(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042257
(43) 공개일자 2017년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 36/14 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08F 36/16 (2006.01) *C08G 79/12* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 36/14 (2013.01)
B60C 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0130858
(22) 출원일자 2016년10월10일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150141830 2015년10월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이수용
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
이성두
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **변성 공액디엔계 중합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 고무 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 충진제와의 친화성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 고무 조성물 및 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어에 관한 것이다. 이에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 일 말단에 주석계 화합물 유래기가 결합되어 있고, 나머지 일 말단에 아미노 실란계 화합물 유래기가 결합되어 있어 실리카계 충진제뿐 아니라 카본블랙계 충진제와의 친화성이 우수할 수 있다. 이에, 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 가공성이 우수할 수 있으며, 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 가공품(예컨대, 타이어)는 인장강도, 내마모성 및 점탄성 특성이 우수할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08F 36/16 (2013.01)
C08G 79/12 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)
(72) 발명자
전문석
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
김노마
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

권경안
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

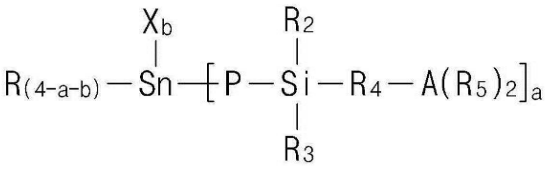
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 변성 공액디엔계 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 산소 또는 질소를 함유한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

R_2 및 R_3는 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

P는 변성 공액디엔계 중합체 사슬이고,

X는 할로겐기이고,

A는 3급 아민이며,

a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

a+b≤≤4이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고,

R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 1 내지 10의 알킬기; 산소를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 또는 질소를 함유한 탄소수 1내지 10의 알킬기인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 80 ppm 내지 700 ppm의 실리카(Si)를 함유하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 50 ppm 내지 550 ppm의 주석(Sn)을 함유하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 공중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 단위를 40 중량% 이하로 포함하는 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 중량평균분자량이 250,000 g/mol 내지 1,600,000 g/mol인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 중합체는 중량평균분자량(Mw) 및 수평균분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 1.7 내지 3.5인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

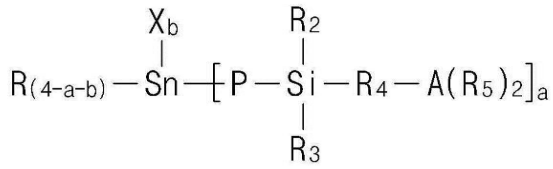
청구항 9

1) 탄화수소 용매 중에서, 다관능성 음이온 중합 개시제 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 양 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계;

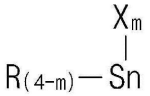
2) 상기 중합체를 하기 화학식 2로 표시되는 주석계 화합물과 반응시키는 단계; 및

3) 상기 반응 후 하기 화학식 3으로 표시되는 아미노 실란계 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 청구항 1의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:

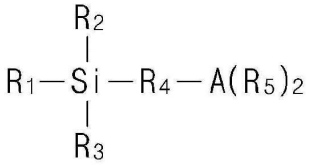
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서,

R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

R_1, R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기; 또는 산소 또는 질소를 함유한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

R_2 및 R_3는 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

P는 변성 공액디엔계 중합체 사슬이고,

X는 할로겐기이고,

A는 3급 아민이며,

a, b 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

는 1 내지 4의 정수이고, b는 1 내지 4의 정수이며,

a+b≤≤4이다.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 다관능성 음이온 중합 개시제는 탄화수소 용매 중에서 방향족 화합물과 유기리튬 화합물을 반응시켜 제조된 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 방향족 화합물과 유기리튬 화합물은 1: 1 내지 2 몰비로 반응시키는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 방향족 화합물은 o-디이소프로페닐 벤젠, m-디이소프로페닐 벤젠, p-디이소프로페닐 벤젠, o-디비닐 벤젠, m-디비닐 벤젠, p-디비닐 벤젠, 1,2,4-트리비닐 벤젠, 1,2-비닐-3,4-디메틸벤젠, 1,3-디비닐 나프탈렌, 1,3,5-트리비닐나프탈렌, 2,4-디비닐비페닐, 3,5,4'-트리베닐 비페닐, 1,2-디비닐-3,4-디메틸벤젠 및 1,5,6-트리비닐-3,7-디에틸 나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 유기리튬 화합물은 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, 페닐리튬, 리튬이데틸 아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 14

청구항 9에 있어서,

상기 다관능성 음이온 중합 개시제는 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.10 중량부 내지 0.5 중량부로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 15

청구항 9에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 주석계 화합물은 메틸 트리클로로주석, 디메틸 디클로로주석, 에틸 트리클로로주석, 디에틸 디클로로주석, 부틸 트리클로로주석, 디부틸 디클로로주석, 옥틸 트리클로로주석, 디옥틸 디클로로주석, 메틸 트리브로모주석, 디메틸 디브로모주석, 옥틸 트리브로모주석, 디옥틸 디브로모주석, 테트라클로로주석, 테트라브로모주석, 테트라요오드화주석, 사이클로헥실 트리클로로부석 및 페닐트리 클로로주석으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 16

청구항 9에 있어서,

화학식 3으로 표시되는 아미노 실란계 화합물은 3-(디에톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민 또는 2-(N,N-디메틸아미노프로필)-2,5,5-트리메틸-1,3,2-디옥시실리넨인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 17

청구항 9에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 주석계 화합물은 다관능성 음이온 중합 개시제 내 리튬 1 mol 당 주석계 화합물 내 주석이 0.05 mol 내지 0.25 mol이 되는 비율로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 18

청구항 9에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 실란계 화합물은 다관능성 음이온 중합 개시제 내 리튬 1 mol 당 아미노 실란계 화합물 내 실리카가 0.1 mol 내지 1.0 mol이 되는 비율로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 19

청구항 1의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물.

청구항 20

청구항 19의 고무 조성물로부터 제조된 타이어.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 충진제와의 친화성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 고무 조성물 및 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 자동차에 대한 저연비화의 요구에 따라, 타이어용 고무 재료로서 구름 저항이 적고, 내마모성, 인장 특성이 우수하며, 웨트 스키드 저항으로 대표되는 조정 안정성도 겸비한 공액디엔계 중합체가 요구되고 있다.

[0003] 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50℃ 내지 80℃의 반발탄성, tan δ, 굿리치 발열 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 tan δ 또는 굿리치 발열이 작은 고무 재료가 바람직하다.

[0004] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연고무, 폴리이소프렌고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 웨트 스키드 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라함) 또는 부타디엔 고무(이하, BR 이라함)와 같은 공액디엔계 (공)중합체가 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 BR 고무의 구조 변화가 용이하고, 사슬 말단의 결합이나 변성으로 사슬 말단의 움직임을 줄이고 실리카 또는 카본블랙 등의 충진제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액 중합에 의한 SBR 고무가 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.

[0005] 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 조절함으로서 연료소모를 줄일 수 있다.

[0006] 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 사용되고 있다.

[0007] 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.

[0008] 한편, 타이어 트레드의 보강성 충진제로서 카본블랙 및 실리카 등이 사용되고 있는데, 보강성 충진제로서 실리카를 이용하는 경우 저히스테리시스 손실성 및 웨트 스키드 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.

[0009] 이에, 고무 분자 말단부에 실리카와의 친화성이나 반응성을 갖는 관능기를 도입하는 방안이 이루어지고 있으나, 그 효과가 충분하지 않은 실정이다.

[0010] 또한, 실리카에 대한 친화성만 향상시키는 경우 상대적으로 카본블랙과의 친화성은 저하되고, 이에 적용 범위에 한계가 있을 수 있다.

[0011] 따라서, 실리카뿐 아니라 카본블랙과도 친화성이 높은 고무의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) US 4,397,994 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 충진제와의 친화성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 상기의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

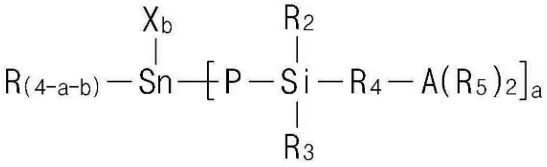
[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것이다.

[0016] 더 나아가, 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[0018] [화학식 1]

[0019] 

[0020] 상기 화학식 1에서,

[0021] R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0022] R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 산소 또는 질소를 함유한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0023] R_2 및 R_3는 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0024] P는 변성 공액디엔계 중합체 사슬이고,

[0025] X는 할로겐기이고,

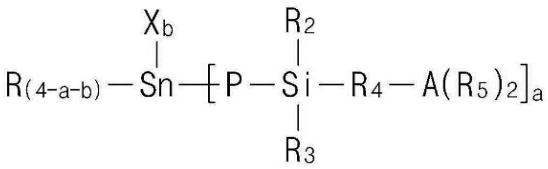
[0026] A는 3급 아민이고,

[0027] a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

[0028] $a+b \leq 4$이다.

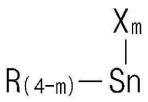
[0029] 또한, 본 발명은 탄화수소 용매 중에서, 다관능성 음이온 중합 개시제 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 양 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 상기 중합체를 하기 화학식 2로 표시되는 주석계 화합물과 반응시키는 단계(단계 2); 및 상기 반응 후 하기 화학식 3으로 표시되는 아미노 실란계 화합물과 반응시키는 단계(단계 3)를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 상기의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0030] [화학식 1]



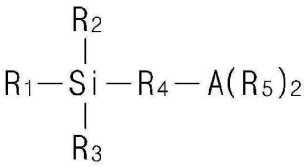
[0031]

[0032] [화학식 2]



[0033]

[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3에서,

[0037] R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0038] R_1, R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기; 또는 산소 또는 질소를 함유한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0039] R_2 및 R_3는 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0040] P는 변성 공액디엔계 중합체 사슬이고,

[0041] X는 할로겐기이고,

[0042] A는 3급 아민이며,

[0043] a, b 및 m은 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

[0044] $a+b \leq 4$이다.

[0045] 아울러, 본 발명은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 일 말단에 주석계 화합물 유래기가 결합되어 있고, 나머지 일 말단에 실란계 화합물 유래기가 결합되어 있어 실리카계 충진제뿐 아니라 카본블랙계 충진제와의 친화성이 우수할 수 있다. 이에, 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 가공성이 우수할 수 있으며, 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 가공품(예컨대, 타이어)는 인장강도, 내마모성 및 점탄성 특성이 우수할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

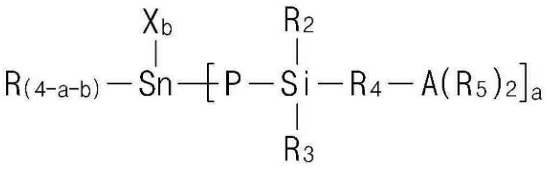
[0048] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다

는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0049] 본 발명은 실리카계 충진제뿐 아니라 카본블랙계 충진제와도 친화성이 우수하여 가공성이 개선된 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0051] [화학식 1]

[0052] 

[0053] 상기 화학식 1에서,

[0054] R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0055] R_2 및 R_3는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기 또는 산소 또는 질소를 함유한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0056] R_2 및 R_3는 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0057] P는 변성 공액디엔계 중합체 사슬이고,

[0058] X는 할로겐기이고,

[0059] A는 3급 아민이며,

[0060] a 및 b는 서로 독립적으로 1 내지 4의 정수이며,

[0061] $a+b \leq 4$이다.

[0062] 구체적으로는 상기 화학식 1에서 R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 1 내지 10의 알킬기; 산소를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 또는 질소를 함유한 탄소수 1 내지 10의 알킬기인 것일 수 있다.

[0063] 더 구체적으로는, 상기 화학식 1에서 R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 산소를 함유한 탄소수 1 내지 6의 알킬기인 것일 수 있다.

[0064] 또한, 상기 상기 화학식 1에서 X는 F, Cl, Br 및 I 중에서 선택된 것일 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1의 구조에 나타난 바와 같이 상기 중합체의 일 말단에는 후술하는 화학식 2로 표시되는 주석계 화합물 유래기가 결합되어 있고, 나머지 일 말단에는 후술하는 화학식 3으로 표시되는 아미노 실란계 화합물 유래기가 결합되어 있는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 양 말단에 서로 상이한 관능기가 결합되어 있는 것일 수 있다.

[0066] 구체적으로, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 50 ppm 내지 550 ppm의 주석(Sn)을 함유하고 있는 것일 수 있으며, 80 ppm 내지 700 ppm의 실리카(Si)를 함유하는 것일 수 있다. 여기에서, 상기 주석은 상기 주석계 화합물 유래기를 구성하는 일 성분이고, 상기 실리카는 상기 아미노 실란계 화합물 유래기를 구성하는 일 성분인 것일 수 있다.

[0067] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 전술한 바와 같이 일 말단에 주석계 화합물 유래기가 결합되어 있고, 나머지 일 말단에 아미노 실란계 화합물 유래기가 결합되어 있음으로써 실리카계 충진제뿐만 아니라 카본블랙계 충진제와의 친화성이 우수할 수 있다. 이에, 상기 충진제와의 배합 물성이 우수할 수 있어 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물의 가공성이 우수할 수 있으며 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품, 예컨대 타이어의 인장강도 특성 및 점탄성 특성이 개선될 수 있다.

[0068] 한편, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 단독 중합체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 것일 수 있다.

[0069] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 공중합체일 경우에는 상기 공중합체는 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0070] 본 발명에서 용어 "랜덤 공중합체(random copolymer)"는 공중합체를 이루는 구성 단위가 무질서하게 배열된 것을 나타내는 것일 수 있다.

[0071] 상기 공액디엔계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 1,3-부타디엔, 2,3-디메닐-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0072] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래 단위를 60 중량% 이상, 구체적으로는 60 중량% 내지 90 중량%, 더 구체적으로는 60 중량% 내지 85 중량%로 포함하는 것일 수 있다.

[0073] 상기 방향족 비닐계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 스티렌, α-메틸 스티렌, 3-메틸 스티렌, 4-메틸 스티렌, 4-프로필스티렌, 1-비닐나프탈렌, 4-사이클로헥실스티렌, 4-(p-메틸페닐)스티렌 및 1-비닐-5-헥실나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0074] 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 경우, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 방향족 비닐계 단량체 유래 단위를 40 중량% 이하, 구체적으로는 10 중량% 내지 40 중량%, 더욱 구체적으로는 15 중량% 내지 40 중량%로 포함하는 것일 수 있다.

[0075] 본 발명에서 용어 "유래 단위"는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있다.

[0076] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 무니점도가 50 이상, 구체적으로는 50 내지 150, 보다 구체적으로는 60 내지 120일 수 있다.

[0077] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 수평균분자량이 50,000 g/mol 내지 700,000 g/mol, 구체적으로는 100,000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 보다 구체적으로는 150,000 g/mol 내지 400,000 g/mol일 수 있다.

[0078] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 중량평균분자량이 250,000 g/mol 내지 1,600,000 g/mol인 것일 수 있다.

[0079] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5% 이상, 구체적으로는 10% 이상, 보다 구체적으로는 10% 내지 50%일 수 있고, 이 범위 내에서 중합체의 유리전이온도가 적절한 범위로 조절될 수 있어 타이어에 적용시 주행저항 및 제동력과 같은 타이어에 요구되는 물성을 만족시킬 수 있을 뿐만 아니라, 연료소모를 줄이는 효과가 있다.

[0080] 이때 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체와 방향족 비닐계 단량체로 이루어진 공액디엔계 중합체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 의미한다.

[0081] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 PDI가 1.5 내지 3.5, 구체적으로는 1.7 내지 3.2, 보다 구체적으로는 2.0 내지 3.0일 수 있다.

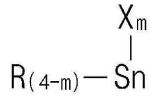
[0082] 상기 변성 공역디엔계 중합체는 점탄성의 특징에 있어서, 실리카 배합 후 DMA를 통하여 10 Hz로 측정하는 경우, 0 ℃에서의 Tan δ 값(Tan δ at 0℃)은 0.60 내지 1.20, 또는 0.70 내지 1.00이고, 이 범위 내에서 종래 발명에 비해 노면 저항 또는 습윤 저항이 크게 향상되는 효과가 있다.

[0083] 또한, 60℃에서의 Tan δ 값(Tan δ at 60℃)은 0.08 내지 0.14, 또는 0.09 내지 0.13일 수 있고, 이 범위 내에서 종래 발명에 비하여 구름저항 또는 회전저항(RR)이 크게 향상되는 효과를 보인다.

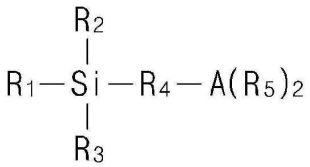
[0084] 또한, 본 발명은 상기의 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 다관능성 음이온 중합 개시제 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 양 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 상기 중합체를 하기 화학식 2로 표시되는 주석계 화합물과 반응시키는 단계(단계 2); 및 상기 반응 후 하기 화학식 3으로 표시되는 실란계 화합물과 반응시키는 단계(단계 3)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0086] [화학식 2]

[0087] 

[0088] [화학식 3]

[0089] 

[0090] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에서,

[0091] R, R_4 및 R_5는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0092] R_1, R_2 및 R_3은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기; 산소를 함유한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기; 또는 질소를 함유한 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기이고,

[0093] R_2 및 R_3은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있으며,

[0094] X는 할로겐기이고,

[0095] A는 3급 아민이며,

[0096] m은 1 내지 4의 정수이다.

[0097] 상기 단계 1은 양 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하기 위한 단계로, 탄화수소 용매 중에서 다관능성 음이온 중합 개시제 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합함으로써 수행할 수 있다.

[0098] 본 발명에서 용어 “양 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체”는 중합체 양 말단의 음이온과 알칼리 금속 양이온이 결합된 중합체를 나타내는 것일 수 있다.

[0099] 상기 단계 1의 중합은 단량체로서 전술한 바와 같이 공액디엔계 단량체 단독 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 함께 사용하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법을 통해 제조된 중합체는 공액디엔계 단량체 유래의 단독 중합체이거나, 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체 유래의 공중합체일 수 있다.

[0100] 상기 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체의 구체적인 종류는 전술한 바와 같을 수 있다. 또한, 상기 각 단량체의 사용량은 특별히 제한되지 않고 제조된 변성 공액디엔계 중합체 내 공액디엔계 단량체 유래 단위 및 방향족 비닐계 단량체 유래 단위가 전술한 바와 같은 함량이 되는 양으로 사용하는 것일 수 있다.

[0101] 상기 탄화수소 용매는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 이소옥탄, 사이클록헥산, 톨루엔, 벤젠 및 크실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0102] 상기 다관능성 음이온 중합 개시제는 단량체 총 100 중량부를 기준으로 0.10 중량부 내지 0.50 중량부로 사용하는 것일 수 있다. 상기 다관능성 음이온 중합 개시제는 탄화수소 용매 중에서 방향족 화합물과 유기리튬 화합물을 반응시켜 제조된 것일 수 있다. 이때, 상기 방향족 화합물과 유기리튬 화합물은 1:1 내지 2의 몰비로 반응시키는 것일 수 있다.

[0103] 상기 다관능성 음이온 중합 개시제의 제조에 사용되는 방향족 화합물은 o-디이소프로페닐 벤젠, m-디이소프로페닐 벤젠, p-디이소프로페닐 벤젠, o-디비닐벤젠, m-디비닐벤젠, p-디비닐벤젠, 1,2,4-트리비닐벤젠, 1,2-비닐-3,4-디메틸벤젠, 1,3-디비닐나프탈렌, 1,3,5-트리비닐나프탈렌, 2,4-디비닐비페닐, 3,5,4'-트리비닐비페닐, 1,2-디비닐-3,4-디메틸벤젠 및 1,5,6-트리비닐-3,7-디에틸 나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상

인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0104] 상기 다관능성 음이온 중합 개시제의 제조에 사용되는 유기리튬 화합물은 에틸리튬, 프로필리튬, n-부틸리튬, s-부틸리튬, t-부틸리튬, 헥실리튬, 페닐리튬, 리튬아세틸 아미드 및 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0105] 상기 다관능성 음이온 중합 개시제의 제조에 사용되는 탄화수소 용매는 전술한 바와 같을 수 있다.

[0106] 또한, 상기 다관능성 음이온 중합 개시제 제조 시 상기 개시제의 생성 촉진이나 안정화를 위하여 루이스 염기를 더 사용할 수 있다. 이때, 상기 루이스 염기는 특별히 제한되는 것은 아니나, 상기 탄화수소 용매 대비 30 ppm 내지 70,000 ppm의 되는 양으로 사용하는 것일 수 있다.

[0107] 상기 루이스 염기는 예컨대 3급 아민, 3급 디아민, 사슬형 또는 환상 에테르 등을 사용할 수 있다. 상기 3급 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸 디에틸아민, 1,1-디메톡시 트리메틸아민, 1,1-디에톡시 트리메틸아민, 1,1-디에톡시 트리에틸아민, N,N-디메틸포름아미드 디이소프로필 아세탈, N,N-디메틸포름아미드 디사이클로헥실 아세탈 등일 수 있다.

[0108] 상기 3급 디아민은 N,N,N',N'-테트라메틸 디아미노메탄, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N'-테트라메티 프로판 디아민, N,N,N',N'-테트라메틸 디아미노부탄, N,N,N',N'-테트라메틸 디아미노펜탄, N,N,N',N'-테트라메틸 헥산디아민, 디피페리디노 펜탄, 디피페리디노 에탄 등일 수 있다.

[0109] 상기 사슬형 에테르는 디메틸에테르, 디에틸에티르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌 디메틸에테르 등일 수 있다.

[0110] 상기 환상 에테르는 테트라하이드로퓨란, 비스(2-옥솔라닐)에탄, 2,2-비스(2-옥솔라닐)프로판, 1,1-비스(2-옥솔라닐)에탄, 2,2-비스(2-옥솔라닐)부탄, 2,2-비스(5-메틸-2-옥솔라닐)프로판, 2,2-비스(3,4,5-트리메틸-2-옥솔라닐)프로판 등일 수 있다.

[0111] 상기 다관능성 음이온 중합 개시제는 50℃ 이하의 온도, 구체적으로는 -20℃ 내지 30℃의 온도 조건 하에서 반응시켜 제조하는 것일 수 있다.

[0112] 상기 단계 1의 중합은 극성 첨가제를 더 첨가하여 수행하는 것일 수 있으며, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100 중량부 대비 0.001 중량부 내지 5.0 중량부로 첨가하는 것일 수 있다. 구체적으로는, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100 중량부 대비 0.005 중량부 내지 3.0 중량부로 첨가하는 것일 수 있다.

[0113] 상기 극성 첨가제는 테트라하이드로퓨란, 디테트라하이드로퓨릴프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0114] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기의 극성 첨가제를 사용함으로써 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응 속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도할 수 있다.

[0115] 상기 단계 1의 중합은 단열중합을 통해 수행하거나, 등온중합을 통해 수행하는 것일 수 있다.

[0116] 여기에서, 단열중합은 다관능성 음이온 중합 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 나타내는 것이고, 상기 등온중합은 상기 다관능성 음이온 중합 개시제를 투입한 이후 임의로 열을 가하거나 열을 빼어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 나타내는 것이다.

[0117] 상기 중합은 -20℃ 내지 200℃의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 0℃ 내지 150℃, 더욱 구체적으로는 10℃ 내지 120℃의 온도범위에서 수행하는 것일 수 있다.

[0118] 상기 단계 2는 상기 양 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체의 일 말단에 주석계 화합물 유래기를 결합시키기 위하여 상기 중합체를 상기 화학식 2로 표시되는 주석계 화합물과 반응시키는 단계이다.

[0119] 구체적으로는, 상기 화학식 2로 표시되는 주석계 화합물은 메틸 트리클로로주석, 디메틸 디클로로주석, 에틸 트리클로로주석, 디에틸 디클로로주석, 부틸 트리클로로주석, 디부틸 디클로로주석, 옥틸 트리클로로주석, 디옥틸 디클로로주석, 메틸 트리브로모주석, 디메틸 디브로모주석, 옥틸 트리브로모주석, 디옥틸 디브로모주석, 테트라클로로주석, 테트라브로모주석, 테트라요오드화주석, 사이클로헥실 트리클로로부석 및 페닐트리 클로로주석으로

이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.

[0120] 상기 주석계 화합물은 다관능성 음이온 중합 개시제 내 리튬 1 mol 당 주석계 화합물 내 주석이 0.05 mol 내지 0.25 mol이 되는 비율로 사용하는 것일 수 있다.

[0121] 상기 단계 3은 일 말단에 주석계 화합물 유래기가 결합된 중합체의 나머지 일 말단에 아미노 실란계 화합물 유래기를 결합시키기 위하여 상기 중합체와 상기 화학식 3을로 표시되는 아미노 실란계 화합물을 반응시키는 단계이다.

[0122] 구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 아미노 실란계 화합물은 3-(디에톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민 또는 2-(N,N-디메틸아미노프로필)2,5,5-트리메틸-1,3,2-디옥시실리넨인 것일 수 있다.

[0123] 상기 실란계 화합물은 다관능성 음이온 중합 개시제 내 리튬 1 mol 당 아미노 실란계 화합물 내 실리카가 0.1 mol 내지 1.0 mol이 되는 비율로 사용하는 것일 수 있다.

[0124] 상기 단계 2 및 단계 3에서의 각 반응은 상기 중합체의 양 말단에 관능기를 결합시키기 위한 변성 반응으로, 상기 각 반응은 10℃ 내지 120℃의 온도범위에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0125] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 단계 3 이후에 필요에 따라 용매 및 미반응 단량체 회수 및 건조 중 1 이상의 단계를 더 포함할 수 있다.

[0126] 아울러, 본 발명은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.

[0127] 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체를 20 중량% 내지 90 중량%로 포함하는 것일 수 있다.

[0128] 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 200 중량부의 충진제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 충진제는 실리카계 충진제, 카본블랙계 충진제 또는 이들 조합인 것일 수 있다.

[0129] 또한, 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 외에 필요에 따라 다른 디엔계 중합체를 더 포함할 수 있으며, 상기 디엔계 중합체는 예컨대 스티렌-부타디엔 중합체, 부타디엔 중합체, 천연고무 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0130] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.

[0131] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.

[0132] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들 만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0133] **실시예 1**

[0134] 1) 다관능성 음이온 중합 개시제(t-buLi/1,3-diisopropenylbenzene adduct)의 제조

[0135] 교반기 및 자켓을 구비하는 2.5 L의 반응기를 미리 질소로 건조한 후 -10 ℃℃로 맞추었다. 여기에 트리에틸아민 47.5 g(99.5 %, 0.467 mol), t-부틸리튬 332.5 g(18 %, 0.934 mol), 사이클로헥산 466.6 g을 순차적으로 투입하고 교반하여 혼합하였다. 이 후, 1,3-디이소프로페닐벤젠 76.2 g(97 %, 0.467 mol)을 첨가하여 반응시킨 후 온도를 상온으로 승온하여 2 시간 동안 교반하여 다관능성 음이온 중합 개시제 922.8 g(14.5 %)를 제조하였다.

[0136] 2) 변성 공액디엔계 중합체 제조

[0137] 교반기 및 자켓을 구비한 4 개의 10 L의 반응기를 직렬로 연결하여 미리 질소로 건조한 후 미리 불순물을 제거한 부타디엔 292 g/hr, 스티렌 108 g/hr, 헥산 2000 g/hr, 극성 첨가제로서 TMEDA(테트라메틸데틸렌디아민) 1.04 g/hr로 첫번째 반응기에 연속적으로 투입하였다. 여기에 상기 1)의 다관능성 음이온 중합 개시제를 1.07 g/hr가 되도록 반응기에 투입하였다. 이때, 반응기 내부 온도는 80 ℃로 유지하였으며 반응시간은 40 분으로 설정하였다. 두번째 반응기 역시 80 ℃ 이였으며 반응시간은 60 분 이었다. 두번째 반응기를 거치면서 부타디엔 및 스티렌이 99% 이상 소진되나 다른 비교 중합물들과 동일한 조건으로 중합물을 제조하기 위하여 세번째, 네번째 반응기도 사용하였다.

[0138] 두번째 반응기와 세번째 반응기 중간에 사염화주석을 사용된 음이온 중합개시제 몰수 대비 0.25 배 몰비로 투입하였으며 세번째 반응기에서 주석 커플링 반응이 일어 나도록 하였다.

[0139] 이어서 변성 반응을 위하여 세번째 반응기에서 네번째 반응기로 중합물을 이송하는 중간에 3-(디에톡시(메틸)실

릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민을 사용된 음이온 중합개시제 몰수 대비 1.0배 몰비로 투입하여 네번째 반응기에서 말단 변성 반응을 수행하였다.

[0140] 세번째, 네번째 반응기의 온도는 각각 75 ℃, 중합물이 반응기에 머무르는 시간은 각각 30 분으로 하였다. 네번째 반응기에서 나오는 반응물에 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(BHT)를 4.0 g/hr로 첨가한 후, 스팀 스티립핑을 통해 용매를 제거하고, Roll Mill로 건조하여 변성 공액디엔계 중합체를 수득하였으며, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 일 말단이 주석계 화합물 유래기가 결합되어 있고, 다른 일 말단이 아미노 실란계 화합물 유래기가 결합된 것을 특징으로 한다.

[0141] 상기 주석 커플링 반응의 유무는 두번째 반응기 중합물의 무니점도와 세번째 반응기 중합물의 무니점도 차이로 확인 하였다. 즉 무니점도가 상승하면 주석과의 커플링 반응이 일어난 것으로 판단하였다.

[0142] 또한, 변성제를 사용하여 변성 반응이 진행되었는지 여부는 중합체를 실리카 또는 실리카와 카본블랙 혼합 보강제와 배합 후 가교전 배합물을 용매에 침적하여 녹지 않은 고무 즉, 바운드 러버 (Bound-Rubber)양을 측정하여 미변성 공액디엔계 중합체의 바운드 러버 양과 비교하여 확인하였다. 즉 바운드 러버의 양이 증가할수록 변성이 많이 진행된 것으로 간주하였다.

[0143] 바운드 러버(Bound Rubber) 측정은 무기 보강제와의 혼련이 종료된 배합물 약 0.2 g을 약 1 mm 각 모양으로 잘라 100 메시 철망에 넣어 중량을 측정한 후, 톨루엔 안에 24 시간 담근 후, 건조 처리 후, 중량을 측정하였다. 용해되지 않고 남아 있는 성분의 양으로부터 충진제와 결합한 중합체의 양을 계산해, 최초의 배합물 중의 중합체 양에 대한 충진제와 결합한 중합체의 비율을 구하였다. 이 값을 변성율로 이용하였다.

[0144] **실시예 2**

[0145] 상기 실시예 1에서 사염화주석 양을 중합개시제 대비 0.17 몰비로 감량하여 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0146] **비교예 1**

[0147] 상기 실시예 1에서 TMEDA 를 0.64 g/hr로, 음이온 중합개시제를 0.690 g/hr가 되도록 투입하고, 사염화주석 및 3-(디에톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민을 투입하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 미변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다. 단, 네번째 반응기에 나오는 중합체에 0.5g/hr로 메탄올을 투입하여 중합체 활성을 제거 한 후 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(BHT)를 4.0 g/hr로 첨가하였다.

[0148] **비교예 2**

[0149] 상기 실시예 1에서 TMEDA 를 0.76g/hr로 음이온 중합개시제를 0.86g/hr가 되도록 투입하고, 사염화주석을 투입하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여, 중합체의 양 말단이 아미노 실란계 화합물 유래기가 결합된 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0150] **비교예 3**

[0151] 상기 비교예 2에서, 제조되는 중합체의 분자량 분포를 비교예 2 보다 좁게 하여 물성 및 가공성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 첫번째 반응기의 온도를 60 ℃ 및 반응시간을 20 분으로 변경하고, 두번째 반응기의 반응시간을 80분으로 연장하고, TMEDA(테트라메틸데틸렌디아민)를 0.38g/hr로, 음이온 중합 개시제를 0.75g/hr로 투입한 것을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법으로 중합체의 양 말단이 아미노 실란계 화합물 유래기가 결합된 변성 공액디엔계 중합체를 제조하였다.

[0152] **실험예 1**

[0153] 상기 실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 3의 중합체의 물성 평가를 위하여 무기 충진제와 배합을 실시하였으며, 배합 처방은 하기 표 1과 같으며, 물성 평가 결과는 표 2에 나타내었다.

[0154] 배합 장비로는 KOBELCO BB_L1600IM Intermeshing 타입 밴버리 믹서를 사용하였으며, 50 ℃, 6 인치 Roll 에서 고무 시트를 제조하여 물성 평가용 시편을 만드는데 사용하였다.

[0155] 1 차 배합: 밴버리 믹서에 고무, 실리카, 스테아르산 등 표 1 의 1 차 배합용 약품을 넣고 Rotor 속도 80 rpm, 출발 온도 70 ℃에서 시작하여 자동으로 150 ℃에 도달하도록 Rotor 속도를 조절하였다. 150℃ 도달 후 200 초간 온도를 유지하며 믹싱을 계속한 후 1 차 배합을 종료 하였다. 이렇게 얻어진 1 차 배합물은 상온에서 2 시간 이상 충분히 냉각시킨 후 2 차 배합에 사용하였다.

[0156] 상기 1차 배합에서, 무기충진제는 실리카 50 중량부 및 카본블랙 20 중량부를 혼합한 것과, 실리카 단독으로 70 중량부를 포함하는 것, 두 가지 종류의 무기충진제를 사용하여 배합하였다.

[0157] 2 차 배합: 충분히 냉각된 1 차 배합물을 반바리 믹서에 다시 투입하고 가교제인황과 가교촉진제인 DPG, CZ 를 첨가한 후 40 rpm 에서 배합온도 40 ℃ 에서 1 분 30 초 동안 배합한다. 이후 50 ℃ 6 인치 Roll 을 이용하여 4mm 두께로 시트 성형 후 가교용 시편을 제조하는데 사용하였다.

[0158] 물성 측정용 시편 가교는 160 ℃에서 각각의 배합물 가교속도 (t'90)에 1.3배 한 시간 동안 프레스를 이용하여 제조하였다.

[0159] 가교된 고무의 Tg나 Wet Grip (0 ℃ tanδ), RR (60 ℃ tanδ)등의 Rheology 물성은 독일 Gabo사의 Eplexor 500 N 장비를 사용하여 -40 ~ +70 범위에서 Temperatue Sweep 모드로 평가 하였다. 평가 조건은 승온속도를 2 ℃/min으로, Frequency는 10 Hz, Static Strain은 3.5 %, Dynamic Strain은 3.0 % 조건에서 측정하였다.

표 1

[0160]

배합제	화합물명/제품명	중량부(phr)	비고
고무	LG SSBR	100	1 차 배합
실리카 (실리카+카본블랙)	Degussa 7000GR (7000GR+HAF)	70 (50+20)	
Oil	TDAE	37.5	
X50S(Degussa)	50% 카본 블랙 및 50% 비스(3-트리에톡시실릴프로필테트라술판)	11.2	
스테아르산	-	2.0	
ZnO	-	3.0	
RD	폴리머라이즈드 2,2,4-트리메칠-1,2-디하이드로퀴놀린, Flexsys	2.0	
6PPD	N-1,3-디메틸부틸-N'-페닐-p-페닐렌디아민, Flexsys	2.0	
WAX	-	1.0	
DPG	디페닐구아니딘, Flexsys	1.75	2 차 배합
황	-	1.5	
CZ	N-t-부틸-2-벤조티아질 술폰아미드, Flexsys	2.0	

표 2

[0161]

		실시예 1	비교예 1	비교예 2	실시예 1	실시예 2	비교예 3
변성방법		주석계+아미노 실란계	미변성	아미노 실란계	주석계+아미노 실란계	주석계+아미노 실란계	아미노 실란계
무기 충진제 종류		혼합 (실리카 50 중량부 + 카본블랙 20 중량부)			실리카 70 중량부		
Base Rubber	No.2 반응기 무니점도 (ML1+4@100 ℃)	38.7	96.9	59.0	38.7	38.7	62.3
	최종 무니점도	98.6	98.1	64.0	98.6	70.4	68.8
	SM 함량, %	27.0	26.0	26.0	27.0	26.2	26.2
	Vinyl함량, %	38.3	38.5	38.2	38.3	38.3	37.0
	$Mn * 10^5$	2.80	2.60	1.69	2.80	2.34	2.23
	$Mw * 10^5$	8.51	7.57	4.89	8.51	6.99	5.88
	MWD	3.03	2.92	2.90	3.03	2.99	2.64

Green Compound	Compound 무니점도	72	115	87	87	63	102
	Δ무니점도 (Comp.-Base)	-26.6	+16.9	+23	-11.6	-7.4	+33.2
	Bound Rubber Index, %100	131	100	123	129	128	137
	Tc'90, min	18.45	17.81	17.17	17.10	17.32	16.30
Cured Rubber	300% 모듈러스 Index, %	105	100	113	95	93	105
	인장강도 Index %	115	100	110	107	104	104
	신율 Index, %	113	100	102	113	115	104
	Tg, ℃	-11.7	-12.3	-11.8	-11.8	-11.2	-13.8
	Wet Grip Index,% (0℃ tanδ기준)	102	100	106	104	108	103
	RR Index, % (60℃ tanδ 기준)	111	100	114	110	107	116

[0162] 표 2에서 보는 바와 같이, 비교예 1과 같이 주석 커플링 반응 또는 3-(디에톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민변성제 반응이 없는 경우 커플링 전 두번째 반응기의 무니점도와 최종 반응물의 무니점도 차이가 거의 없으나 실시예 1 및 2와 같이 사염화주석으로 커플링 반응을 시행한 경우에는 두번째와 최종 반응물 사이에 무니점도 차이가 매우 크게 발생하여 주석 커플링 반응이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있다.

[0163] 또한 아미노 실란계 변성제로 말단 변성을 실시한 경우에는 무기 충진제와의 배합 후 바운드러버 함량에서 차이가 발생하며 이는 분자쇄에 붙은 극성 관능기와 무기 충진제와의 상호작용이 발생하여 무기 충진제 표면에 물리화학적으로 흡착된 고무량이 늘어나기 때문이다. 즉, 관능기에 의한 변성이 많이 될수록 실리카 등과의 화학적 흡착이 증가되어 바운드러버 양이 증가되는 것이다.

[0164]

[0165] 혼합 충진제로 실리카 50 중량부와 카본블랙 20 중량부를 사용한 실시예 1 및 비교예 1 및 2를 비교하면, 3-(디에톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민변성제 만으로 양 말단을 변성시킨 비교예 2의 경우 미변성 중합체인 비교예 1에 비하여, 인장물성, Wet Grip물성 및 RR(Rolling Resistance)물성 등이 향상됨을 알 수 있다. 그러나 가공성은 무기충진제와의 배합전후에 무니점도 차이, 즉 ΔΔ무니점도에서 Base Rubber 보다 증가되어 다소 열세한 것을 알 수 있다.

[0166] 반면, 사염화 주석으로 먼저 커플링 후 3-(디에톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민변성제로 분자쇄 말단을 변성시킨 실시예 1의 경우 비교예 1의 미변성 중합체 보다 주요 물성 모두 개선됨을 알 수 있으며, 양 말단이 아미노 실란계 변성제로 변성된 비교예 2와 비교하는 경우에도, RR 물성에서 약간 떨어지나 그 차이가 크지 않은 반면 Δ무니점도 차이가 커 즉, 배합후 무니점도가 크게 낮아져 가공성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[0167] 이를 통해 주석 커플링과 아미노 실란계 변성을 모두 실시한 실시예 2의 경우 주요 물성 및 가공성의 조화가 우수한 중합체임을 알 수 있었다.

[0168] 충진제로 실리카 단독으로 70 중량부를 사용한 실시예 1 및 2, 비교예 3을 비교하여 보면, 주석 커플링 후 3-(디에톡시(메틸)실릴)-N,N-디에틸프로판-1-아민변성제로 말단 변성시킨 실시예 1 및 2는 아미노 실란계 변성제 만으로 양 말단을 변성시킨 비교예 3 보다 RR 성능에서는 약간 열세이나 그 정도가 크지 않은 반면, Δ무니점도 차이에서는 월등히 우수함을 알 수 있다.

[0169] 한편, 실리카 배합의 경우 카본블랙 배합보다 가공하기 어려운 것으로 알려져 있는 바, 이 경우 다이리튬 촉매를 이용하여 주석 커플링 반응 및 아미노 실란계 변성 반응을 통해 주요 물성 및 가공성을 조화롭게 향상시킨 본 발명의 변성 공액디엔계 중합체의 사용이 특히 유용함을 확인 할 수 있었다.