^3 -디메틸프로판-1,3-디아민(N^1

[256] [화학식 1-10]

[illegible]

[259] ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 4.99 (s, 2H), 4.86 (s, 4H), 3.55 (s, 18H), 3.45 (s, 2H),

2.43-2.48 (m, 4H), 2.36-2.40 (m, 12H), 2.15 (s, 12H), 1.53-1.60 (m, 8H), 1.33-1.39 (m, 4H), 0.50-0.56 (m, 4H).

[260]

[261] 실시예

[262] 실시예 1

[263] 20L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3-부타디엔 710 g 및 노말헥산 5,000 g, 극성 첨가제로 2,2-디(테트라하이드로퓨릴)프로판 0.9 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40°C로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40°C에 도달했을 때, n-부틸리튬 4.3 mmol을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 단열 승온 반응이 끝난 다음 20여분 경과 후 1,3-부타디엔 20 g을 투입하여 중합체의 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후 변성제로 제조예 2에서 제조된 화학식 1-2로 표시되는 N¹,N^{1'}-(피페라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N¹-(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-N³,N³-디메틸프로판-1,3-디아민)(N¹,N^{1'}-(piperazine-1,4-diylbis(propene-3,1-diyl))bis(N¹-(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-N³,N³-dimethylpropane-1,3-diamine) 2.85 g(4.3 mmol)을 투입하고, 15분 간 반응시켰다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 BHT(부틸레이티드하이드록시톨루엔)가 헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45 ml를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스티프로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[264]

[265] 실시예 2

[266] 상기 실시예 1에서, 변성제로 제조예 1에서 제조된 화학식 1-1로 표시되는 N¹,N^{1'}-(피페라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N³,N³-디메틸-N¹-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)(N¹,N^{1'}-(piperazine-1,4-diylbis(propene-3,1-diyl))bis(N³,N³-dimethyl-N¹-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propane-1,3-diamine) 4.3 mmol을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[267]

[268] 실시예 3

[269] 상기 실시예 1에서, 변성제로 제조예 3에서 제조된 화학식 1-3으로 표시되는 N¹,N^{1'}-(피라진-1,4-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N³,N³-디메틸-N¹-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)(N¹,N^{1'}-(pyrazine-1,4-diylbis(propene-3,1-diyl))bis(N³,N³-dimethyl-N¹-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propane-1,3-diamine)) 4.3 mmol을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[270]

[271] 실시예 4

[272] 상기 실시예 1에서, 변성제로 제조예 4에서 제조된 화학식 1-7로 표시되는 N¹,N^{1'}-(이미다졸리딘-1,3-디일비스(프로판-3,1-디일))비스(N³,N³-디메틸-N¹-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1,3-디아민)(N¹,N^{1'}-(imidazolidine-1,3-diylbis(propane-3,1-diyl))bis(N³,N³-dimethyl-N¹-(3-(trimethoxysilyl)propyl)propane-1,3-diamine)) 4.3 mmol을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[273]

[274] **실시예 5**

[275] 상기 실시예 1에서, 변성제로 제조예 5에서 제조된 화학식 1-10로 표시되는 N¹,N^{1'}-((1H-이미다졸-1,3(2H)-디일)비스(프로판-3,1-디일))비스(N¹-(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-N³,N³-디메틸프로판-1,3-디아민)(N¹,N^{1'}-((1H-imidazole-1,3(2H)-diyl)bis(propane-3,1-diyl))bis(N¹-(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-N³,N³-dimethylpropane-1,3-diamine)) 4.3 mmol을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[276]

[277] **비교예 1**

[278] 20L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3-부타디엔 710 g 및 노말헥산 5,000 g, 극성 첨가제로 2,2-디(테트라하이드로퓨릴)프로판 0.9 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40°C로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40°C에 도달했을 때, n-부틸리튬 4.3 mmol을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 단열 승온 반응이 끝난 다음 20여분 경과 후 1,3-부타디엔 20 g을 투입하여 중합체의 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후 디클로로디메틸실란(dichlorodimethylsilane) 4 mmol을 투입하여 15분간 반응을 더 진행하였다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 BHT(부틸레이티드하이드록시톨루엔)가 헥산에 0.3 중량% 녹아있는 용액 45 ml를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물을 제거하여, 공액디엔계 중합체를 제조하였다. 여기에서, 상기 디클로로디메틸실란은 상기 실시예 1과 유사수준의 분자량을 갖는 중합체를 얻기 위해서 사용한 것이다.

[279]

[280] **비교예 2**

[281] 상기 실시예 1에서, 변성제로 1,4-비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)피페라진(1,4-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)piperazine) 4.3 mmol을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[282]

[283] **비교예 3**

[284] 상기 실시예 1에서,

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) 2.3 g(4.3 mmol)을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[285]

[286] **비교예 4**

[287] 상기 실시예 1에서, 변성제로

3-(4-메틸피페라진-1-일)-N,N-비스(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3-(4-methylpiperazin-1-yl)-N,N-bis(3-(triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine) 4.3 mmol을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[288]

[289] **비교예 5**

[290] 상기 실시예 1에서, 변성제로

1-(3-(디메톡시(메틸)실릴)프로필)-4-메틸피페라진(1-(3-(dimethoxy(methyl)silyl)propyl)-4-methylpiperazine) 6.5 mmol을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[291]

[292] **실험예**[293] **실험예 1**

[294] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 중합체에 대하여 각각 중량평균분자량(M_w , $\times 10^3$ g/mol), 수평균분자량(M_n , $\times 10^3$ g/mol), 분자량 분포(MWD) 및 무니점도(MV)를 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[295] 상기 중량평균분자량(M_w), 수평균분자량(M_n)은 GPC(Gel permeation chromatograph) 분석을 통하여 측정하였으며, 분자량 분포(MWD, M_w/M_n)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다. 구체적으로, 상기 GPC는 PLgel Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼 두 자루와 PLgel mixed-C(Polymer Laboratories 社) 컬럼 한 자루를 조합하여 사용하고, 새로 교체한 컬럼은 모두 mixed bed 타입의 컬럼을 사용하였으며, 분자량 계산시 GPC 기준물질(Standard material)은 PS(polystyrene)을 사용하여 실시하였다.

[296] 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 측정하였다.

[297] [표1]

구분	실시예					비교예				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Mw($\times 10^3$ g/mol)	440	480	462	477	447	390	450	430	430	415
Mn($\times 10^3$ g/mol)	330	340	342	351	339	310	330	310	320	312
Mw/Mn	1.33	1.38	1.35	1.36	1.32	1.25	1.35	1.38	1.32	1.33
MV	72	74	72	74	73	65	72	70	70	68

[298] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 5의 변성 공액디엔계 중합체는 비교예 1의 미변성 공액디엔계 중합체 대비 중량평균 분자량이 크게 증가하였으며, 이로부터 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 실시예 1 내지 실시예 5의 중합체가 변성되었음을 예측할 수 있다.

[299]

[300] 실험예 2

[301] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각 변성 또는 미변성 공액디엔계 공중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장특성, 내마모성 및 젖은 노면 저항성을 각각 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[302]

[303] 1) 고무 시편의 제조

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

[305] [표2]

구분	원료	함량(중량부)
제1단 혼련	고무	100
	실리카	70
	커플링제	11.2
	공정유	25
	아연화제	3
	스테아르산	2
	산화 방지제	2
	노화 방지제	2
	왁스	1
제2단 혼련	황	1.5
	고무촉진제	1.75
	가황촉진제	2

[306] 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 온도를 제어하고, 150°C의 배출온도에서 1차 배합물을 얻었다. 제2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉각한 후, 혼련기에 1차 배합물, 황 분말, 고무축진제(DPG(디페닐구아니딘)) 및 가황축진제(CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드))를 가하고, 100°C이하의 온도에서 혼합하여 2차 배합물을 얻었다. 이후, 160°C에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 고무시편을 제조하였다.

[307]

[308] 2) 인장특성

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

[310]

[311] 3) 점탄성 특성

[312] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(TA 社)를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 각 측정온도(-60°C~60°C)에서 변형을 변화시켜 $\tan \delta$ 를 측정하였다. 페인 효과(Payne effect)는 변형 0.28% 내지 40%에서의 최소값과 최대값의 차이로 나타내었다. 저온 0°C $\tan \delta$ 가 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60°C $\tan \delta$ 가 낮을수록 히스테리시스 손실이 적고, 회전저항성(연비성)이 우수함을 나타내는 것이나, 표 3에서 결과값은 비교예 1의 측정값을 기준값으로 하여 지수화하여 나타낸 것이므로 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[313]

[314] 4) 가공성 특성

[315] 상기 1) 고무 시편 제조 시 얻어진 2차 배합물의 무니 점도(MV, (ML1+4, at 100°C MU)를 측정하여 각 중합체의 가공성 특성을 비교분석하였으며, 이때, 무니 점도 측정값이 낮은 것일수록 가공성 특성이 우수함을 나타내는 것이나, 표 3에서 결과값은 비교예 1의 측정값을 기준값으로하여 지수화하여 나타낸 것이므로 그 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[316]

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.

[317] [표3]

구분		실시에					비교예				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
인장특성 (kgf/cm ²)	300% 모듈러스	184	188	184	185	181	168	175	174	179	172
	인장강도	119	122	120	121	117	104	109	107	115	109
점탄성 특성 (Index, %)	tan δ @ 0℃	104	105	103	102	101	100	101	103	102	101
	tan δ @ 60℃	128	130	128	126	125	100	108	110	115	109
가공성 특성 (Index, %)		98	97	97	96	96	100	92	93	93	96

[318] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 실시예 5의 경우 가공성 특성은 미변성인 비교예 1 대비 유사한 수준으로 우수하면서 젖은 노면 저항성이 개선되고 인장특성 및 회전저항성은 현저히 우수함을 확인하였다.

[319] 이를 통해, 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 변성제로 변성되어 중합체 내 상기 변성제 유래 작용기를 포함함으로써 이를 포함하지 않는 중합체 대비 인장특성 및 점탄성 특성에 있어 현저한 개선 효과가 있음을 알 수 있다.

[320] 또한, 실시예 1 내지 실시예 5는 비교예 2 내지 비교예 5 대비 가공성 특성 및 젖은 노면 저항성이 다소 개선됨과 동시에 인장특성 및 저주행저항성에서 현저한 상승효과를 나타내었으며, 이때 비교예 2 내지 비교예 5는 헥테로 고리기, 아미노기 및 알콕시실란기를 포함하되 본 발명에서 제시하는 화학식 1로 표시되는 변성제와 같이 코어에 N원자를 2개 포함하는 헥테로 고리기를 포함하고, 추가로 분자 내 4개의 아미노기와 2개의 알콕시실란기를 갖는 구조가 아닌 변성제를 이용하여 변성된 것이었다. 이를 통해 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 변성제로 변성됨으로써 유사 구조의 다른 변성제로 변성된 중합체로는 구현할 수 없는 현저한 효과가 있음을 알 수 있다.