

명세서

발명의 명칭: 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2022년 12월 02일자 한국 특허 출원 10-2022-0167041에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 기술분야
- [5] 본 발명은 공액디엔계 중합체의 변성에 유용하고, 충전제와의 친화력이 우수하여 공액디엔계 중합체의 배합 물성을 향상시킬 수 있는 변성제로부터 유래된 변성부를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체 및 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 젖은 노면 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR이라 함)와 같은 공액디엔계 중합체 또는 공중합체가 유화중합이나 용액중합에 의해 제조되어 타이어용 고무로서 이용되고 있다. 이 중, 유화중합에 비해 용액중합이 갖는 최대의 장점은 고무 물성을 규정하는 비닐 구조 함량 및 스티렌 함량을 임의로 조절할 수 있고, 커플링(coupling)이나, 변성(modification) 등에 의해 분자량 및 물성 등을 조절할 수 있다는 점이다. 따라서, 최종 제조된 SBR 이나 BR의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임을 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액중합에 의한 SBR이 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.
- [10] 이러한 용액중합 SBR이 타이어용 고무 재료로 사용되는 경우, 상기 SBR 내의 비닐 함량을 증가시킴으로써 고무의 유리전이온도를 상승시켜 주행저항 및 제

동력과 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 제 4,397,994호에는 일관능성 개시제인 알킬리튬을 이용하여 비극성 용매 하에서 스티렌-부타디엔을 중합하여 얻어진 중합체의 사슬 말단의 활성 음이온을 주석 화합물과 같은 결합제를 사용하여 결합시킨 기술을 제시하였다.

- [11] 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.

- [12] [선행기술문헌]
 [13] [특허문헌]
 [14] (특허문헌 1) US 4397994 A
 [15]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

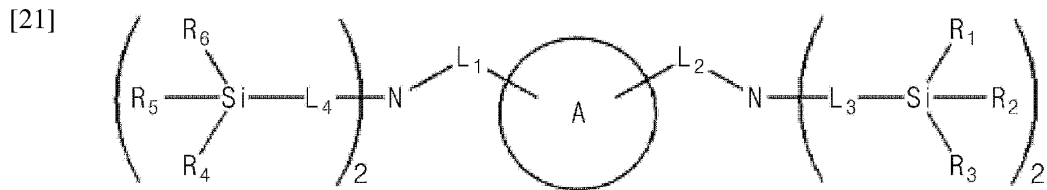
- [16] 본 발명의 목적은 화학식 1로 표시되는 변성제로 변성되어 변성률이 높고 충전제와의 친화력이 우수한 변성 공액디엔계 중합체, 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[17]

과제 해결 수단

- [18] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 변성 공액디엔계 중합체 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [19] (1) 본 발명은 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위, 및 하기 화학식 1로 표시되는 변성제로부터 유래된 변성부를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

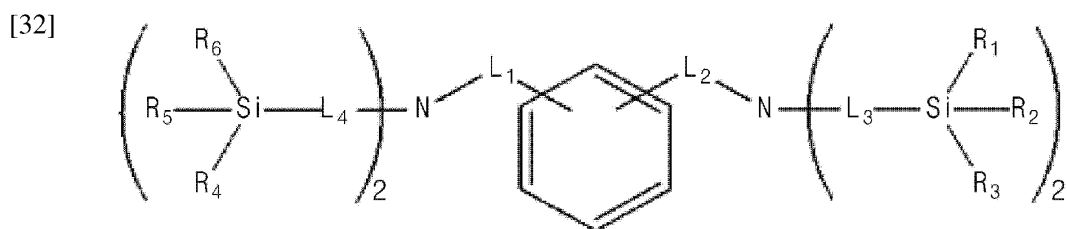
[20] [화학식 1]



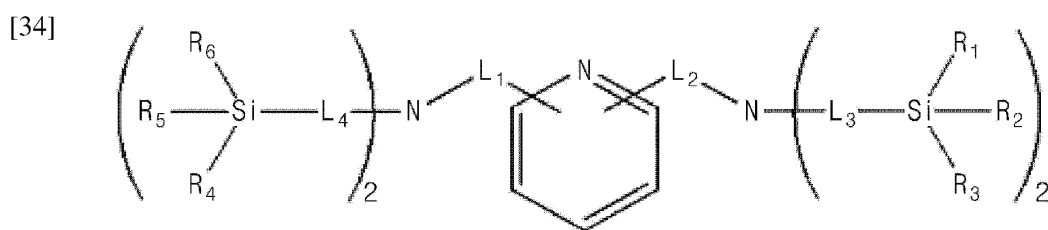
- [22] 상기 화학식 1에서,

- [23] A는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 내지 3개 포함하는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기이고,
- [24] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
- [25] L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
- [26] R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 여기서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₄ 내지 R₆ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.
- [27] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 화학식 1에서, A는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 또는 2개 포함하는 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴렌기인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [28] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 화학식 1에서, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, L₁ 및 L₂는 서로 동일하고, L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, L₃ 및 L₄는 서로 동일한 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [29] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알콕시기인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.
- [30] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 하기 화학식 1A 및 화학식 1B로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[31] [화학식 1A]



[33] [화학식 1B]

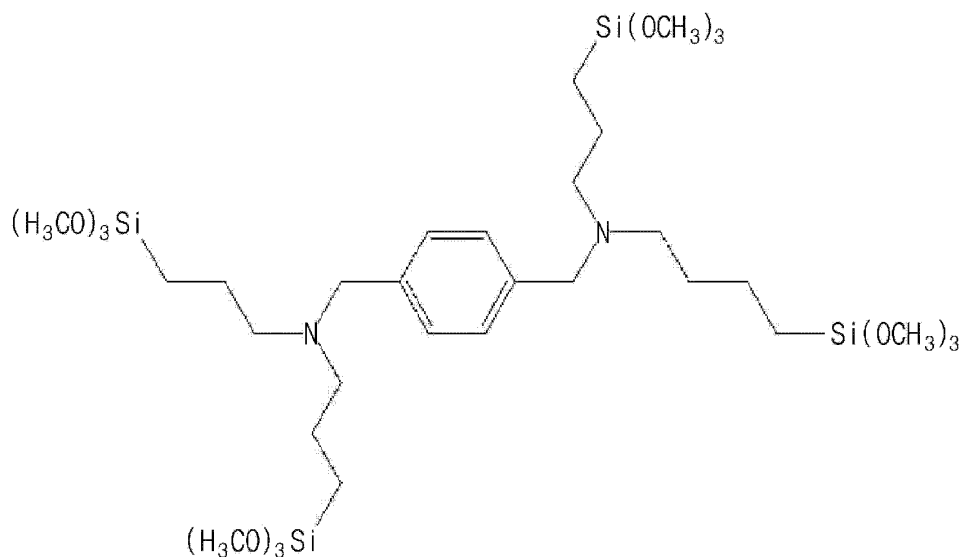


- [35] 상기 화학식 1A 및 화학식 1B에서,
- [36] L₁ 내지 L₄, R₁ 내지 R₆의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

- [37] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

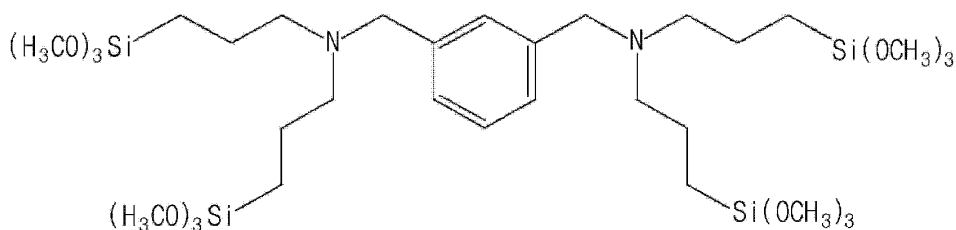
[38] [화학식 1-1]

[39]



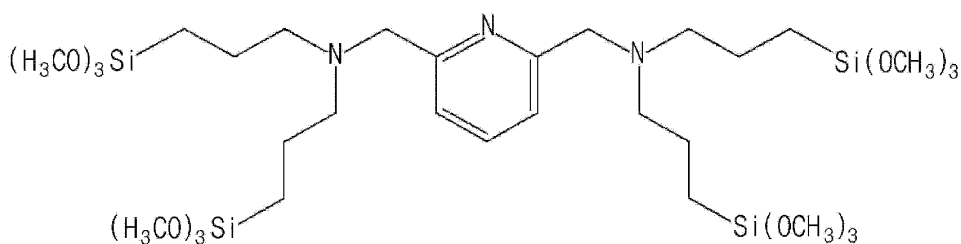
[40] [화학식 1-2]

[41]



[42] [화학식 1-3]

[43]



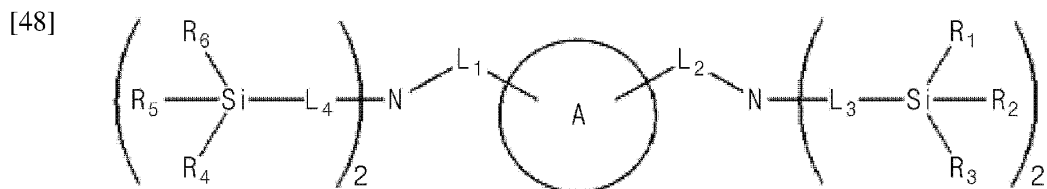
- [44] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 중량평균 분자량이 10,000 내지 2,000,000 g/mol인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

- [45] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 분자량 분포가 1.0 내지 8.0인 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

- [46] (9) 본 발명은 (S1) 유기 금속 화합물을 포함하는 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 유기

금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계; 및 (S2) 상기 활성 중합체 및 하기 화학식 1로 표시되는 변성제를 반응시키는 단계를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[47] [화학식 1]



[49] 상기 화학식 1에서,

[50] A는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 내지 3개 포함하는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기이고,

[51] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[52] L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

[53] R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 여기서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₄ 내지 R₆ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[54] (10) 본 발명은 상기 (9)에 있어서, 상기 유기 금속 화합물은 총 단량체 100g 기준 0.01 내지 10 mmol 사용하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[55] (11) 본 발명은 상기 (9) 또는 (10)에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제 및 유기 금속 화합물은 1:0.1 내지 1:5.0 몰비로 사용하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[56]

발명의 효과

[57] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 변성제로부터 유래된 변성부를 포함하여 내마모성이 현저히 개선되는 효과가 있으며, 충전제와의 친화성이 높아 가공성 특성 및 배합물성이 우수하게 나타난다.

[58]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

[60] 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.

[61]

[62] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[63]

[64] 용어의 정의

[65] 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.

[66] 본 발명에서 사용하는 용어 '알킬기(alkyl group)'는 1가의 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.

[67] 본 발명에서 사용하는 용어 '알킬렌기(alkylene group)'는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌 등과 같은 2가의 지방족 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.

[68] 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.

[69] 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.

[70] 본 발명에서 사용하는 용어 '시클로알킬기(cycloalkyl group)'는 환형의 포화 탄화수소일 수 있다.

[71] 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)를 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[72] 본 발명에서 사용하는 용어 '헤테로아릴기(heterocyclic group)'는 아릴기 내의 탄소 원자가 1개 이상의 헤테로 원자로 치환된 아릴기를 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[73] 본 발명에서 용어 '유래 단위' 및 '유래 작용기'는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 의미할 수 있다.

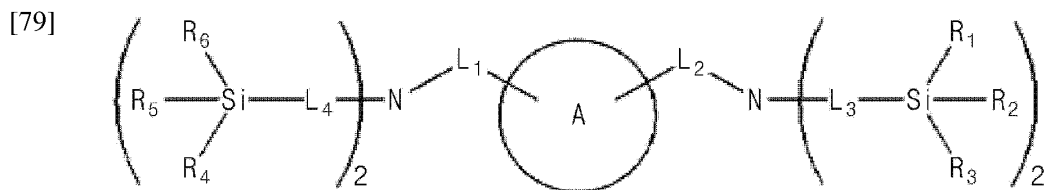
[74]

[75] 변성 공액디엔계 중합체

[76] 본 발명은 화학식 1로 표시되는 변성제로부터 유래된 변성부를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[77] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위, 및 하기 화학식 1로 표시되는 변성제로부터 유래된 변성부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[78] [화학식 1]

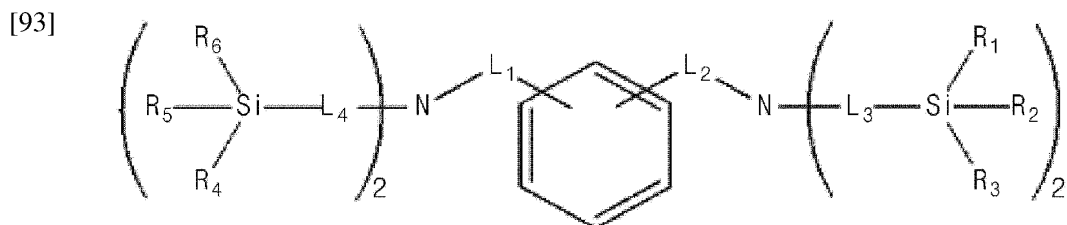


- [80] 상기 화학식 1에서,
- [81] A는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 내지 3개 포함하는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기이고,
- [82] L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
- [83] L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
- [84] R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 여기서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₄ 내지 R₆ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.
- [85] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 변성부는 중합체의 일측 말단 혹은 양측 말단, 또는 중합체 내 중합체 사슬들이 변성제 유래 단위에 의하여 커플링 결합되어 있는 경우 그 커플링 결합 부분일 수 있다.
- [86]
- [87] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, A는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 또는 2개 포함하는 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴렌기이고, 또는, 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 또는 2개 포함하는 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴렌기일 수 있다. 구체적으로, 상기 A는 페닐렌기, 나프탈렌기, 비페닐렌기, 안트라세닐렌기, 페난트레닐렌기, 플루오레닐렌기 등 아릴렌기일 수 있고, 피롤렌기, 피라졸렌기, 피리디닐렌기, 피리미디닐렌기, 트리아지닐렌기, 카바졸렌기 등일 수 있다.
- [88] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, L₁ 및 L₂는 서로 동일하고, L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, L₃ 및 L₄는 서로 동일할 수 있다. 예컨대, L₁ 및 L₂는 서로 동일하며 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등일 수 있고, L₃ 및 L₄는 서로 동일하며 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기 등일 수 있고, L₁ 및 L₂는 메틸렌기이고, L₃ 및 L₄는 프로필렌기일 수 있다.
- [89] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 모두 탄소수 1 내지 10의 알콕시기일 수 있고, 예컨대, R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기, 탄소수 1 내지 3의 알콕시기, 메톡시기, 에톡시기 등일 수 있다.

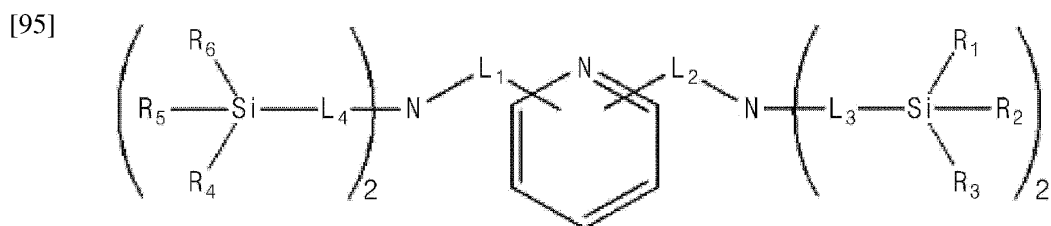
[90]

[91] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 하기 화학식 1A 및 화학식 1B로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

[92] [화학식 1A]



[94] [화학식 1B]



[96] 상기 화학식 1A 및 화학식 1B에서,

[97] L_1 내지 L_4 , R_1 내지 R_6 의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[98]

[99] 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 내부의 코어 고리 구조가 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 내지 3개 포함하는 탄소수 5 내지 20의 헤테로아릴렌기이기 때문에 변성제 양 말단의 알콕시실란 작용기가 공액디엔계 중합체와 용이하게 결합할 수 있는 전자 밀도를 가진다. 또한, 화학식 1로 표시되는 변성제는 화합물 전체적으로 평면 구조를 형성하기 때문에 입체 장애 없이 공액디엔계 중합체와 쉽게 결합을 형성할 수 있는 반면, 내부의 코어 고리가 사이클로알킬 구조일 경우 변성제가 뒤틀린 구조를 가지게 되므로 공액디엔계 중합체와의 접촉 및 반응 진행이 보다 더디게 진행될 수 있다.

[100] 또한, N 원자가 변성제에 포함될 경우 부반응이 일어나기 쉽고 원활한 반응 진행을 위해서는 강한 염기성 물질이 필요한 경향이 있다. 다만, 아미노실란이 강한 염기성 물질에 약한 성질을 가지기 때문에 반응 환경의 조절이 어렵고 변성제의 합성 수율이 낮은 문제가 나타날 수 있어, 본 발명에서는 효율적으로 제조할 수 있고 변성 반응에 용이하게 사용할 수 있으면서도 상기와 같은 문제를 나타내지 않도록, 내부 코어가 헤테로아릴렌기일 경우 이를 N 원자를 1개 내지 3개 포함하는 것으로 한정하였다.

[101] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 반응 용매에 대한 용해도가 우수하여, 이를 이용하여 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였을 때 높은 변성률을 보이는 변성 공액디엔계 중합체를 제조할 수 있다.

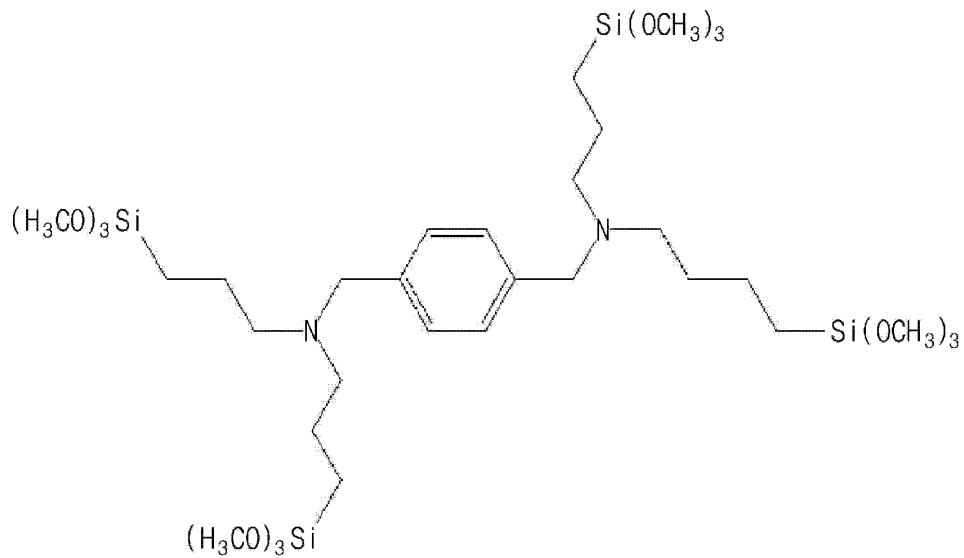
[102] 또한, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 변성제는 여러 단계를 거치지 않고 쉽게 제조가 가능하다.

[103]

[104] 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수 있다.

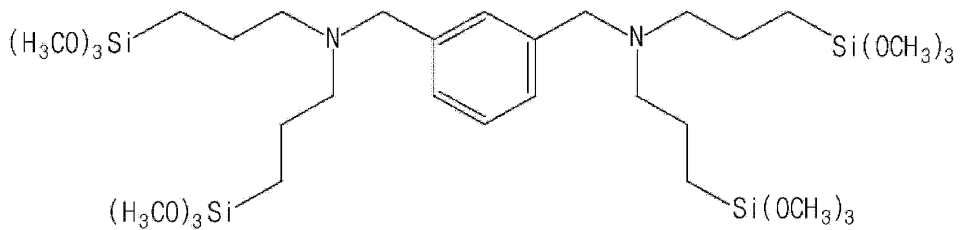
[105] [화학식 1-1]

[106]



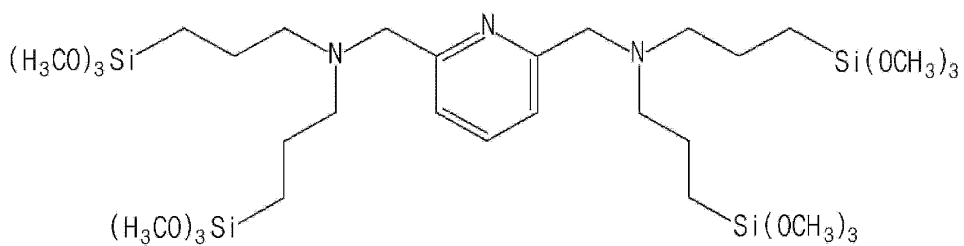
[107] [화학식 1-2]

[108]



[109] [화학식 1-3]

[110]

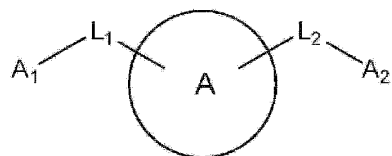


[111]

[112] 본 발명에서, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과, 하기 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시키는 단계를 통하여 제조되는 것일 수 있다.

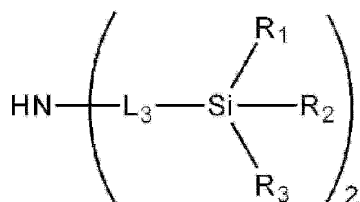
[113] [화학식 2]

[114]



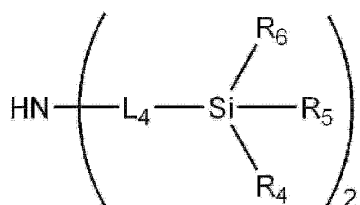
[115] [화학식 3]

[116]



[117] [화학식 4]

[118]



[119] 상기 화학식 2에서, A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 구체적으로 Cl일 수 있다.

[120] 상기 화학식 2 내지 4에서, 각 치환기에 대한 정의는 앞서 정의한 바와 같다.

[121]

[122] 상기 단계에서, 화학식 2로 표시되는 화합물과, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물은 1:1.5 내지 1:5.0 몰비, 1:1.5 내지 1:3.0 몰비, 또는 1:1.5 내지 1:2.5 몰비로 반응시킬 수 있다.

[123] 상기 단계에서, 화학식 2로 표시되는 화합물과, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 화합물은 20°C 내지 200°C, 30°C 내지 180°C, 또는 40°C 내지 150°C의 온도에서 1시간 내지 72시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[124]

[125] 본 발명에서, 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.

[126] 한편, 상기 변성 공액디엔계 공중합체는 일례로 상기 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위와 함께 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위를 더 포함하는 공중합체일 수 있다.

- [127] 상기 방향족 비닐 단량체 유래 반복 단위는 방향족 비닐 단량체가 중합 시 이루는 반복 단위를 의미할 수 있고, 상기 방향족 비닐 단량체는 일레로 스티렌, α -메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [128] 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.
- [129]
- [130] 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.
- [131]
- [132] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균 분자량(Mn)이 10,000 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(Mw)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(Mw/Mn)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.
- [133] 여기에서, 상기 중량평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 각각 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이며, 분자량 분포(Mw/Mn)는 다분산성(polydispersity)이라고도 불리며, 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)과의 비(Mw/Mn)로 계산하였다.
- [134] 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.
- [135] 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.

[136]

[137] 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.

[138] 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.

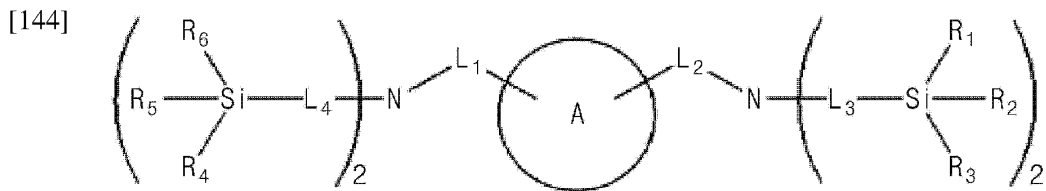
[139]

[140] 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법

[141] 또한, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[142] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법은 (S1) 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 (S2) 상기 활성 중합체 및 하기 화학식 1로 표시되는 변성제를 반응시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[143] [화학식 1]



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

[146]

[147] 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.

[148] 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.

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

[150]

[151] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 금속 화합물은 총 단량체 100 g 기준 0.01 내지 10 mmol, 0.05 내지 5 mmol, 0.1 내지 2 mmol, 0.1 내지 1 mmol, 0.15 내지 0.8 mmol로 사용할 수 있다.

[152] 상기 유기 금속 화합물은 일례로 메틸리튬, 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, n-데실리튬, t-옥틸리튬, 페닐리튬, 1-나프틸리

튴, n-에이코실리튴, 4-부틸페닐리튴, 4-톨릴리튴, 사이클로헥실리튴, 3,5-디-n-헵틸사이클로헥실리튴, 4-사이클로펜틸리튴, 나프틸나트륨, 나프틸칼륨, 리튴 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튴 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튴 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드 및 리튴 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [153] 한편, 상기 단계 1의 중합은 극성 첨가제를 포함하여 실시할 수 있으며, 상기 극성 첨가제는 총 단량체 100g 기준 0.001 내지 50g, 0.001 내지 10g, 0.005 내지 0.2g, 또는 0.01 내지 0.2g 첨가할 수 있다.
- [154] 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.
- [155] 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.
- [156] 또한, 상기 단계 1의 중합은, 일례로 -20 내지 80°C, 0 내지 80°C 또는 10 내지 80°C, 또는 10 내지 70°C의 온도범위에서 실시될 수 있다.
- [157] 상기 단계 1에 의해 제조된 활성 중합체는 중합체 음이온과 유기 금속 양이온이 결합된 중합체를 의미할 수 있다.
- [158]
- [159] 상기 단계 2는 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위하여, 상기 활성 중합체와 상기 화학식 1로 표시되는 변성제를 반응시키는 단계이다.
- [160] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 총 단량체 100g 기준 0.05 내지 10 g, 0.05 내지 5 g, 구체적으로 0.05 내지 1 g의 양으로 사용할 수 있다.

- [161] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제 및 유기 금속 화합물은 1:0.1 내지 1:5.0의 몰비, 또는 1:0.1 내지 1:4.0의 몰비로 사용할 수 있고, 이 범위 내에서 최적 성능의 변성 반응을 수행할 수 있어, 고분자량의 공액 디엔계 중합체를 수득할 수 있다.
- [162] 상기 단계 2의 반응은 활성 중합체에 상기 변성제로부터 유래된 작용기를 도입 시키기 위한 변성 반응으로, 0°C 내지 90°C에서 1분 내지 5시간 동안 반응을 수행하는 것일 수 있다.
- [163] 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.
- [164] 상기 변성 공액디엔계 중합체 제조방법은 일례로 본 발명의 상기 단계 2에 이어, 필요에 따라 용매 및 미반응 단량체 회수 및 건조 단계들 중 1 이상의 단계를 더 포함할 수 있다.
- [165]
- [166] 고무 조성물
- [167] 더 나아가, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.
- [168] 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.
- [169] 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.
- [170] 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.

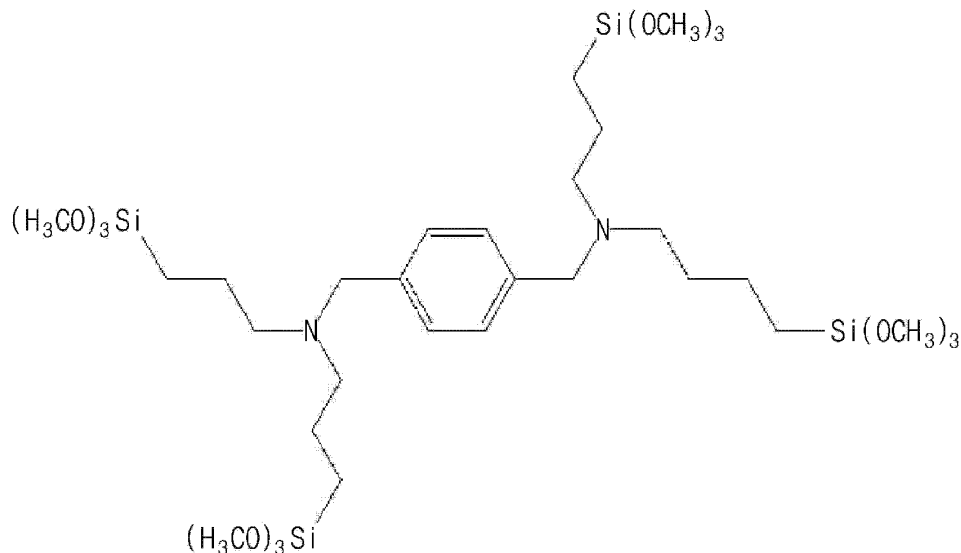
- [171] 상기 고무 조성물은 일례로 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 200 중량부, 또는 10 중량부 내지 120 중량부의 충전제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 충전제는 일례로 실리카계 충전제일 수 있고, 구체적인 예로 습식 실리카(함수규산), 건식 실리카(무수규산), 규산칼슘, 규산알루미늄 또는 콜로이드 실리카 등일 수 있으며, 바람직하게는 파괴 특성의 개량 효과 및 웨트 그립성(wet grip)의 양립 효과가 가장 뛰어난 습식 실리카일 수 있다. 또한, 상기 고무 조성물은 필요에 따라 카본블랙계 충전제를 더 포함할 수 있다.
- [172] 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)테트라설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)트리설파이드, 비스(3-트리에톡시실릴프로필)디설파이드, 비스(2-트리에톡시실릴에틸)테트라설파이드, 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라설파이드, 비스(2-트리메톡시실릴에틸)테트라설파이드, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란, 2-머캅토에틸트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설파이드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노설파이드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라설파이드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라설파이드 또는 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라설파이드 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 보강성 개선 효과를 고려할 때 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리설파이드 또는 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸테트라설파이드일 수 있다.
- [173] 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.
- [174] 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.

- [175] 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.
- [176] 상기 가황 촉진제는 일례로 M(2-머캅토벤조티아졸), DM(디벤조티아질디술폰 피드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술폰아미드) 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.
- [177] 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.
- [178] 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.
- [179] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 배터리 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.
- [180] 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.
- [181]
- [182] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.
- [183] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.
- [184]
- [185] **실시예**
- [186] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [187]
- [188] **제조예 1**
- [189] 1,4-비스(클로로메틸)벤젠 3.5g(20mmol), 비스(3-(트리메톡실릴)프로필)아민 15.4g과 트리에틸아민 8.4mL을 150°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후

온도를 상온까지 낮춘 다음 헥산 50mL을 투입하여 15분 동안 교반하였다. 고체 부산물을 셀라이트 필터를 통해 제거하고 용액 및 불순물은 감압 증류하여 제거하여, 연한 갈색 오일을 수득하였다. ¹H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 하기 화학식으로 표시되는 화합물임을 확인하였다.

[190] [화학식 1-1]

[191]



[192] ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.24(s, 4H), 3.56(d, J=9.2Hz, 40H), 2.48-2.37(m, 8H), 1.63-1.53(m, 8H), 0.65-0.56(m, 8H)

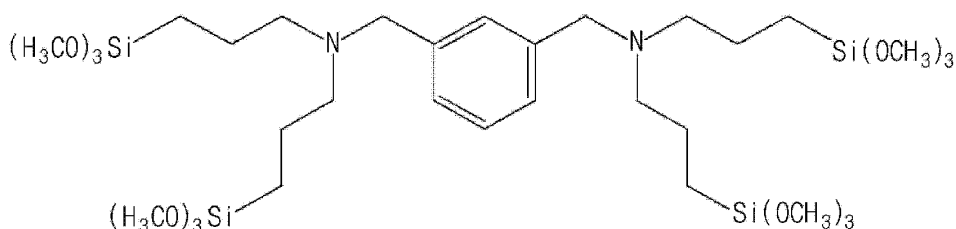
[193]

[194] **제조예 2**

[195] 1,3-비스(클로로메틸)벤젠 3.5g(20mmol), 비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민 15.4g과 트리에틸아민 8.4mL을 150°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 온도를 상온까지 낮춘 다음 헥산 50mL을 투입하여 15분 동안 교반하였다. 고체 부산물을 셀라이트 필터를 통해 제거하고 용액 및 불순물은 감압 증류하여 제거하여, 연한 갈색 오일을 수득하였다. ¹H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 하기 화학식으로 표시되는 화합물임을 확인하였다.

[196] [화학식 1-2]

[197]



[198] ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.24(s, 4H), 3.56(d, J=9.2Hz, 40H), 2.48-2.37(m, 8H), 1.63-1.53(m, 8H), 0.65-0.56(m, 8H)

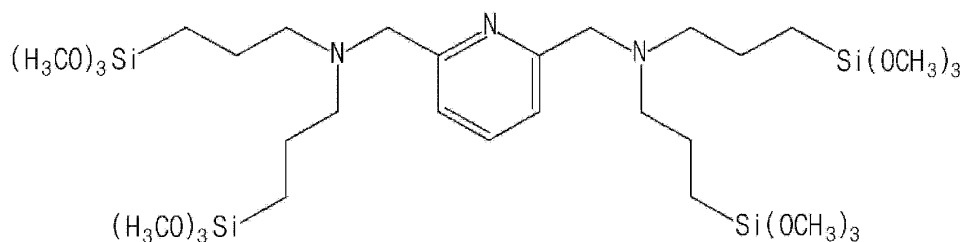
[199]

[200] **제조예 3**

[201] 2,6-비스(클로로메틸)피리딘 3.5g(20mmol), 비스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민 15.4g과 트리에틸아민 8.4mL을 150°C에서 6시간 동안 교반하였다. 반응 종결 후 온도를 상온까지 낮춘 다음 헥산 50mL을 투입하여 15분 동안 교반하였다. 고체 부산물을 셀라이트 필터를 통해 제거하고 용액 및 불순물은 감압 증류하여 제거하여, 연한 갈색 오일을 수득하였다. ¹H 핵자기 공명 분광학적 스펙트럼을 관찰하여 하기 화학식으로 표시되는 화합물임을 확인하였다.

[202] [화학식 1-3]

[203]



[204] ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.60(t, 1H), 7.35(d, 2H), 3.56(d, J=9.2 Hz, 40H), 2.48-2.37(m, 8H), 1.63-1.53(m, 8H), 0.65-0.56(m, 8H)

[205]

[206] **실시예 1**

[207] 20L 오토클레이브 반응기에 n-헥산 4.733g, 스티렌 375.0g, 1,3-부타디엔 593.8g 및 극성 첨가제로 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA) 1.4g을 투입한 후, n-부틸리튬 5.0g(10wt% in 헥산)을 투입하고 반응기 내부 온도를 40°C로 맞추고 단열 승온 반응을 진행하였다. 30여분 경과 후 1,3-부타디엔 31.3g을 투입하여 중합체의 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 이후 변성제로 제조예 1에서 제조한 화학식 1-1로 표시되는 화합물을 투입하고(1.84g, 2.3 mmol) 20분 동안 반응시켰다([TMEDA]:[act.Li]=3.1:1 몰비, [변성제]:[act.Li]=0.3:1 몰비). 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 Wingstay K가 헥산에 30 중량% 녹아있는 용액 17g을 첨가하였다. 그 결과 얻어진 중합물을 스팀으로 가열된 온수에 넣고 교반하여 용매를 제거한 다음, 롤 건조하여 잔량의 용매와 물열 제거하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[208]

[209] **실시예 2**

[210] 변성제로 상기 제조예 2에서 제조한 화학식 1-2로 표시되는 화합물을 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다([TMEDA]:[act.Li]=3.1:1 몰비, [변성제]:[act.Li]=0.3:1 몰비)

[211]

[212] **실시예 3**

[213] 변성제로 상기 제조예 3에서 제조한 화학식 1-3로 표시되는 화합물을 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다 ([TMEDA]:[act.Li]=3.1:1 몰비, [변성제]:[act.Li]=0.3:1 몰비)

[214]

[215] **비교예 1**

[216] 변성제로 SiCl_4 를 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다([TMEDA]:[act.Li]=3.1:1 몰비, [변성제]:[act.Li]=0.48:1 몰비).

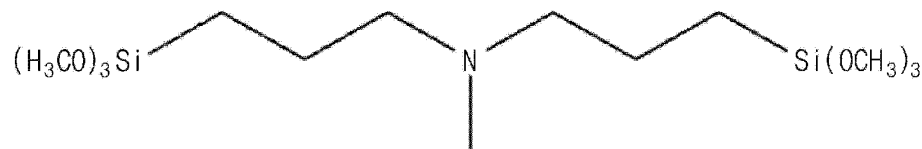
[217]

[218] **비교예 2**

[219] 변성제로 N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민을 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다([TMEDA]:[act.Li]=3.1:1 몰비, [변성제]:[act.Li]=0.35:1 몰비).

[220] *N-메틸-3-(트리메톡시실릴)-N-(3-(트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민

[221]



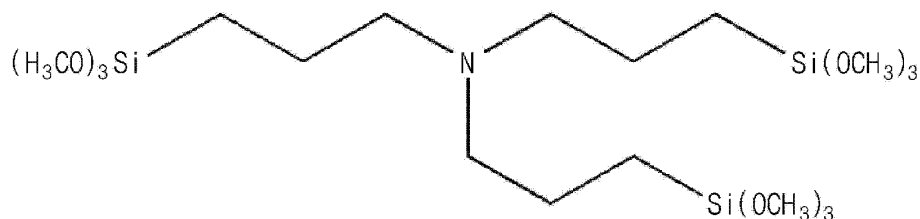
[222]

[223] **비교예 3**

[224] 변성제로 트리스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민을 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다([TMEDA]:[act.Li]=3.1:1 몰비, [변성제]:[act.Li]=0.36:1 몰비).

[225] *트리스(3-(트리메톡시실릴)프로필)아민

[226]



[227]

[228] **실험예 1**

[229] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 변성 공액디엔계 중합체에 대하여 각각 중합체 내 스티렌 단위 함량 및 비닐 함량, 중량평균 분자량(M_w , $\times 10^3$ g/mol), 수평균 분자량(M_n , $\times 10^3$ g/mol), 분자량 분포(MWD) 및 무니점도(MV)를 각각 측정하였다.

[230]

- [231] 1) 스티렌 결합 함량 및 1,2-비닐 결합 함량
- [232] 각 중합체 내 스티렌 결합 함량(SM) 및 1,2-비닐 결합 함량(Vi)은 Varian VNMRS 500 MHz NMR을 이용하여 측정 및 분석하였다. NMR 측정 시 용매는 1,1,2,2-테트라클로로에탄을 사용하였으며, solvent peak는 6.00 ppm으로 계산하고, 7.2~6.9 ppm은 랜덤 스티렌, 6.9~6.2 ppm은 블록 스티렌, 5.8~5.1 ppm은 1,4-비닐 및 1,2-비닐, 5.1~4.5 ppm은 1,2-비닐의 피크로 하여 스티렌 단위 결합 함량 및 1,2-비닐 결합 함량을 계산하였다.
- [233]
- [234] 2) 중량평균 분자량, 수평균 분자량, 분자량 분포
- [235] 상기 중량평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn)은 GPC(Gel permeation chromatograph) 분석을 통하여 측정하였으며, 분자량 분포(MWD, Mw/Mn)는 측정된 상기 각 분자량으로부터 계산하여 얻었다.
- [236] 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.
- [237]
- [238] 3) 무니점도
- [239] 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($23\pm5^\circ\text{C}$)에서 30분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.
- [240] [표1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
SM(wt%)	36	37	36	36	37	36
Vi(wt%)	25	26	26	26	27	25
Mw($\times 10^4$ g/mol)	115	108	111	75	81	93
Mn($\times 10^4$ g/mol)	60	57	59	36	46	52
Mw/Mn	1.92	1.89	1.87	2.10	1.78	1.80
MV	89	88	90	75	95	101

- [241] 상기 결과와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 변성제를 이용한 실시예의 변성 공액디엔계 중합체는, 비교예와 비교해보면, 분자량은 비교예보다 훨씬 높게 나타났음에도 불구하고, 상대적으로 무니점도의 증가폭은 크지 않은 것

을 확인하였다. 이는, 실시예에서 제조된 변성 공액디엔계 중합체는 별(star)형 고분자 형태를 가지는 것임을 보여주는 결과이다. 또한, 이와 같은 구조를 가지는 실시예의 변성 공액디엔계 중합체는 가공성이 향상되고 고분자량 특성으로 인해 마모 성능이 우수할 것임을 알 수 있다.

[242]

[243] **실험예 2**

[244] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교 분석하기 위하여, 인장 특성, 내마모성 및 젖은 노면 저항성을 각각 측정하였다.

[245]

[246] 1) 고무 시편의 제조

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

[248] [표2]

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

- [249] 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), 노화방지제(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, 고무촉진제(DPG(디페닐구아니딘)) 및 가황촉진제(CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술펜아미드))를 가하고, 100°C 이하의 온도에서 혼합하여 2차 배합물을 얻었다. 이후, 160°C에서 20분간 큐어링 공정을 거쳐 고무시편을 제조하였다.
- [250]
- [251] 2) 인장 특성
- [252] 인장특성은 ASTM 412의 인장 시험법에 준하여 각 시험편을 제조하고 상기 시험편의 300% 신장시의 인장응력(300% 모듈러스), 시험편의 파단 강도(인장강도) 및 인장률을 측정하였다.
- [253] 구체적으로, 인장 특성은 Universal Test Machin 4204(Instron 社) 인장 시험기를 이용하여 실온에서 50 cm/min의 속도로 측정하였다. 표 3의 결과값은 비교예 1의 결과값을 기준으로 Index(%)로 나타낸 것으로, 수치가 높을수록 우수하다는 것을 의미한다.
- [254]
- [255] 3) 점탄성 특성
- [256] 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. Payne 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.
- [257]
- [258] 4) 가공성 특성
- [259] 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.
- [260] 구체적으로, MV-2000(ALPHA Technologies 社)를 이용하여 100°C에서 Rotor Speed 2 ± 0.02 rpm, Large Rotor를 사용하여, 각 2차 배합물은 실온($23 \pm 5^\circ\text{C}$)에서 30

분 이상 방치한 후 27 ± 3 g을 채취하여 다이 캐비티 내부에 채워 놓고 Platen을 작동시켜 4분 동안 측정하였다.

[261]

[262] 5) 내마모성(DIN 마모시험)

[263] 각 고무 시편에 대하여, ASTM D5963에 준하여 DIN 마모시험을 진행하고, DIN loss index(손실부피지수(loss volume index): ARIA(Abration resistance index, Method A)로 나타내었다. 수치가 높을수록 우수함을 나타낸다.

[264] [표3]

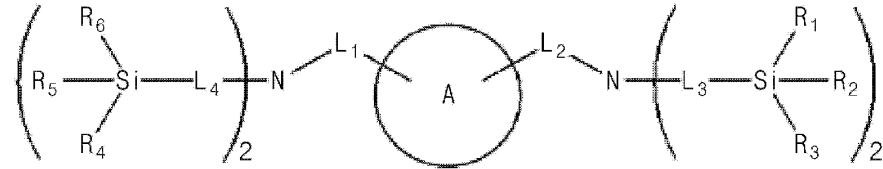
구분		실시예			비교예		
		1	2	3	1	2	3
인장 특성 (Index,%)	300% 모듈러스	115	113	116	100	108	109
	인장강도	105	106	105	100	100	99
	인장률	99	100	101	100	100	98
점탄성 특성 (Index,%)	$\tan \delta @ 0^\circ\text{C}$	105	106	107	100	105	105
	$\tan \delta @ 70^\circ\text{C}$	115	116	115	100	108	110
가공성 특성(index,%)		106	105	104	100	95	93
내마모성		120	121	125	100	108	110

[265] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예의 변성 공액디엔계 중합체는 인장 특성, 점탄성 특성, 내마모성 및 가공성 특성이 균형있게 개선되는 효과가 있음을 확인하였다. 상기 결과를 통해, 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기를 포함함으로써 충전제 친화성이 우수하고, 변성제 유래 작용기와 결합하는 고분자 사슬의 구조적 특징에 기인하여 이를 포함하는 고무 조성물의 가공성, 인장 특성 등이 모두 향상되었음을 의미하는 것이다. 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.

청구범위

[청구항 1] 공액디엔계 단량체 유래 반복 단위, 및 하기 화학식 1로 표시되는 변성제로부터 유래된 변성부를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 내지 3개 포함하는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기이고,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,

R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 여기서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₄ 내지 R₆ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

A는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 또는 2개 포함하는 탄소수 3 내지 20의 헤테로아릴렌기인 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, L₁ 및 L₂는 서로 동일하고,

L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, L₃ 및 L₄는 서로 동일한 변성 공액디엔계 중합체.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,

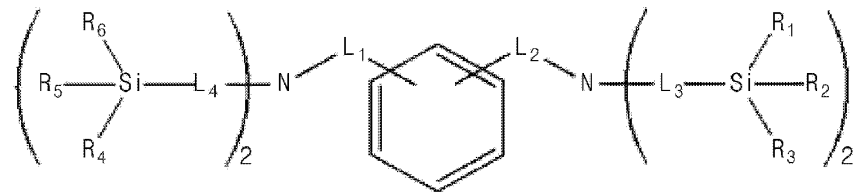
상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알콕시기인 변성 공액디엔계 중합체.

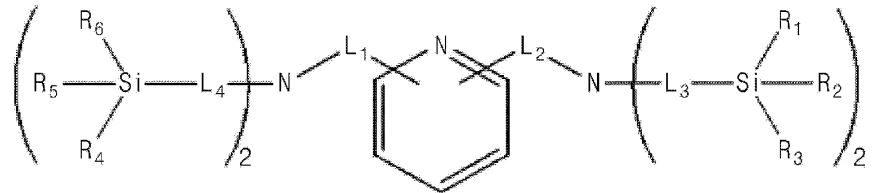
[청구항 5] 청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 하기 화학식 1A 및 화학식 1B로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 변성 공액디엔계 중합체:

[화학식 1A]



[화학식 1B]



상기 화학식 1A 및 화학식 1B에서,

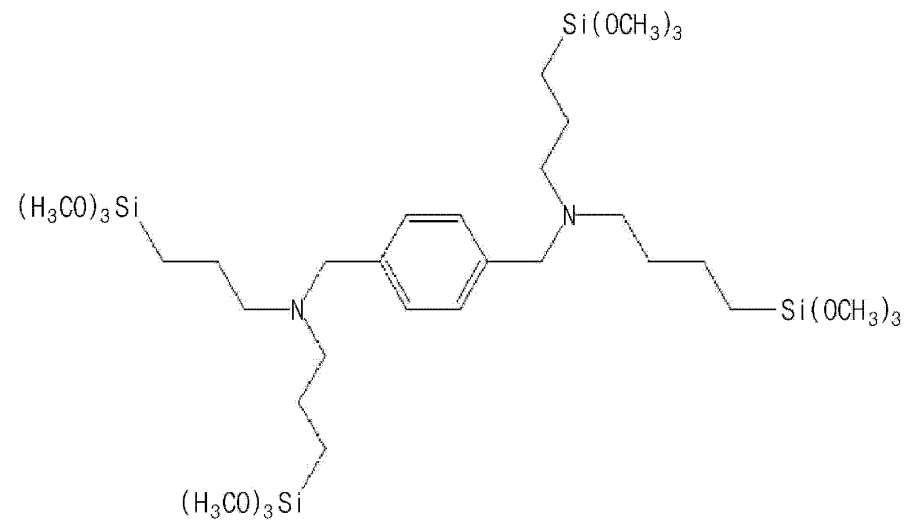
L_1 내지 L_4 , R_1 내지 R_6 의 정의는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[청구항 6]

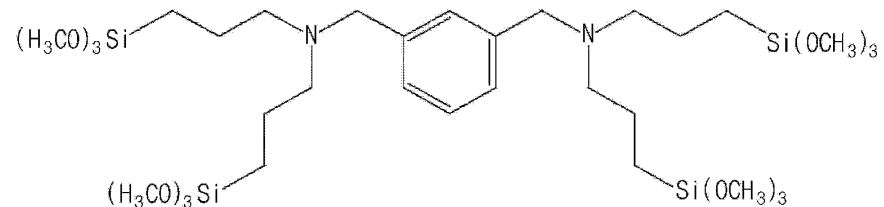
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 하기 화학식 1-1 내지 화학식 1-3으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 변성 공액디엔계 중합체.

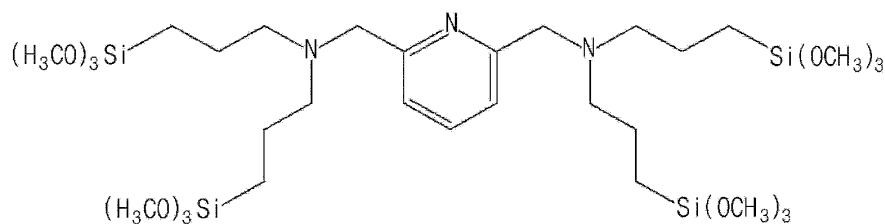
[화학식 1-1]



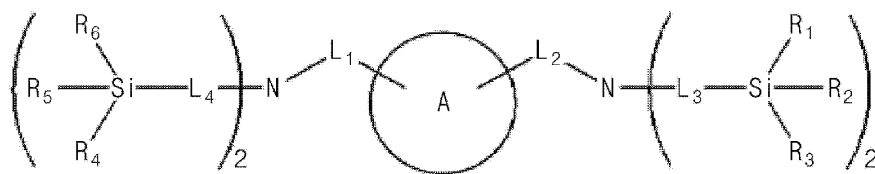
[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
중량평균 분자량이 10,000 내지 2,000,000 g/mol인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
분자량 분포가 1.0 내지 8.0인 변성 공액디엔계 중합체.
- [청구항 9] (S1) 유기 금속 화합물을 포함하는 탄화수소 용매 중에서, 공액디엔계 단량체, 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 유기 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계; 및
(S2) 상기 활성 중합체 및 하기 화학식 1로 표시되는 변성제를 반응시키는 단계를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:
[화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
A는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 또는 N 원자를 1개 내지 3개 포함하는 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기이고,
L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기이고,
R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, 여기서, R₁ 내지 R₃ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이고, R₄ 내지 R₆ 중 적어도 하나는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기이다.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서,
상기 유기 금속 화합물은 총 단량체 100g 기준 0.01 내지 10 mmol 사용하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 9에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 변성제 및 유기 금속 화합물은 1:0.1 내지 1:5.0 몰비로 사용하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.