



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0074676
 (43) 공개일자 2017년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08C 19/25 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08C 19/22 (2006.01) *C08F 8/30* (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08C 19/25 (2013.01)
B60C 1/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0184235
 (22) 출원일자 2015년12월22일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
김진영
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

이상미
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **변성제, 이를 이용한 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법 및 변성 공액디엔계 중합체**

(57) 요약

본 발명은 고무 변성제, 상기 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체, 상기 변성제를 이용한 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법, 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 상기 고무 조성물로부터 제조된 타이어에 관한 것이다. 이에 따른 변성제는 공액디엔계 중합체의 변성제로 사용되어 상기 공액디엔계 중합체 사슬에 결합되어 충전제 친화성 관능기를 용이하게 도입시킬 수 있다. 따라서, 상기 고무 변성제 화합물을 이용하여 제조된 변성 공액디엔계 중합체는 충전제와의 친화성이 우수할 수 있고, 결과적으로 상기 중합체를 포함하는 고무 조성물로부터 제조된 가공품(예컨대, 타이어)은 인장강도, 내마모성 및 젖은 노면 저항성 특성이 우수할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08C 19/22 (2013.01)

C08F 8/30 (2013.01)

C08F 8/42 (2013.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08L 9/00 (2013.01)

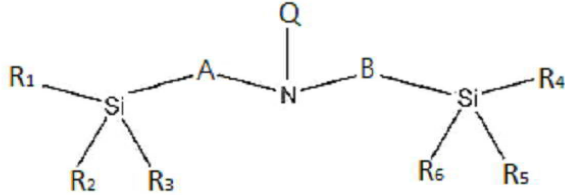
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 변성제:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,

상기 R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이며,

Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁이고,

상기에서 C는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R₇은 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,

R₈는 에폭시기이며,

R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고,

R₂, R₃, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₁ 및 R₄는 서로 독립적으로 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,

상기에서 C는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌인 것인 변성제.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서,

Q는 $-\text{CSiR}_9\text{R}_{10}\text{R}_{11}$ 이고,

상기에서 C는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌이며,

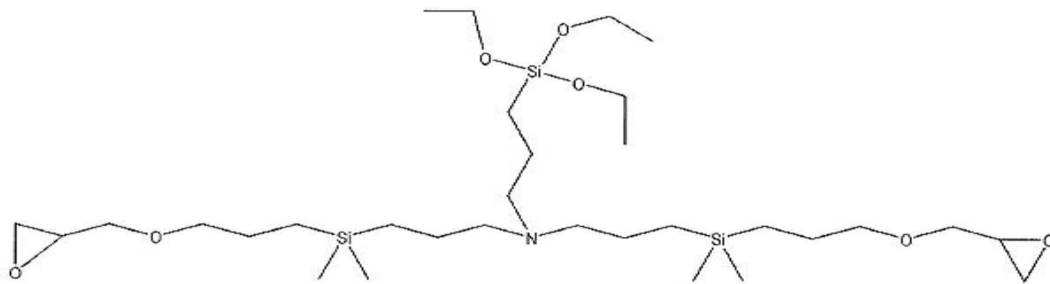
R_9 , R_{10} 및 R_{11} 은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알콕시기인 것인 변성제.

청구항 4

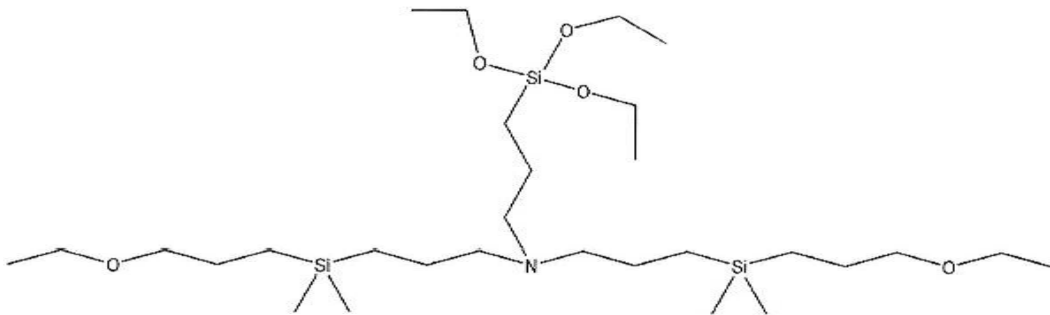
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 것인 변성제:

[화학식 2]



[화학식 3]



청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 변성제는 공액디엔계 중합체용 변성제인 것인 변성제.

청구항 6

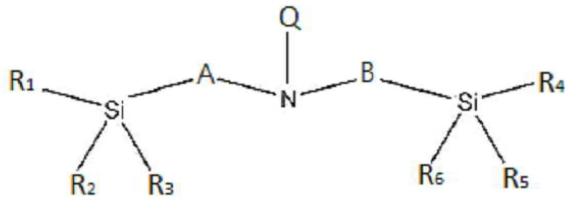
청구항 5에 있어서,

상기 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 단독 중합체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 것인 변성제.

청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,

상기 R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이며,

Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁이고,

상기에서 C는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R₇은 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,

R₈는 에폭시기이며,

R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고,

R₂, R₃, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬이고,

R₁ 및 R₄는 서로 독립적으로 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,

상기에서 C는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 화학식 1에서,

Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁이고,

상기에서 C는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌이며,

R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알콕시기인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 중합체는 공액디엔계 단량체 단독 중합체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 공중합체인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 11

청구항 15에 있어서,

상기 중합체는 수평균분자량이 1,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 중합체는 다분산지수가 0.5 내지 10인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 13

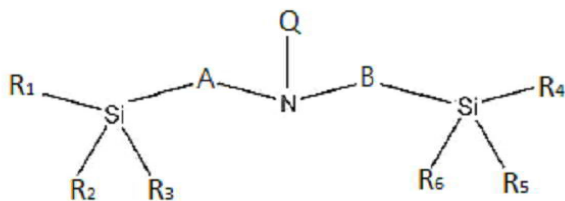
청구항 7에 있어서,

상기 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 내지 중량%인 것인 변성 공액디엔계 중합체.

청구항 14

- 1) 탄화수소 용매 중에서, 유기 알칼리금속 화합물 존재 하에서 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 적어도 일 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계; 및
- 2) 상기 활성 중합체를 하기 화학식 1로 표시되는 변성제와 반응시키는 단계를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,

상기 R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이며,

Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁이고,

상기에서 C는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

R₇은 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,

R₈는 에폭시기이며,

R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이다.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 유기 알칼리금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 유기 알칼리금속 화합물은 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 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드, 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 17

청구항 15에 있어서,

상기 단계 1)의 중합은 극성 첨가제를 더 첨가하여 수행하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

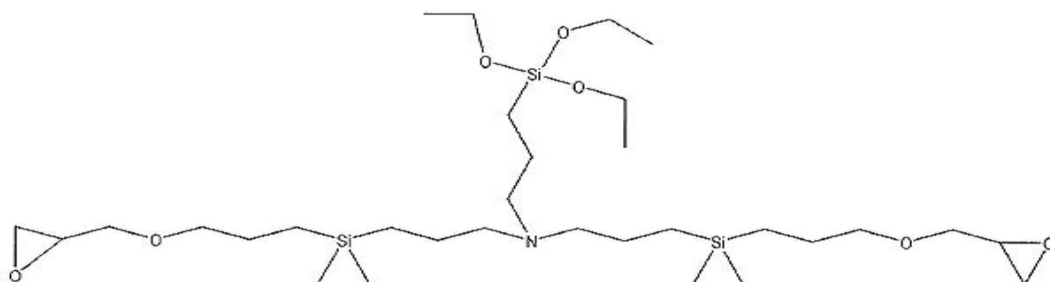
상기 극성 첨가제는 단량체 총 100 중량부 대비 0.001 중량부 내지 10 중량부로 첨가하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 19

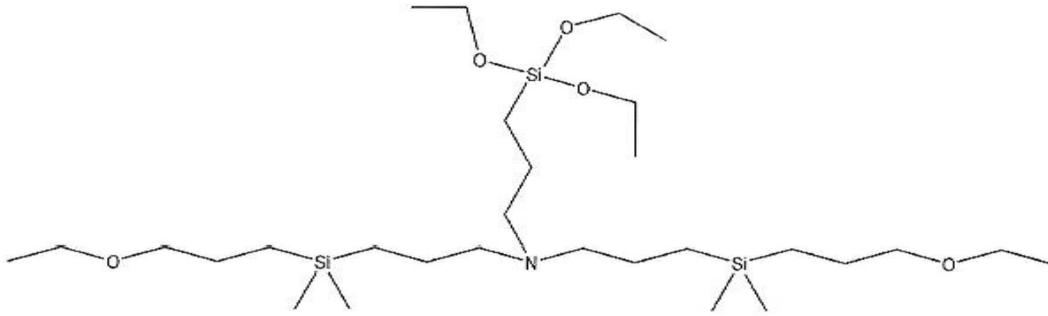
청구항 15에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법:

[화학식 2]



[화학식 3]



청구항 20

청구항 15에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 알칼리금속 화합물 1 몰 대비 0.1 mol 내지 10 mol이 되는 비율로 사용하는 것인 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법.

청구항 21

청구항 7의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물.

청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체를 20 중량% 내지 100 중량%로 포함하는 것인 고무 조성물.

청구항 23

청구항 21에 있어서,

상기 고무 조성물은 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 200 중량부의 충전제를 포함하는 것인 고무 조성물.

청구항 24

청구항 23에 있어서,

상기 충전제는 실리카계 충전제, 카본블랙계 충전제 또는 이들 조합인 것인 고무 조성물.

청구항 25

청구항 21의 고무 조성물로부터 제조된 타이어.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고무 변성제, 상기 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체, 상기 변성제를 이용한

변성 공액디엔계 중합체의 제조방법, 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 상기 고무 조성물로부터 제조된 타이어에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 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.
- [0004] 타이어의 구름 저항을 감소시키기 위해서는 가황 고무의 히스테리시스 손실을 작게하는 방안이 있으며, 이러한 가황 고무의 평가 지표로서는 50℃ 내지 80℃의 반발탄성, Tan δ 등이 이용된다. 즉, 상기 온도에서의 반발탄성이 크거나 Tan δ이 작은 고무 재료가 바람직하다.
- [0005] 히스테리시스 손실이 작은 고무 재료로서는, 천연 고무, 폴리이소프렌 고무 또는 폴리부타디엔 고무 등이 알려져 있지만, 이들은 웨트 스키드 저항성이 작은 문제가 있다. 이에 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(이하, SBR이라 함) 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 충전제와의 결합력을 증가시킬 수 있어 용액 중합 의한 SBR 고무가 타이어용 고무 재료로 많이 사용된다.
- [0006] 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.
- [0007] 상기 용액중합 SBR은 음이온 중합 개시제를 사용하여 제조하며, 형성된 중합체의 사슬 말단을 여러 가지 변성제를 이용하여 결합시키거나, 변성시켜 사용되고 있다.
- [0008] 예를 들어, 미국특허 제4,397,994호에는 일관능성 개시제인 알킬리튬을 이용하여 비극성 용매하에서 스티렌-부타디엔을 중합하여 얻어진 중합체의 사슬 말단의 활성 음이온을 주석화합물과 같은 결합제를 사용하여 결합시킨 기술을 제시하였다.
- [0010] 한편, 타이어 트레드의 보강성 충전제로서 카본블랙 및 실리카 등이 사용되고 있는데, 보강성 충전제로서 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.
- [0011] 이에, 고무 분자 말단부에 실리카와의 친화성이나 반응성을 갖는 관능기를 도입하는 방안이 이루어지고 있으나, 그 효과가 충분하지 않은 실정이다.
- [0012] 따라서, 실리카를 비롯한 충전제와의 친화성이 높은 고무의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) US 4,397,994 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 충전제, 특히 실리카계 충전제 친화성 관능기를 제공할 수 있는 화학식 1로 표시되는 변성제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 고무 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고무 변성제용 화합물을 이용한 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

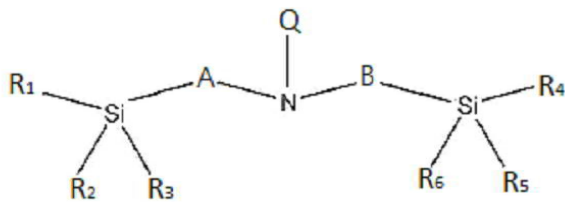
[0018] 아울러, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공하는 것이다.

[0019] 더 나아가, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고무 조성물로부터 제조된 타이어를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 하기 화학식 1로 표시되는 변성제를 제공한다.

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] 상기 화학식 1에서,

[0025] A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[0026] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,

[0027] 상기 R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이며,

[0028] Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁이고,

[0029] 상기에서 C는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

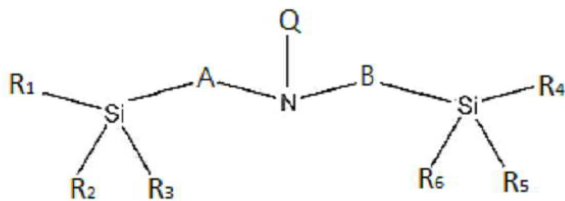
[0030] R₇은 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,

[0031] R₈는 에폭시기이며,

[0032] R₉, R₁₀ 및 R₁₁는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이다.

[0034] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 단위를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 화학식 1에서,

- [0038] A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,
- [0039] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,
- [0040] 상기 R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이며,
- [0041] Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁고,
- [0042] 상기에서 C는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,
- [0043] R₇은 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,
- [0044] R₈는 에폭시기이며,
- [0045] R₉, R₁₀ 및 R₁₁는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이다.
- [0047] 아울러, 본 발명은 탄화수소 용매 중에서, 유기 알칼리금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 적어도 일 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 활성 중합체를 상기의 화학식 1로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계(단계 2)를 포함하는 상기 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0048] 더 나아가, 본 발명은 상기 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물 및 상기 고무 조성물로부터 제조된 타이어를 제공한다.

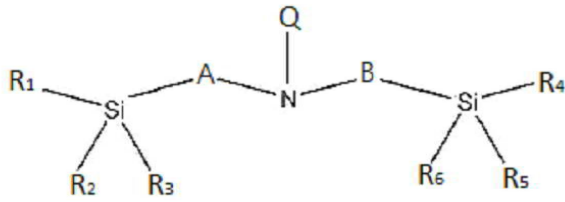
발명의 효과

- [0050] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 변성제는 고무용 변성제, 특히 공액디엔계 중합체의 변성제로 사용되어, 상기 공액디엔계 중합체 사슬에 결합되어 충전제 친화성 관능기를 용이하게 도입시킬 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명에 따른 변성 공액디엔계 중합체는 중합체 사슬에 화학식 1로 표시되는 화합물 유래 작용기, 예컨대 실록산기 및 아민기가 결합되어 있음으로써 충전제, 특히 실리카계 충전제와의 친화성이 우수할 수 있다.
- [0052] 아울러, 본 발명에 따른 제조방법은 화학식 1로 표시되는 화합물을 이용함으로써 변성률이 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 용이하게 제조할 수 있다.
- [0053] 더 나아가, 본 발명에 따른 고무 조성물은 상기 충전제와의 친화성이 우수한 변성 공액디엔계 중합체를 포함함으로써 가공성이 우수할 수 있으며, 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 가공품(예컨대, 타이어)는 인장강도, 내마모성 및 젖은 노면 저항성 특성이 우수할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0056] 본 명세서 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.
- [0058] 본 발명은 보강성 충전제, 특히 실리카계 충전제와의 친화성 관능기를 제공할 수 있는 변성제를 제공한다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성제는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0060] [화학식 1]



[0061]

[0062] 상기 화학식 1에서,

[0063] A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[0064] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,

[0065] 상기 R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이며,

[0066] Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁고,

[0067] 상기에서 C는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고,

[0068] R₇은 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,

[0069] R₈는 에폭시기이며,

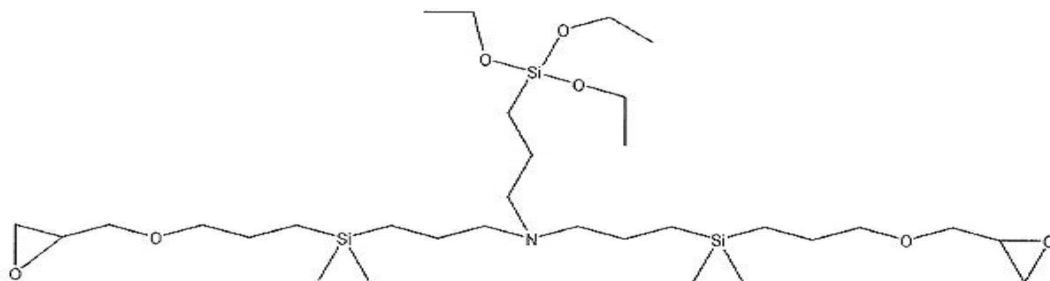
[0070] R₉, R₁₀ 및 R₁₁는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이다.

[0072] 구체적으로는, 상기 화학식 1에서 A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R₂, R₃, R₅ 및 R₆은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬이고, R₁ 및 R₄는 서로 독립적으로 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고, 상기에서 C는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌인 것일 수 있다.

[0073] 또한, 상기 화학식 1에서 Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁이고, 이때 C는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌이며, R₉, R₁₀ 및 R₁₁은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알콕시기인 것일 수 있다.

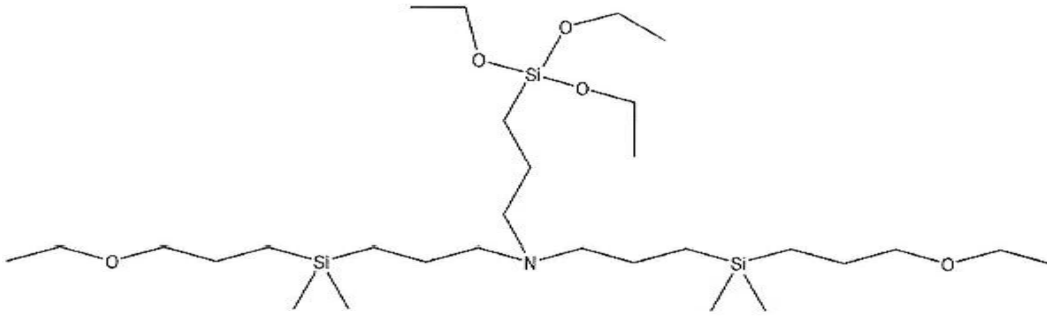
[0074] 더욱 구체적으로는 상기 화학식 1은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 변성제인 것일 수 있다.

[0075] [화학식 2]



[0076]

[0077] [화학식 3]



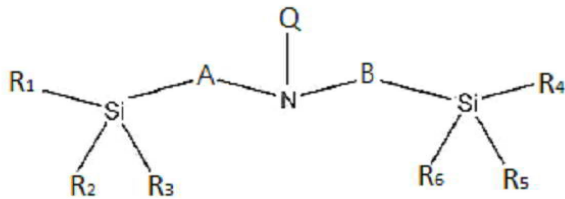
[0078]

[0079]

[0080] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 공액디엔계 중합체용 변성제인 것일 수 있다. 여기에서, 상기 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 단독 중합체 또는 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체의 공중합체일 수 있다.

[0082] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기를 포함하는 변성 공액디엔계 중합체를 제공한다.

[0083] [화학식 1]



[0084]

[0085] 상기 화학식 1에서,

[0086] A 및 B는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[0087] R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬, 탄소수 1 내지 10의 알콕시, -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고,

[0088] 상기 R₁, R₂ 및 R₃ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이고, R₄, R₅ 및 R₆ 중 적어도 하나는 -COR₇ 또는 -COR₇R₈이며,

[0089] Q는 -CSiR₉R₁₀R₁₁고,

[0090] 상기에서 C는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고,

[0091] R₇은 탄소수 1 내지 6의 알킬이고,

[0092] R₈는 에폭시기이며,

[0093] R₉, R₁₀ 및 R₁₁는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알콕시기이다.

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 변성제 유래 작용기를 포함하는 것일 수 있다. 즉, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 화학식 1로 표시되는 변성제에 의하여 변성된 것일 수 있다.

[0096] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 중합체 사슬에 실록산기와 아민기가 결합되어 있어 충전제, 특히 실리카계 충전

제와의 친화성이 우수할 수 있다. 이에, 상기 충전제와의 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, 내마모성 및 젖은 노면 저항성이 개선될 수 있다.

- [0097] 구체적인, 상기 화학식 1로 표시되는 변성제는 전술한 바와 같을 수 있다.
- [0099] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 변성 공액디엔계 중합체는 단독 중합체이거나 혹은 공중합체인 것일 수 있으며, 후술하는 제조방법에 의하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0100] 구체적으로, 상기 변성 공액디엔계 중합체가 단독 중합체인 경우 변성 공액디엔 중합체일 수 있고, 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공중합체인 경우 상기 변성 공액디엔계 중합체는 공액디엔계 단량체 유래단위 및 방향족 비닐계 단량체 유래단위를 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체가 공중합체인 경우, 상기 공중합체는 랜덤 공중합체인 것일 수 있다.
- [0101] 여기에서, 상기 "랜덤 공중합체(random copolymer)"는 공중합체를 이루는 구성 단위가 무질서하게 배열된 것을 나타내는 것일 수 있다.
- [0103] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 수평균분자량이 1,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol인 것일 수 있으며, 구체적으로는 10,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로는 100,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol인 것일 수 있다.
- [0104] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 중량평균분자량이 10,000 g/mol 내지 3,000,000 g/mol인 것일 수 있으며, 구체적으로는 100,000 g/mol 내지 2,000,000 g/mol인 것일 수 있다.
- [0105] 상기 변성 공액디엔계 중합체는 다분산지수가 0.5 내지 10, 구체적으로는 0.5 내지 5인 것일 수 있다.
- [0106] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 비닐 함량이 5 중량% 이상, 구체적으로는 5 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 비닐 함량이 상기 범위일 경우 유리전이온도가 적절한 범위로 조절될 수 있어 타이어에 적용 시 주행저항 및 제동력과 같은 타이어에 요구되는 물성이 우수할 뿐 아니라 연료소모를 줄이는 효과가 있다.
- [0107] 이때, 상기 비닐 함량은 비닐기를 갖는 단량체 또는 공액디엔계 단량체로 이루어진 공액디엔계 중합체 100 중량%에 대하여 1,4-첨가가 아닌 1,2-첨가된 공액디엔계 단량체의 함량을 나타내는 것이다.
- [0108] 또한, 상기 변성 공액디엔계 중합체는 점탄성의 특징에 있어서, 실리카 배합 후 DMA를 통하여 10 Hz로 측정하는 경우, 0 °C에서의 Tan δ 값(Tan δ at 0°C)은 0.4 내지 1일 수 있고, 구체적으로는 0.5 내지 1일 수 있다. 만약, 상기 범위를 나타낼 경우, 종래 통상적인 공액디엔계 중합체 대비 노면 저항 또는 습윤 저항이 크게 향상될 수 있다.
- [0109] 또한, 60°C에서의 Tan δ 값(Tan δ at 60°C)은 0.3 내지 0.2 또는 0.15 내지 0.1일 수 있다. 만약, 상기 범위를 나타내는 경우, 종래 통상적인 공액디엔계 중합체 대비 주행저항 또는 회전저항(RR)이 크게 향상될 수 있다.
- [0111] 아울러, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 변성제를 이용한 변성 공액디엔계 중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0112] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법은 탄화수소 용매 중에서, 유기 알칼리금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 방향족 비닐계 단량체 및 공액디엔계 단량체를 중합하여 적어도 일 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 활성 중합체를 상기 화학식 1로 표시되는 변성제와 반응시키는 단계(단계 2)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0114] 상기 단계 1은 적어도 일 말단에 알칼리 금속이 결합된 활성 중합체를 제조하기 위한 단계로, 탄화수소 용매 중에서 유기 알칼리금속 화합물 존재 하 공액디엔계 단량체 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 중합함으로써 수행할 수 있다.
- [0115] 상기 단계 1의 중합은 단량체로서 공액디엔계 단량체 단독 또는 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 함께 사용하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 제조방법을 통해 제조된 중합체는 공액디엔

계 단량체 유래의 단독 중합체이거나, 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체 유래의 공중합체일 수 있다.

- [0116] 상기 공액디엔계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 피페릴렌, 3-부틸-1,3-옥타디엔, 이소프렌 및 2-페닐-1,3-부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0117] 상기 단량체로서 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 함께 사용하는 경우, 상기 공액디엔계 단량체는 최종적으로 제조된 변성 공액디엔계 중합체 내 상기 공액디엔계 단량체 유래 단위가 50 중량% 이상, 구체적으로는 50 중량% 내지 95 중량%, 더 구체적으로는 60 중량% 내지 95 중량%로 포함되는 양으로 사용하는 것일 수 있다.
- [0118] 상기 방향족 비닐계 단량체는 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 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 이상인 것일 수 있다.
- [0119] 상기 단량체로서 공액디엔계 단량체와 방향족 비닐계 단량체를 함께 사용하는 경우, 상기 방향족 비닐계 단량체는 최종적으로 제조된 변성 공액디엔계 중합체 내 상기 방향족 비닐계 단량체 유래 단위가 50 중량% 이하, 구체적으로는 5 중량% 내지 50 중량%, 더욱 구체적으로는 5 중량% 내지 40 중량%로 포함되는 양으로 사용하는 것일 수 있다.
- [0120] 여기에서, 상기 "유래 단위"는 어떤 물질로부터 기인한 성분, 구조 또는 그 물질 자체를 나타내는 것일 수 있다.
- [0122] 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.
- [0124] 상기 유기 알칼리금속 화합물은 단량체 총 100 g을 기준으로 0.01 mmol 내지 10 mmol로 사용하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 단량체 총 100 g을 기준으로 0.05 mmol 내지 5 mmol로 사용하는 것일 수 있다..
- [0125] 상기 유기 알칼리금속 화합물은 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 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, 나프탈나트륨, 나프틸칼륨, 리튬 알콕사이드, 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드, 리튬 술포네이트, 나트륨 술포네이트, 칼륨 술포네이트, 리튬 아미드, 나트륨 아미드, 칼륨아미드, 리튬 이소프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0127] 상기 단계 1의 중합은 필요에 따라 극성 첨가제를 더 첨가하여 수행하는 것일 수 있으며, 상기 극성 첨가제는 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 10 중량부로 첨가하는 것일 수 있다. 구체적으로는, 단량체 총 100 중량부에 대하여 0.001 중량부 내지 1 중량부, 더욱 구체적으로는 0.001 중량부 내지 0.5 중량부로 첨가하는 것일 수 있다.
- [0128] 상기 극성 첨가제는 테트라하이드로푸란, 디테트라하이드로퓨틸프로판, 디에틸에테르, 시클로아말에테르, 디프로필에테르, 에틸렌디메틸에테르, 에틸렌디메틸에테르, 디에틸글리콜, 디메틸에테르, 3차 부톡시에톡시에탄, 비스(3-디메틸아미노에틸)에테르, (디메틸아미노에틸)에틸에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 테트라메틸에틸렌디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0129] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기의 극성 첨가제를 사용함으로써 공액디엔계 단량체 및 방향족 비닐계 단량체를 공중합시키는 경우 이들의 반응속도 차이를 보완해줌으로써 랜덤 공중합체를 용이하게 형성할 수 있도록 유도할 수 있다.
- [0130] 상기 단계 1의 중합은 단열중합을 통해 수행하거나, 등온중합을 통해 수행하는 것일 수 있다.
- [0131] 여기에서, 단열중합은 유기 알칼리금속 화합물을 투입한 이후 임의로 열을 가하지 않고 자체 반응열로 중합시키는 단계를 포함하는 중합방법을 나타내는 것이고, 상기 등온중합은 상기 유기 알칼리금속 화합물을 투입한 이후

임의로 열을 가하거나 열을 뺀어 중합물의 온도를 일정하게 유지하는 중합방법을 나타내는 것이다.

- [0132] 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.
- [0134] 상기 단계 2는 변성 공액디엔계 중합체를 제조하기 위하여, 상기 활성 중합체와 화학식 1로 표시되는 화합물과 반응시키는 단계이다.
- [0135] 이때 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전술한 바와 같을 수 있다.
- [0136] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 알칼리금속 화합물 1 mol 대비 0.1 mol 내지 10 mol이 되는 비율로 사용하는 것일 수 있다. 구체적으로는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 유기 알칼리금속 화합물 1 mol 대비 0.3 mol 내지 2 mol로 사용하는 것일 수 있다. 만약, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기의 비율로 사용할 경우 변성반응이 효과적으로 이뤄질 수 있다.
- [0138] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 단계 2의 반응은 중합체에 관능기를 도입시키기 위한 변성 반응으로, 상기 각 반응은 10℃ 내지 90℃의 온도범위에서 1분 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다.
- [0140] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법은 상기 단계 2 이후 필요에 따라 용매 및 미반응 단량체 회수 및 건조 중 1 이상의 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0142] 아울러, 본 발명은 상기의 변성 공액디엔계 중합체를 포함하는 고무 조성물을 제공한다.
- [0143] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체를 10 중량% 이상, 구체적으로는 10 중량% 내지 100 중량%, 더욱 구체적으로는 20 중량% 내지 90 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 만약, 상기 변성 공액디엔계 중합체의 함량이 10 중량% 미만인 경우 결과적으로 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 성형품, 예컨대 타이어의 내마모성 및 내균열성 등의 개선효과가 미미할 수 있다.
- [0144] 또한, 상기 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 외에 필요에 따라 다른 고무 성분을 더 포함할 수 있으며, 이때 상기 고무 성분은 고무 조성물 총 중량에 대하여 90 중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0145] 구체적으로는 상기 고무 조성물은 고무 조성물 100 중량부에 대하여 변성 공액디엔계 중합체 20 중량부 내지 100 중량부 및 이와 다른 고무 성분 0 중량부 내지 80 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0146] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 10 중량부 내지 100 중량부, 이와 다른 고무 성분 0 중량부 내지 90 중량부, 카본블랙 0 중량부 내지 100 중량부, 실리카 5 중량부 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 중량부 내지 20 중량부를 포함하는 것일 수 있으며, 이때 상기 중량부는 변성 공액디엔계 중합체 및 이와 다른 고무 성분의 총 합계량 100 중량부를 기준으로 하여 나타낸 것일 수 있다.
- [0147] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기 변성 공액디엔계 중합체 10 중량% 내지 99 중량% 및 이와 다른 고무 성분 1 중량% 내지 90 중량%을 포함하고, 상기 변성 공액디엔계 중합체 및 이와 다른 고무 성분의 총 합계 100 중량부 대비 카본블랙 1 중량부 내지 100 중량부, 실리카 5 중량부 내지 200 중량부 및 실란 커플링제 2 중량부 내지 20 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0148] 구체적으로, 상기 고무 성분은 천연고무 또는 합성고무일 수 있으며, 예컨대 상기 고무 성분은 시스-1,4-폴리이소프렌을 포함하는 천연고무(NR); 상기 일반적인 천연고무를 변성 또는 정제한, 에폭시화 천연고무(ENR), 탈탄 백 천연고무(DPNR), 수소화 천연고무 등의 변성 천연고무; 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR), 용액중합 스티렌-부타디엔 공중합체(SSBR), 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, 부틸 고무, 할로겐화 부틸 고무 등과 같은 합성고무일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [0150] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 200 중량부의 무기 충전제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0151] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 변성 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 150 중량부, 구체적으로는 50 중량부 내지 100 중량부의 충전제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 충전제는 실리카계 충전제, 카본블랙계 충전제 또는 이들 조합인 것일 수 있다.
- [0152] 한편, 상기 충전제로서 실리카계 충전제가 사용될 경우 분산성이 크게 개선되고, 상기 충전제의 실리카 입자가 변성 공액디엔계 중합체 말단과 결합함으로써 히스테리시스 손실이 크게 감소되는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물은 충전제로서 실리카계 충전제를 사용할 경우 보강성 및 저발열성 개선을 위해 실란 커플링제가 함께 사용하는 것일 수 있다.
- [0153] 상기 실란 커플링제로는 구체적으로 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-머캅토티에틸트리메톡시실란, 2-머캅토티에틸트리에톡시실란, 3-트리메톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 2-트리에톡시실릴에틸-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드, 3-트리에톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 3-트리메톡시실릴프로필메타크릴레이트모노술퍼드, 비스(3-디에톡시메틸실릴프로필)테트라술퍼드, 3-머캅토프로필디메톡시메틸실란, 디메톡시메틸실릴프로필-N,N-디메틸티오카르바모일테트라술퍼드 또는 디메톡시메틸실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는 보강성 개선 효과를 고려할 때 상기 실란커플링제는 비스(3-트리에톡시실릴프로필)폴리술퍼드 또는 3-트리메톡시실릴프로필벤조티아졸릴테트라술퍼드일 수 있다.
- [0155] 또, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 상기 고무 조성물에 있어서는, 고무 성분으로서 활성 부위에 실리카계 충전제와의 친화성이 높은 관능기가 도입된 변성 공액디엔계 중합체가 사용되고 있기 때문에, 실란 커플링제의 배합량은 통상의 경우보다 저감될 수 있다. 구체적으로, 상기 실란 커플링제는 실리카계 충전제 100 중량부에 대하여 1 중량부 내지 20 중량부로 사용될 수 있다. 상기한 범위로 사용될 때, 커플링제로서의 효과가 충분히 발휘되면서도 고무 성분의 겔화를 방지할 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 실란 커플링제는 실리카 100 중량부에 대하여 5 중량부 내지 15 중량부로 사용될 수 있다.
- [0157] 또, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 고무 조성물은 황 가교성일 수 있으며, 이에 따라 가황제를 더 포함할 수 있다.
- [0158] 상기 가황제는 구체적으로 황분말일 수 있으며, 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다. 상기 함량범위로 포함될 때, 가황 고무 조성물의 필요한 탄성을 및 강도를 확보할 수 있으며, 동시에 저연비성을 얻을 수 있다.
- [0160] 또, 본 발명에 따른 일 실시예에 따른 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.
- [0161] 상기 가황 촉진제는 특별히 한정되는 것은 아니며, 구체적으로는 M(2-머캅토티에틸아졸), DM(디벤조티아질디술퍼드), CZ(N-시클로헥실-2-벤조티아질술헤아미드) 등의 티아졸계 화합물, 혹은 DPG(디페닐구아니딘) 등의 구아니딘계 화합물이 사용될 수 있다. 상기 가황촉진제는 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0162] 또, 상기 공정유는 고무 조성물내 연화제로서 작용하는 것으로, 구체적으로는 파라핀계, 나프텐계, 또는 방향족계 화합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 인장 강도 및 내마모성을 고려할 때 방향족계 공정유가, 히스테리시

스 손실 및 저온 특성을 고려할 때 나프텐계 또는 파라핀계 공정유가 사용될 수 있다. 상기 공정유는 고무 성분 100 중량부에 대하여 100 중량부 이하의 함량으로 포함될 수 있으며, 예컨대 공액디엔계 중합체 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 100 중량부, 구체적으로는 20 중량부 내지 80 중량부로 포함될 수 있다. 만약, 공정유가 상기 함량으로 포함될 때, 가황 고무의 인장 강도, 저발열성(저연비성)의 저하를 방지할 수 있다.

[0163] 또한, 상기 노화방지제로는 구체적으로 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 촉합물 등을 들 수 있다. 상기 노화방지제는 고무 성분 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 6 중량부로 사용될 수 있다.

[0165] 본 발명의 일 실시예에 따른 고무 조성물은 상기 배합 처방에 의해 밴버리 믹서, 롤, 인터널 믹서 등의 혼련기를 사용하여 혼련함으로써 수득될 수 있으며, 또 성형 가공 후 가황 공정에 의해 저발열성이며 내마모성이 우수한 고무 조성물이 수득될 수 있다.

[0166] 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.

[0168] 아울러, 본 발명은 상기 고무 조성물을 이용하여 제조된 타이어를 제공한다.

[0169] 상기 타이어는 타이어 또는 타이어 트레드를 포함하는 것일 수 있다.

[0171] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[0173] **실시예 1**

[0174] 20 L 오토클레이브 반응기에 스티렌 270 g, 1,3 부타디엔 710 g 및 노말헥산 5000 g, 극성첨가제로 DTP(2,2-디(2-테트라히드로푸릴)프로판) 0.86 g을 넣은 후 반응기 내부온도를 40℃로 승온하였다. 반응기 내부 온도가 40℃에 도달했을 때, n-부틸리튬 4 mmol을 반응기에 투입하여 단열 승온 반응을 진행시켰다. 20여분 경과 후 1,3-부타디엔 20 g을 투입하여 SSBR 말단을 부타디엔으로 캡핑(capping)하였다. 5분 후 3-(디메틸(3-(옥시란-2-일-메톡시)프로필)실릴)-N-(3-(디메틸(3-(옥시란-2-일-메톡시)실릴)프로필)-N-(3-트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3-dimethyl(3-(oxiran-2-yl-methoxy)propyl)silyl)-N-(3-(dimethyl(3-(oxiran-2-yl-methoxy)silyl)propyl)-N-(3-triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine) 4 mmol 을 투입 후 15분간 변성 반응시켰다. 이후 에탄올을 이용하여 중합반응을 정지시키고, 산화방지제인 BHT(부틸레이트이드록시톨루엔)가 핵산에 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, 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[0176] **실시예 2**

[0177] 3-(디메틸(3-(옥시란-2-일-메톡시)프로필)실릴)-N-(3-(디메틸(3-(옥시란-2-일-메톡시)실릴)프로필)-N-(3-트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 3-((3-에톡시프로필)디메틸실릴)-N-(3-((3-에톡시프로필)디메틸실릴)프로필)-N-(3-(트리에톡시실릴)프로필)프로판-1-아민(3-((3-ethoxypropyl)dimethylsilyl)-N-(3-((3-ethoxypropyl)dimethylsilyl)propyl)-N-(3-triethoxysilyl)propyl)propan-1-amine)을 사용하여 변성 반응을 진행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[0179] **비교예 1**

[0180] 시판되고 있는 통상적인 스티렌-부타디엔 공중합체(5025-2HM grade, LANXESS 社)를 실험에 사용하였다.

[0182] **비교예 2**

[0183] 3-(디메틸(3-(옥시란-2-일-메톡시)프로필)실릴)-N-(3-(디메틸(3-(옥시란-2-일-메톡시)실릴)프로필)-N-(3-트리메톡시실릴)프로필)프로판-1-아민 대신에 클로로디메틸실란(chlorodimethylsilane)을 사용하여 변성 반응을 진행시킨 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통하여 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하였다.

[0185] **실험예 1**

[0186] 상기 실시예 1 및 실시예 2과 비교예 1 및 비교예 2의 각 변성 스티렌-부타디엔 공중합체에 대하여 각각 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn), 다분산 지수(PDI), 성분 분석 및 무니 점도(MV)를 각각 측정하였다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0187] 1) 성분분석

[0188] 각 공중합체 내 스티렌 유래단위(SM) 및 비닐 함량은 NMR을 이용하여 측정하였다.

[0190] 2) 분자량 분석

[0191] 각 공중합체의 중량평균분자량(Mw), 수평균분자량(Mn)은 40℃의 조건 하에서 GPC(gel permeation chromatograph) 분석으로 측정하였다. 이때, 컬럼(column)은 Polymer Laboratories 社의 PLgel Olexis 두 자루와 PLgel mixed-C 컬럼 한자루를 조합하여 사용하였고, 새로 교체한 컬럼은 모두 mixed bed 타입의 컬럼을 사용하였다. 또한, 분자량 계산시 GPC 기준물질(standard material)로서 PS(polystyrene)을 사용하였다. 다분산지수(PDI)는 상기 방법으로 측정된 중량평균분자량과 수평균분자량의 비(Mw/Mn)으로 계산하였다.

[0193] 3) 무니점도 분석

[0194] 각 공중합체의 무니점도는 MV-2000(Alpha Technologies 社)를 이용하여 각 시료 무게 15 g 이상 2개를 1분동안 예열한 후 100℃에서 4분 동안 측정하였다.

표 1

구분	성분분석(NMR)		GPC			무니점도(MV)
	스티렌	비닐	Mw(g/mol, X10 ⁴)	Mn(g/mol, X10 ⁴)	PDI	
실시예 1	27	43	54	38	1.4	75
실시예 2	27	43	41	31	1.3	70
비교예 1	27	43	69	39	1.8	61
비교예 2	27	43	50	31	1.2	64

[0197] **실험예 2**

[0198] 상기 실시예 1 및 실시예 2와 비교예 1 및 비교예 2의 각 공중합체를 포함하는 고무 조성물 및 이로부터 제조된 성형품의 물성을 비교분석하기 위하여, 인장특성 및 점탄성 특성을 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0199] 1) 고무 조성물의 제조

[0200] 각 고무 조성물은 제1단 혼련과 제2단 혼련과정을 거쳐 제조하였다. 이때, 변성 공액디엔계 공중합체를 제외한 물질의 사용량은 변성 공액디엔계 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 나타낸 것이다. 제1단 혼련에서는 온도 제어장치를 부착한 반바리믹서를 사용하여 상기 각 변성 공액디엔계 공중합체 137.5 중량부, 실리카 70 중량부, 실란 커플링제로서 비스(3-트리메톡시실릴프로필)테트라술퍼드 11.2 중량부, 공정오일(process oil, TDAE) 25

중량부, 노화방지제(TMDQ) 2 중량부, 산화아연(ZnO) 3 중량부 및 스테아린산(stearic acid) 2 중량부, 왁스 1 중량부를 배합하여 혼련하였다. 이때, 혼련기의 온도를 제어하고 145℃~155℃의 배출온도에서 1차 배합물을 얻었다. 제2단 혼련에서는 상기 1차 배합물을 실온까지 냉각한 후 혼련기에 고무 촉진제(CZ) 1.75 중량부, 황분말 1.5 중량부, 및 가황촉진제 2 중량부를 첨가하고 100℃ 이하의 온도에서 믹싱하여 2차 배합물을 얻었다. 이 후 100에서 20분 동안 큐어링 공정을 거쳐 각 고무 조성물을 제조하였다.

[0202] 2) 인장특성

[0203] 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) 인장 시험기를 이용하여 실온에서 50 cm/min의 속도로 측정하여 인장강도 및 300% 신장시의 인장응력 값을 얻었다.

[0205] 3) 점탄성 특성

[0206] 점탄성 특성은 동적 기계 분석기(TA 社)를 이용하여 비틀림 모드로 주파수 10 Hz, 각 측정온도(-60℃~60℃)에서 변형을 변화시켜 Tan δ를 측정하였다. 저온 0℃ Tan δ가 높은 것일수록 젖은 노면저항성이 우수하고, 고온 60℃ Tan δ가 낮을수록 히스테리시스 손실이 적고, 저구름 저항성(연비성)이 우수함을 나타낸다.

표 2

구분		실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
인장특성	인장강도(kgf/cm ²)	188	183	167	168
	300% 인장응력(kgf/cm ²)	122	118	98	104
점탄성	Tan δ at 0℃(Index)	103	102	100	98
	Tan δ at 60℃(Index)	117	111	100	105

[0209] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성제를 이용하여 제조된 실시예 1 및 실시예 2의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 고무 조성물의 인장특성 및 점탄성이 비교예 1 및 비교예 2의 공중합체를 포함하는 고무 조성물 대비 우수한 것을 확인하였다.

[0210] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성제를 이용하여 제조된 실시예 1 및 실시예 2의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 고무 조성물이 변성되지 않은 비교예 1의 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 고무 조성물 및 통상적인 변성제를 이용하여 변성된 비교예 2의 변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함하는 고무 조성물 대비 0℃에서의 Tan δ 값이 증가하고(Index 수치 향상), 60℃에서의 Tan δ 값이 감소(Index 수치 향상) 하는 것을 확인하였다. 이는, 본 발명의 일 실시예에 따른 변성제를 이용하여 제조된 변성 스티렌-부타디엔 공중합체가 적은 노면에서의 저항성 및 주행저항 특성이 우수하고, 연비 효율이 높을 수 있음을 나타내는 결과이다.