



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월23일

(11) 등록번호 10-2745901

(24) 등록일자 2024년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 236/10 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01) C08C 19/44 (2006.01)

C08F 12/26 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 236/10 (2013.01)

B60C 1/0016 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7032699

(22) 출원일자(국제) 2016년04월08일

심사청구일자 2021년04월02일

(85) 번역문제출일자 2017년11월10일

(65) 공개번호 10-2018-0002683

(43) 공개일자 2018년01월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/057757

(87) 국제공개번호 WO 2016/162482

국제공개일자 2016년10월13일

(30) 우선권주장

15461524.9 2015년04월10일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

EP00693500 B1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

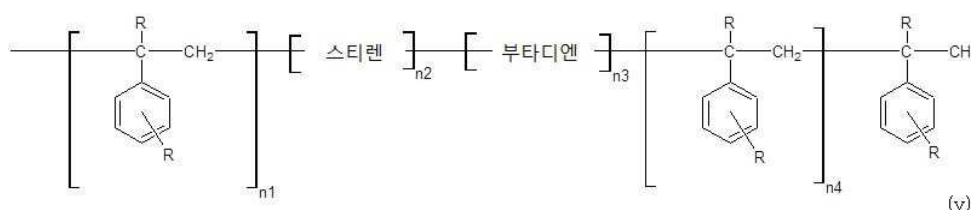
심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 디엔 단량체 및 비닐 방향족 단량체의 공중합용 개시제

(57) 요약

본 발명은 i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체의 공중합용 개시제로서, 특정의 비닐 방향족 단량체의 알칼리 금속염 유도체의 용도에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 커플링된 공중합체 및 말단 개질된 공중합체를 포함하는 공중합체 성분의 제조 방법, 및 당해 공중합체 성분에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 고무를 제조하는 방법, 및 당해 고무에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 상기 고무를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 최종적으로, 본 발명은 상기 고무를 포함하는 타이어 성분, 및 당해 타이어 성분을 포함하는 타이어에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08C 19/25 (2013.01)
C08C 19/44 (2013.01)
C08F 12/26 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08K 3/04 (2013.01)
C08K 3/34 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08K 5/17 (2013.01)
C08K 5/54 (2013.01)

(72) 발명자

베다, 파벨

폴란드 피엘-44-193 누로우 유엘. 스치가르스카 3
에이/3

로박, 바바라

폴란드 피엘-44-122 글리비체 야스나 14에이/30

(56) 선행기술조사문헌

US20110275756 A1
US06627721 B
US20040044157 A1
US04835216 A
EP00693505 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

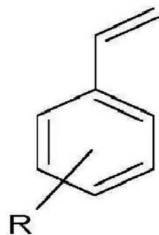
명세서

청구범위

청구항 1

- a) 화학식 A를 갖는 비닐 방향족 단량체의 하나 이상의 알칼리 금속염 유도체를 포함하는 개시제 성분을 제공하는 단계;
- b) (i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및
(ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체를 포함하는 단량체 성분을 개시제 성분과 접촉시켜 음이온 공중합을 개시하는 단계;
- c) 공중합을 계속해서 공중합체를 생성시키는 단계;
- d) 공중합체의 공중합을 하나 이상의 기능화 단량체의 존재하에 계속해서 기능화 공중합체를 수득하는 단계;
- e) 기능화 공중합체의 일부를 하나 이상의 커플링제와 커플링시켜서 커플링된 공중합체를 수득하는 단계; 및
- f) 기능화 공중합체의 일부를 하나 이상의 말단 개질제로 말단 개질시켜서 말단 개질된 공중합체를 수득하는 단계를 포함하는, 커플링된 공중합체 및 말단 개질된 공중합체를 포함하는 공중합체 성분의 제조방법으로서:

[화학식 A]



알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로부터 선택되고; 및

상기 화학식 A의 화합물은 N-비닐벤질피롤리딘인, 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 단계 b)가 개시제 성분을 단량체 성분에 첨가하여 음이온 공중합을 개시하는 것인 방법.

청구항 3

하기의 커플링된 공중합체 (I) 및 말단 개질된 공중합체 (II)를 포함하는 공중합체 성분으로서:

(I) 하기 단계를 포함하는 공정에 의해 수득되는 커플링된 공중합체:

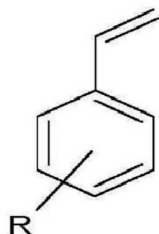
- Ia. (i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체를 포함하는 단량체 성분을 화학식 A를 갖는 비닐 방향족 단량체의 하나 이상의 알칼리 금속염 유도체를 포함하는 개시제 성분의 존재하에서 접촉시키는 단계;
- Ib. 하나 이상의 기능화 단량체의 존재하에서 추가로 공중합시켜 기능화 공중합체를 생성시키는 단계; 및
- Ic. 기능화 공중합체의 일부를 하나 이상의 커플링제와 커플링시켜서 커플링된 공중합체를 생성시키는 단계;

(II) 하기 단계를 포함하는 공정에 의해 수득되는 말단 개질된 공중합체:

- IIa. (i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체를 포함하는 단량체 성분을 화학식 A를 갖는 비닐 방향족 단량체의 하나 이상의 알칼리 금속염 유도체를 포함하는 개시제 성분의 존재하에서 접촉시키는 단계;

- IIb. 하나 이상의 기능화 단량체의 존재하에서 추가로 공중합시켜 기능화 공중합체를 생성시키는 단계; 및
- IIc. 기능화 공중합체의 적어도 일부를 하나 이상의 말단 개질제로 말단 개질시켜, 말단 개질된 공중합체를 생성시키는 단계;

[화학식 A]



알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로부터 선택되고; 및

상기 화학식 A의 화합물은 N-비닐벤질피롤리딘인, 공중합체 성분.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 청구항 1 또는 청구항 2에 따른 방법에 의해 수득된 공중합체 성분.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

- 1 내지 99중량%의 커플링된 공중합체, 또는 50 내지 90중량%의 커플링된 공중합체, 또는 60 내지 80중량%의 커플링된 공중합체; 및
- 99 내지 1중량%의 말단 개질된 공중합체, 또는 10 내지 50중량%의 말단 개질된 공중합체, 또는 20 내지 40중량%의 말단 개질된 공중합체를 포함하는 공중합체 성분.

청구항 6

청구항 3에 있어서, 상기 커플링된 공중합체가 화학식 A를 갖는 비닐 방향족 단량체를 기준으로 하여 1 내지 11개의 말단 그룹, 또는 1 내지 5개의 말단 그룹을 갖는 공중합체 성분.

청구항 7

청구항 3에 있어서, 상기 말단 개질된 공중합체가 말단 개질제로 개질된 말단 이외의 말단에서, 화학식 A를 갖는 비닐 방향족 단량체를 기본으로 하여 1 내지 11개의 말단 그룹을 갖는 공중합체 성분.

청구항 8

청구항 3에 있어서, 상기 말단 개질제가 알콕시실릴기를 포함하는 공중합체 성분.

청구항 9

청구항 3에 있어서, 상기 커플링제가 화학식 E의 화합물인 공중합체 성분:

[화학식 E]



상기 화학식 E에서

Y는 규소(Si), 주석(Sn), 티탄(Ti), 황(S), 탄소(C), 게르마늄(Ge), 지르코늄(Zr), 납(Pb), 하프늄(Hf), 산소(O), 및 질소(N) 원자 및 메틸렌(CH₂)기, 또는 이들의 조합물로부터 선택되며; p는 1 내지 20의 범위이고;

X¹은

- 수소(H), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 및 불소(F) 또는 이들의 조합물;
- 탄소수 1 내지 20의 알킬기;
- 하이드로카빌옥시기 (여기서, 하이드로카빌기는 탄소수가 1 내지 20이다);
- 알킬실릴기 (여기서, 알킬기는 탄소수가 1 내지 20이다);
- 알콕시실릴기 (여기서, 알킬기는 탄소수가 1 내지 10이다);
- 탄소수 2 내지 20의 에폭사이드기 또는 에피설파이드기;
- 또는 이의 조합물로부터 독립적으로 선택되고;

여기서 n은 0 내지 6의 범위 내에 있고;

X^2 는

- 수소(H), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 및 불소(F) 또는 이들의 조합물;
- 탄소수 1 내지 20의 알킬기;
- 하이드로카빌옥시기 (여기서, 하이드로카빌기는 탄소수가 1 내지 20이다);
- 알킬실릴기 (여기서, 알킬기는 탄소수가 1 내지 20이다);
- 알콕시실릴기 (여기서, 알킬기는 탄소수가 1 내지 10이다);
- 탄소수가 2 내지 20인 에폭사이드기 또는 에피설파이드기;
- 또는 이의 조합물로부터 독립적으로 선택되고;

여기서 m은 0 내지 6의 범위 내에 있음.

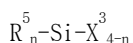
청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 커플링제가 규소할라이드 커플링제이거나, 또는

상기 커플링제가 삼염화규소, 사브롬화규소, 사불화규소, 사요오드화규소, 헥사클로로디실란, 헥사브로모디실란, 헥사플루오로디실란, 헥사요오도디실란, 옥타클로로트리실란, 옥타브로모트리실란, 옥타플루오로트리실란, 옥타요오도트리실란, 헥사클로로디실록산, 2,2,4,4,6,6-헥사클로로-2,4,6-트리실라헵탄, 1,2,3,4,5,6-헥사키스[2-(메틸디클로로실릴)에틸]벤젠, 및 하기 화학식 G의 알킬 규소할라이드로부터 선택되는, 공중합체 성분:

[화학식 G]



상기 화학식 G에서,

R^5 는 탄소수 1 내지 20의 1가 지방족 탄화수소기 또는 탄소수 6 내지 18의 1가 방향족 탄화수소기이고; n은 0 내지 2의 정수이며; X^3 은 염소, 브롬, 불소, 및 요오드 원자로부터 선택됨.

청구항 11

청구항 3 내지 청구항 10 중의 어느 한 항에 따른 공중합체 성분을 하나 이상의 가황제의 존재하에서 가황시킴을 포함하는, 고무의 제조 방법.

청구항 12

청구항 11의 방법에 따라 수득 가능한 고무.

청구항 13

청구항 12에 따른 고무를 포함하는 고무 조성물.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

실리카, 카본 블랙 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 하나 이상의 충전제를 포함하는 충전제 성분을 추가로 포함하는, 고무 조성물.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

15중량% 이상의 청구항 12에 따른 고무를 포함하는 고무 성분, 및

100중량부의 고무 성분에 대해 10 내지 150중량부의 양의 충전제 성분을 포함하는 고무 조성물.

청구항 16

청구항 13에 있어서, 20중량% 이상의 또는 30중량% 이상의; 또는 40중량% 이상의 청구항 12에 따른 고무를 포함하는 고무 조성물.

청구항 17

청구항 13에 있어서,

상기 고무 성분이 하나 이상의 추가의 고무를 추가로 포함하거나; 또는

상기 고무 성분이, 천연 고무, 합성 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌- α -올레핀 공중합체 고무, 에틸렌- α -올레핀-디엔 공중합체 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 고무, 클로로프로프렌 고무, 및 할로젠화된 부틸 고무로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 고무를 추가로 포함하는, 고무 조성물.

청구항 18

타이어 성분으로서,

청구항 17에 따른 고무 조성물을 포함하거나; 또는

청구항 17에 따른 고무 조성물을 포함하고, 상기 타이어 성분이 타이어 트레드(tire tread)인, 타이어 성분.

청구항 19

청구항 18에 따른 타이어 성분을 포함하는 타이어.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 발명의 분야

[0002] 본 발명은 i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체(conjugated diene monomer) 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체의 공중합용 개시제로서, 특정한 비닐 방향족 단량체의 알칼리 금속염 유도체의 용도에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 커플링된 공중합체 및 말단 개질된 공중합체를 포함하는 공중합체 성분의 제조방법, 및 공중합체 성분에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 고무의 제조방법 및 고무에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 고무를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 마지막으로, 본 발명은 고무를 포함하는 타이어 성분, 및 이러한 타이어 성분을 포함하는 타이어에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 발명의 배경

[0004] 타이어, 호스, 동력 전달 벨트 및 다른 상업용 제품에 사용되는 고무 중합체는 카본 블랙 및 실리카와 같은 충전제와의 양호한 상용성을 갖는 것이 중요하다. 또한, 고무 화합물 속의 충전제는 각종 물리적 특성을 증진시키기 위하여 고무 전반에 걸쳐 잘 분산되어야 하는 것으로 인식되어 왔다. 이러한 중합체는 충전제와의 개선된 상호작용 및 고무 중합체 전반에 걸친 충전제의 양호한 분산을 달성하기 위하여, 아민 및 실란과 같은 각종 화합물로 기능화될 수 있다. 예를 들면, 충전제(예를 들면, 카본 블랙 및 실리카)가 타이어 트레드(tire tread)용 표준 고무 화합물에 사용된다.

[0005] 유럽 특허(EP) 제2 196 326 A1호에는 아민 단량체 및 공액화 디올레핀 단량체의 공중합을 위한 방법이 개시되어 있고 중합체가 가수분해 가능한 그룹을 갖는 종결제(terminating agent)로 종결될 수 있음이 개시되어 있다. 아민 단량체에 대한 한 가지 예는 비닐벤질피롤리딘이다. 개시 시스템의 구현에는 알킬 리튬 화합물과 같은 음이온성 개시제를 포함한다.

[0006] 유럽 특허원 제2 772 515 A1호에는 공액화 디엔 중합체 및 실리카를 포함하는 고무 조성물이 교시되어 있다. 중합체는 (i) 공액화 디엔 화합물 및 (ii) 규소-함유 비닐 화합물을 포함하는 단량체 성분을 중합 개시제의 존재 하에서 중합시킴으로써 수득된다. 본 문헌의 교시 내용은 당업자가 충전제와 상호작용할 수 있는 기능기(functional group)를 수득할 수 있도록 하지만, 이러한 특징은 중합체 주쇄에 위치하고, 고무의 가공성을 열화시킬 수 있는 추가의 유기규소 공단량체를 사용함으로써 달성된다. 또한, 아민 개시제는 단지 하나의 아미노기를 포함하기 때문에, 고무와 충전제 사이의 약한 상호작용을 조절할 가능성이 없다.

[0007] 미국 특허원 제2010/116404 A1호에는 스티렌, 1,3-부타디엔, 및 아민-치환된 스티렌으로부터 유도된 기능화 탄성체의 합성법이 교시되어 있다. 기능화 탄성체는 디엔계 탄성체와 혼합하여, 및 폴리케톤 단섬유와 추가로 혼합하여 사용된다.

[0008] 미국 특허 제6,627,722 B2호에는 낮은 히스테리시스(hysteresis) 및 카본 블랙 및 실리카와 같은 충전제와의 양호한 상용성을 갖는 고무상 중합체 내로 중합될 수 있는 비닐 방향족 단량체(1개 또는 2개의 알킬렌이민알킬기와 환-치환됨)의 단위를 포함하는 중합체가 개시되어 있다.

[0009] 유럽 특허원 제2 182 028 A1호에는 비닐 함량이 35중량% 이하이고 주쇄에 개선된 회전 내성 성능(rolling

resistance performance)을 제공하는 질소 함유 스티렌 유도체를 갖는 개질된 부타디엔 고무가 교시되어 있다. 적합한 스티렌 단량체를 중합체 쇄 내로 혼입시킴으로써, 상이한 함량의 N-기능기를 갖는 N 기능화 중합체를 제조하면 상이한 함량의 N-기능기를 가져서 무기 충전제의 상이한 분산 특성을 나타내는 매우 다양한 스티렌-부타디엔 고무를 생성시킨다. N 기능화 스티렌 유도체는 디비닐벤젠을 기본으로 한다.

[0010] 미국 특허원 제2011/0275756 A1호에는 중합체 쇄 말단에서의 아민-치환된 스티렌 및 질소-함유 규소-유기기를 포함하는 기능화 SSBR의 합성법이 교시되어 있다.

[0011] 미국 특허 제5,550,203 B호에는 올레핀-함유 단량체의 중합에 사용하기 위한 음이온성 개시제가 교시되어 있다. 개시제는 아민으로부터 유도된다.

발명의 내용

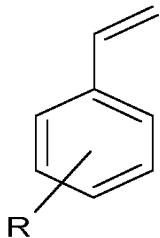
해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 조절된 미세구조(microstructure) 및 거대구조(macrostructure)를 갖고 충전제와 고무 사이의 약한 상호작용을 조절하도록 하고 이에 따라 회전 내성에 관여하는 타이어 젖은 노면 견인력(tire wet traction) 및 강한 상호작용에 영향을 미치는 제공된 유형의 기능기의 정밀하게 조절된 위치를 갖는 탄성 공중합체를 제공하기 위한 것이다. 또한, 이러한 이점은 존재하는 경우 고무의 가공성을 기타의 경우에 열화시킬 수 있는, 중합체 주쇄 내에 어떠한 추가의 유기규소 또는 아민 공단량체도 없이 달성해야 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명에 이르러, 놀랍게도, 이러한 목적이 달성되고 선행기술의 문제점들은 i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체의 공중합용 개시제로서, 하기 화학식 A를 갖는 비닐 방향족 단량체의 알칼리 금속 염 유도체를 사용함으로써 극복됨을 밝혀내었다:

[0014] [화학식 A]



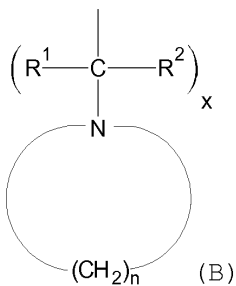
[0015]

상기 화학식 A에서,

[0017] 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로부터 선택되고;

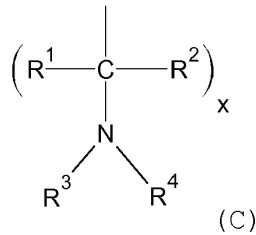
[0018] R은 하기 화학식 B 및 C의 그룹으로부터 선택되고;

[0019] [화학식 B]



[0020]

[0021] [화학식 C]



[0022]

[0023] 상기 화학식 B 및 C에서,

[0024] x는 1 내지 10의 정수이고;

[0025] n은 2 내지 10의 정수이고;

[0026] 반복 단위 내의 및 상이한 반복 단위에서의 R^1 및 R^2 그룹은 수소 원자 및 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며;

[0027] R^3 및 R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자, 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알릴기, 및 구조식 $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}_3$ (여기서, y는 1 내지 10의 정수이고 z는 1 내지 10의 정수이다)을 갖는 알킬옥시기로부터 독립적으로 선택된다.

[0028] 본 발명은 엄격하게 설계된 미세구조 및 거대구조를 갖고 중합체 쇄 내의 기능기의 정밀하게 선택된 위치, 유형 및 양을 갖는 디엔의 공중합체 탄성체를 제공한다. 본 발명에 따라 제조된 공중합체는 중합체와 충전제(특히 실리카 및/또는 카본 블랙) 사이의 강한 상호작용과 약한 상호작용 사이의 균형을 수행하는, 2개 유형의 기능기를 포함한다.

[0029] 중합체 쇄 내로 화학적으로 결합되고 혼입되는 제1 유형의 기능기는 중합체와 충전제(예를 들면, 실리카 및/또는 카본 블랙) 사이에 약한 상호작용을 제공하는 3급 아민기이다. 예를 들면, 중합체 쇄로부터의 3급 아민기와 실리카 입자 사이에 형성된 수소 결합과 같은 약한 상호작용은 0°C에서 높은 $\tan \delta$ 에 기여하며, 이는 이러한 유형의 중합체가 타이어의 트레드 부분(tread part)에 사용되는 경우 증진된 젖은 노면 견인력에 상응한다.

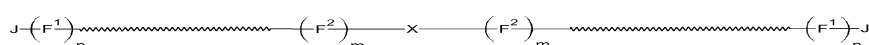
[0030] 두번째 유형의 기능기는 알콕시실릴기(SiOR)일 수 있으며 중합체 쇄의 말단에 화학적으로 결합되고 혼입되며; 이는 중합체와 실리카 사이에 강한 분자 간 결합을 형성하도록 한다. 강한 상호작용은 회전 내성 및 히스테리시스 손실, 즉 변화의 원인이 제거되는 경우 이의 원래의 값으로 복귀되는 외부 체제에 의해 변화되는 특성의 손실과 관련되는 (60°C에서의 $\tan \delta$)를 유의적으로 증진시킨다.

[0031] 추가로, 각종 유형의 기능기의 조절된 양을 도입하면, 즉 충전제와의 약한 및 강한 상호작용을 제공하면 중합체와 충전제 사이의 결합의 최적 형성을 허용하며, 이에 따라 증진된 강화 및 증진된 내마모성에 기여한다.

[0032] 본 발명의 가황성 공중합체 성분(vulcanizable copolymer component)은 작용화된 중합체를 기준으로 하며, 특히 이로부터 제조된 제품은 유사하거나 개선된 젖은 노면 견인력에서 감소된 히스테리시스와 관련하여, 비기능화 중합체를 기준으로 한 제품과 비교하여 다수의 이점을 나타낸다. 더욱이, 두 가지 유형의 기능기의 조합을 갖는 중합체의 개질은 비기능화 화합물로부터 제조된 가황물 또는 단지 1개 유형의 기능기를 포함하는 가황물과 비교하여 가황물의 히스테리시스를 훨씬 더 양호하게 감소시킨다.

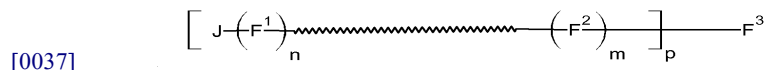
[0033] 본 발명은 주어진 유형의 기능기의 정밀하게 조절된 위치를 갖고 조절된 미세구조 및 거대구조를 갖는 기능화 중합체를 제조하도록 한다. 더욱이, 본 발명은 분획 Q 및 T를 포함하는 공중합체 성분을 제공하며, 여기서 상기 분획 둘 다는 각종 패턴을 통해 기능화된다. x로 나타낸 분획 Q의 함량은 0.01 내지 100 중량%로 변할 수 있고, 100-x 중량 퍼센트로 표현된, y로 나타낸, 분획 T의 함량은 99.99 내지 0.01 중량 퍼센트의 범위일 수 있다. 두 가지 분획의 전체 함량은 전형적으로 합해서 약 100 중량 퍼센트 이하이다.

[0034] 분획 Q:



[0035]

[0036] 분획 T:



[0038] 상기 식에서, F^1 은 충전제와 약한 상호작용을 형성할 수 있는 기능기를 포함하는, 화학식 A의 단량체를 나타낸다. F^1 은 공중합체의 말단 및/또는 오메가 말단에 위치할 수 있다.

[0039] F^2 는 F^1 과 동일한 단량체, 또는 상이한 단량체를 나타내며, 또한 F^1 에서보다 유사하거나 상이한, 약한 상호작용을 할 수 있는 기능기를 포함한다. F^2 는 공중합체의 중앙에서 더 많이 위치한다.

[0040] F^3 는 중합체의 오메가 말단의 기능화를 위해 사용되는 말단 개질제를 나타내고, 강한 상호작용에 관여하는 알콕시실릴기를 전형적으로 포함한다.

[0041] n은 F^1 의 반복 단위의 수를 나타내고, 바람직하게는 1 내지 20개의 반복 단위의 범위이며;

[0042] m은 F^2 의 반복 단위의 수를 나타내며, 바람직하게는 1 내지 20개의 반복 단위의 범위이고; p는 F^3 (말단 개질제로부터 유도됨)에 공유 결합된 중합체 쇄의 수를 나타내고, 바람직하게는 0 내지 10의 범위이다.

[0043] J는 본 발명의 개시제를 제조하기 위해 사용된 유기금속 화합물의 유기 잔기를 나타내며, 예를 들면 알킬기, 아릴기, 페닐기, 보호된 아민기 또는 보호된 하이드록실기일 수 있다.

[0044] X는 공중합체의 친수성 말단과 반응된 커플링제로부터 유도된 잔기를 나타내며, 여기서 커플링제는 전형적으로 화학식 $X_n^1 Y_p X_m^2$ (E)을 갖는다.

[0045] 발명의 요약

[0046] 제1 국면에서, 본 발명은 i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체의 공중합용 개시제로서, 위에서 정의한 바와 같은 알칼리 금속 염 유도체의 용도에 관한 것이다.

[0047] 제2 국면에서, 본 발명은 커플링된 공중합체 및 말단 개질된 공중합체를 포함하는 공중합체 성분을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0048] 제3 국면에서, 본 발명은 커플링된 공중합체 및 말단 개질된 공중합체를 포함하는 공중합체 성분에 관한 것이다.

[0049] 제4 국면에서, 본 발명은 제3 국면에 따르는 공중합체 성분을 가황시킴을 포함하는 고무의 제조방법에 관한 것이다.

[0050] 제5 국면에서, 본 발명은 제4 국면에 따르는 방법으로 수득할 수 있는 고무에 관한 것이다.

[0051] 제6 국면에서, 본 발명은 제5 국면에 따르는 고무를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

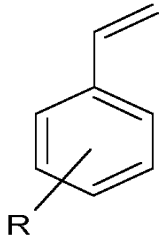
[0052] 제7 국면에서, 본 발명은 제6 국면에 따르는 고무 조성물을 포함하는 타이어 성분에 관한 것이다.

[0053] 제8 국면에서, 본 발명은 제7 국면에 따르는 타이어 성분을 포함하는 타이어에 관한 것이다.

[0054] 상세한 설명

[0055] 제1 국면에 따라, 본 발명은 i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체의 공중합용 개시제로서, 화학식 A의 비닐 방향족 단량체의 알칼리 금속염 유도체의 용도에 관한 것이다.

[0056] [화학식 A]



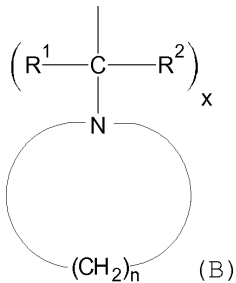
[0057]

[0058] 상기 화학식 A에서,

[0059] 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로부터 선택되고;

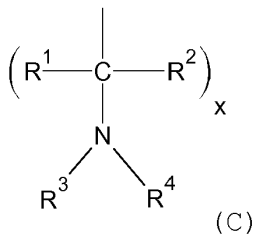
[0060] R은 하기 화학식 B 및 C의 그룹으로부터 선택되고;

[0061] [화학식 B]



[0062]

[0063] [화학식 C]



[0064]

[0065] 상기 화학식 B 및 C에서,

[0066] x는 1 내지 10의 정수이고;

[0067] n은 2 내지 10의 정수이고;

[0068] 반복 단위 내의 및 상이한 반복 단위에서의 R^1 및 R^2 치환기는 수소 원자 및 1 내지 4개의 탄소원자를 갖는 알킬기로부터 독립적으로 선택되며;

[0069] R^3 및 R^4 는 1 내지 10개의 탄소 원자, 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 3 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알릴기, 및 구조식 $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$ (여기서, y는 1 내지 10의 정수이고 z는 1 내지 10의 정수이다)을 갖는 알킬옥시기로부터 독립적으로 선택된다.

[0070] **알칼리 금속**

[0071] 알칼리 금속은 리튬, 나트륨 및 칼륨으로부터 선택되고, 바람직하게는 리튬이다.

[0072] 알칼리 금속은 전형적으로 유기금속 화합물을 화학식 A의 비닐 방향족 화합물과 반응시킴으로써 본 발명의 알칼리 금속염 유도체의 일부가 된다. 따라서, 알칼리 금속염 유도체는 전형적으로 하나 이상의 유기금속 화합물을 화학식 A의 하나 이상의 단량체와 반응시킴으로써 제조한다. 유기 금속 화합물과 화학식 A의 단량체 사이의 반

응 시간은 바람직하게는 1 내지 60분, 보다 바람직하게는 1 내지 20분 및 가장 바람직하게는 1 내지 10분이다.

[0073] 유기금속 화합물은 유기금속 리튬 화합물, 유기 나트륨 화합물 또는 유기 칼륨 화합물일 수 있다:

[0074] - 유기금속 리튬 화합물로서, 1 내지 20개의 탄소원자를 갖는 탄화수소기를 갖는 것들이 바람직하고; 예를 들면, 메틸리튬, 에틸리튬, n-프로필리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, 2급-부틸리튬, 3급-부틸리튬, 3급-옥틸리튬, n-데실리튬, 페닐리튬, 2-나프틸리튬, 2-부틸페닐리튬, 4-페닐부틸리튬, 사이클로헥실리튬 및 사이클로펜틸리튬이고; 이들 화합물 중에서 n-부틸리튬 및 2급-부틸리튬이 바람직하다.

[0075] - 유기금속 나트륨 화합물로서, 탄소 원자 수가 1 내지 20개인 탄화수소기를 갖는 것들이 바람직하고; 예를 들면, 메틸나트륨, 에틸나트륨, n-프로필나트륨, 이소프로필나트륨, n-부틸나트륨, 2급-부틸나트륨, 3급-부틸나트륨, 3급-옥틸나트륨, n-데실나트륨, 페닐나트륨, 2-나프틸나트륨, 2-부틸페닐나트륨, 4-페닐부틸나트륨, 사이클로헥실나트륨 및 사이클로펜틸나트륨이고; 이들 화합물 중에서 n-부틸나트륨 및 2급-부틸나트륨이 바람직하다.

[0076] - 유기금속 칼륨 화합물로서, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소기를 갖는 것들이 바람직하고; 예를 들면, 메틸칼륨, 에틸칼륨, n-프로필칼륨, 이소프로필칼륨, n-부틸칼륨, 2급-부틸칼륨, 3급-부틸칼륨, 3급-옥틸칼륨, n-데실칼륨, 페닐칼륨, 2-나프틸칼륨, 2-부틸페닐칼륨, 4-페닐부틸칼륨, 사이클로헥실칼륨 및 사이클로펜틸칼륨이고; 이들 화합물 중에서 n-부틸칼륨 및 2급-부틸칼륨이 바람직하다.

[0077] 유기금속 화합물 : 화학식 I의 단량체의 몰 비는 바람직하게는 0.05:1 내지 1:1의 범위, 보다 바람직하게는 0.1:1 내지 1:1, 가장 바람직하게는 0.2:1 내지 1:1의 범위이다.

[0078] 본 발명의 모든 구현예에서 유기금속 화합물은 바람직하게는 n-부틸리튬, 2급-부틸리튬 및 3급-부틸리튬으로부터 선택된 유기금속 리튬 화합물인 것이 바람직하다.

[0079] 화학식 A에서, R은 바람직하게는 화학식 B의 그룹이며,

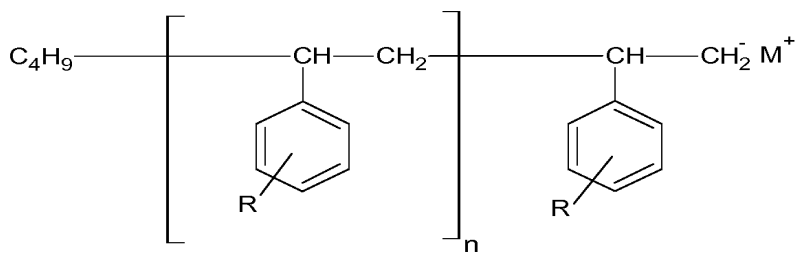
[0080] x는 1 또는 2, 바람직하게는 1이고;

[0081] R^1 은 수소 원자, 바람직하게는 R^1 및 R^2 는 둘 다 수소 원자이며,

[0082] n은 4 또는 6, 바람직하게는 4이다.

[0083] 가장 바람직하게는, 화학식 A의 화합물은 N-비닐벤질피롤리딘이고, 특히 N-비닐벤질피롤리딘은 N-(3-비닐벤질)피롤리딘 또는 N-(4-비닐벤질)피롤리딘, 및 보다 바람직하게는 N-(3-비닐벤질)피롤리딘과 N-(4-비닐벤질)피롤리딘의 혼합물이다.

[0084] 바람직하게는, 알칼리 금속염 유도체는 하기 화학식 D의 화합물이다:



[0085]

[0086] 상기 화학식 D에서,

[0087] M^+ 는 알칼리 금속, 바람직하게는 리튬이고;

[0088] n은 0 내지 20, 바람직하게는 0 내지 10 및 가장 바람직하게는 0 내지 5의 정수이며;

[0089] C_4H_9 는 n- C_4H_9 또는 2급- C_4H_9 이다.

[0090] 기능화 단량체로부터 유도된, 본 발명에 따르는 알칼리 금속염 유도체는 공중합체의 α-말단의 변형을 허용하는 기능화제로서 작용한다. 화학식 A의 기능화 단량체의 반복 단위의 수는 특수한 적용의 특별한 필요에 따라 조절되고 조정될 수 있다.

[0091] 유도체는 i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체의 공중합용 개시제로서

사용된 제1 국면에 따르는 것이다.

[0092] 공액화 디엔 단량체

[0093] 본 발명에 따라서, 공중합체는 화학식 A의 단량체로부터 유도된 단위 외에도, 하나 이상의 공액화 디엔 단량체로부터 유도된 단위를 포함한다. 어떠한 음이온적으로 중합 가능한 공액화 디올레핀도 사용될 수 있다. 4 내지 8개의 탄소 원자를 포함하는 공액화 디올레핀 단량체가 일반적으로 바람직하다. 비닐-치환된 방향족 단량체는 또한 하나 이상의 디엔 단량체와 함께 고무상 중합체, 예를 들면 스티렌-부타디엔 고무(SBR)로 공중합될 수 있다. 본 발명에 따라 공중합될 수 있는 공액화 디엔 단량체의 일부 대표적이고 바람직한 예는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-펜타디엔, 2-페닐-1,3-부타디엔, 및 4,5-디에틸-1,3-옥타디엔을 포함한다.

[0094] 바람직한 공액화 디엔은 1,3-부타디엔 및 이소프렌, 특히 1,3-부타디엔이다.

[0095] 비닐 방향족 단량체

[0096] 본 발명의 공중합체는 하나 이상의 비닐 방향족 단량체를 추가로 포함한다. 고무상 중합체의 합성에 이용될 수 있는 비닐 방향족 단량체의 일부 대표적이고 바람직한 예는 스티렌, 1-비닐나프탈렌, 3-메틸스티렌, 3,5-디에틸스티렌, 4-프로필스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, 4-도데실스티렌, 3-메틸-5-n-헥실스티렌, 4-페닐스티렌, 2-에틸-4-벤질-스티렌, 3,5-디페닐스티렌, 2,3,4,5-테트라에틸스티렌, 3-에틸-1-비닐나프탈렌, 6-이소프로필-1-비닐나프탈렌, 6-사이클로헥실-1-비닐나프탈렌, 7-도데실-2-비닐나프탈렌, 및 α -메틸스티렌을 포함한다.

[0097] 스티렌 및 α -메틸스티렌, 특히 스티렌이 바람직하다.

[0098] 중합체 제조

[0099] 제2 국면에서, 본 발명은 커플링된 공중합체 및 말단 개질된 공중합체를 포함하는 공중합체 성분의 제조방법에 관한 것이며, 이 방법은

[0100] a) 제1 국면에 따라 정의된 하나 이상의 알칼리 금속염 유도체를 포함하는 개시제 성분을 제공하는 단계;

[0101] b) (i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및

[0102] (ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체를 포함하는 단량체 성분을 개시제 성분과 접촉시켜 음이온 공중합을 개시하는 단계;

[0103] c) 공중합을 계속해서 공중합체를 생성시키는 단계;

[0104] d) 공중합체의 공중합을 하나 이상의 기능화 단량체의 존재하에 계속해서 기능화 공중합체를 수득하는 단계;

[0105] e) 기능화 공중합체의 일부를 하나 이상의 커플링제로 커플링시켜서 커플링된 공중합체를 수득하는 단계;

[0106] f) 기능화 공중합체의 일부를 하나 이상의 말단 개질제로 말단 개질시켜서 말단 개질된 공중합체를 수득하는 단계를 포함한다.

[0107] 바람직하게는, 단계 b)는 개시제 성분을 단량체 성분에 가하여 음이온 공중합을 개시한다.

[0108] 공중합체는 용매 중에서 상기한 하나 이상의 음이온 공중합 가능한 단량체 i) 및 ii)의 용액을 형성시키고, 단량체와 상기한 바와 같은 알칼리 금속 유도체와의 공중합을 개시시킴으로써 전형적으로 제조된다. 이러한 용액 중합에서 사용된 용매는 일반적으로 분자당 약 4 내지 약 10개의 탄소 원자를 포함할 것이며 중합 조건하에서 액체일 것이다. 적합한 유기 용매의 일부 대표적인 예는 펜탄, 이소옥탄, 사이클로헥산, n-헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 테트라하이드로푸란 등의 단독 또는 혼합물을 포함한다.

[0109] 본 발명의 공중합체는 전형적으로 약 99.99 내지 30 중량%의 디엔 단위 및 0.01 내지 70 중량%의 비닐 방향족 단량체 단위를 함유한다.

[0110] 본 발명에 기재된 공중합체는 전형적으로 디엔 함량을 기준으로 하여, 5% 내지 100%, 바람직하게는 10% 내지 90% 및 가장 바람직하게는 20% 내지 80%의 범위의 1,2-미세구조 함량을 갖는다.

[0111] 공중합체의 임의의 구조를 수득하고/하거나 비닐 구조 함량을 증가시키기 위하여, 특히 구체적으로 스티렌 및 부타디엔 단량체가 사용되는 경우, 내부 개질제가 리튬 당량 당 0 내지 90 이상의 당량의 사용으로 중합에 임의로 가해질 수 있다. 이의 양은 내부 개질제의 유형 및 목적하는 비닐의 양, 사용된 스티렌의 수준 및 중합 온도

에 좌우된다. 본 발명의 중합 공정은 극성 내부 개질제, 예를 들면 3급 아민, 알콜레이트 또는 알킬테트라하이드로푸란 에테르의 존재하에서 일반적으로 수행된다. 사용될 수 있는 특별한 내부 극성 개질제의 일부 대표적인 예는 메틸테트라하이드로푸르푸릴 에테르, 에틸테트라하이드로푸르푸릴 에테르, 프로필테트라하이드로푸르푸릴 에테르, 부틸테트라하이드로푸르푸릴 에테르, 헥실테트라하이드로푸르푸릴 에테르, 옥틸테트라하이드로푸르푸릴 에테르, 도데실테트라하이드로푸르푸릴 에테르, 디에틸 에테르, 디-n-프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 트리메틸아민, 트리에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린, N-페닐모르폴린을 포함한다.

[0112] 칼륨 또는 나트륨 화합물은, 중합 개시제의 반응성을 증가시키는 것을 의도하는 경우 또는 수득된 공중합체에서 임의로 비닐 방향족 단량체를 배열하거나 수득된 공중합체가 단일 쇠로서 비닐 방향족 단량체를 포함하도록 하는 것을 의도하는 경우, 단계 b)에서, 바람직하게는 중합 개시제와 함께 가할 수 있다. 중합 개시제와 함께 가해진 칼륨 또는 나트륨 화합물로서, 예를 들면, 이소프로폭사이드, 3급-부톡사이드, 3급-아밀옥사이드, n-헵타옥사이드, 벤질옥사이드, 페녹사이드 및 멘톨레이트로 전형화된, 알콕사이드 및 페녹사이드; 유기 설펜산, 예를 들면, 도데실벤젠설펜산, 테트라도데실벤젠설펜산, 헥사데실벤젠설펜산 및 옥타데실벤젠설펜산의 칼륨 또는 나트륨염을 사용할 수 있다.

[0113] 칼륨 또는 나트륨 화합물은 바람직하게는 중합 개시제 mol 당량 당 0.005 내지 0.5 mol의 양으로 사용된다. 이러한 양이 0.005 mol 미만인 경우, 칼륨 화합물의 첨가 효과(중합 개시제 및, 방향족 비닐 화합물의 무작위 또는 단일 쇠 첨가)는 나타나지 않을 수 있다. 한편, 당해 양이 0.5 mol 이상인 경우, 중합 활성의 감소 및 생산성의 현저한 감소가 존재할 수 있으며, 또한 이러한 주요 개질 반응에서 내부 개질 효과의 감소가 존재할 수 있다.

[0114] 공중합체는 단량체 i) 및 ii)를 중합 영역 내로 연속적으로 충전함으로써 연속 공정으로, 또는 배치 공정(batch process)으로 제조할 수 있다.

[0115] 단량체 혼합물의 온도를 -20℃ 내지 160℃의 범위로 안정화시킨 후에, 본 발명의 개시제가 바람직하게는 첨가된다(단계 b)). 수득되는 반응 혼합물은 전형적으로 교반되어 중합체 용액 내의 모든 시약 및 온도의 균질화를 유지한다. 반응은 전형적으로 무수의 혐기성 조건하에서 수행한다. 반응은 온도, 목적한 생성물의 중량 및 사용된 개질제에 좌우되어, 약 0.1 내지 24시간 동안 수행할 수 있다. 단계 c)에 따르는 반응이 완료된 후에(즉, 완전한 전환이 달성된 후에), 단계 d), e) 및 f)는 생성물의 목적하는 구조에 좌우되어 수행하여야 한다.

[0116] 단계 c)에서 단량체의 중합을 완료한 후에, 공중합체의 오메가 종결(omega terminal)의 작용화를 단계 e) 및 f)에 따라 수행한다.

[0117] 단계 d)에서, 및 오메가 말단 기능화를 수행하기 위하여, 단계 c)로부터 수득되는 리빙 중합체 용액(living polymer solution)에 기능화 단량체를 첨가하는 것을 수행한다. 화학식 I의 기능화 단량체들 중의 하나를 사용하는 것이 바람직하다. 단계 d)에 따르는 기능화 단량체의 첨가는 가장 바람직하게는 단계 c)에서의 중합 조건과 유사한 조건에서 수행하여야 한다.

[0118] 기능화 단량체를 리빙 중합체 쇠 말단에 첨가한 후에, 수득되는 공중합체는 화학식 V와 함께 기재될 수 있다(참조: 도 1).

[0119] 화학식 V에서, n_1 은 0 내지 20의 정수이고, n_2 는 0 내지 10,000의 정수이며, n_3 은 0 내지 10,000의 정수이고 n_4 는 0 내지 20의 정수이며, $n_2+n_3 > 0$ 이다.

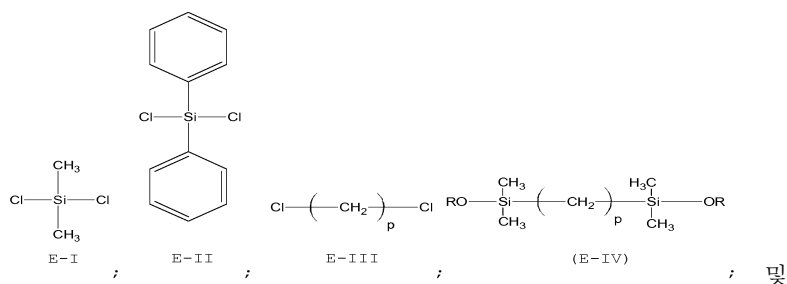
[0120] 단계 e)에서의 커플링은 바람직하게는 단계 d)로부터 수득되는 공중합체 시스템에 선택된 커플링제를 첨가함으로써 수행된다. 바람직하게는, 상기 첨가는 단계 c)에 대해 기술된 중합 조건과 유사하거나 이와 근접한 조건에서 이루어진다.

[0121] 본 발명에 따라서, 커플링되는 공중합체 쇠의 분획은 0.01(거의 커플링되지 않음) 내지 99.99%(거의 모든 쇠가 커플링에 적용됨)에서 변할 수 있으며, 이는 공중합체 쇠의 바람직한 분획을 결합시키는데 필요한 양의 커플링제의 조절된 첨가로 달성된다. 커플링제의 정확한 양은 이의 이론적 작용성 및 요구되는 커플링 분획을 기준으로 하여 계산된다.

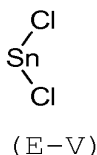
[0122] 커플링 화합물의 작용성은 커플링제와 반응을 겪을 수 있는 리빙 쇠(living chain)의 이론적인 수로서 이해되어

야 한다.

[0123] 가장 우수하게 수행하는 커플링제의 구조는 하기 나타낸다(E-I 내지 E-V):



[0124] ; 및



[0125] (E-V)

[0126] 상기 예들은 2개의 작용성을 갖는 커플링제들이지만, 본 발명은 커플링제의 작용성에 있어서 어떠한 제한도 부여하지 않는다. 그러나, 작용성 범위가 1 내지 8인 커플링제를 사용하는 것이 바람직하다.

[0127] 기능화 개시제 및 기능화 단량체로 기능화 공중합체쇄를 커플링한 후, 앞서 기재된 화학식 '분획 Q'로 나타낸 공중합체를 수득한다(참고: 도 2에서 화학식 VI).

[0128] 화학식 VI에서, n1은 0 내지 20의 정수이고, n2는 0 내지 10,000의 정수이며, n3은 0 내지 10,000의 정수이고, n4는 0 내지 20의 정수이며, 여기서 n2+n3은 > 0이다. 또한, R¹ 및 R²는 앞서 기술된 기능기를 나타내고, p1은 커플링제의 작용성을 기술하는 정수이며, X는 커플링제의 잔기를 나타낸다.

[0129] 예를 들면, 디메틸디클로로실란이 커플링제로 사용되는 경우, 수득되는 공중합체는 다음과 같이 기술될 수 있다(참고: 도 3에서 화학식 VII).

[0130] 단계 f)에서, 실리카 또는 카본 블랙과 같은 충전제와 강력한 상호작용을 형성하는데 관여하는 말단 개질제를 공중합체 용액에 가하여, 앞서 '분획 T'로 기술된 최종 공중합체를 제공한다.

[0131] 말단 개질제는 상기 단계 e)에 기술된 바와 같은, 커플링제와 앞서 반응하지 않았던 어떠한 남아있는 리빙 중합체쇄와 반응함에 주목하여야 한다.

[0132] 질소, 산소 및 규소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 함유하고, 리빙 중합체쇄에 대해 반응성인 어떠한 화합물도 말단 개질제로 사용할 수 있다. 질소, 산소 및 규소로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원자를 함유하는 말단 개질제의 예는 아미노기, 아미드기, 알콕시실릴기, 이소시아네이트기, 이민노기, 이미다졸기, 우레아기, 에테르기, 카보닐기, 카복실기, 하이드록실기, 니트릴기, 피리딜기를 포함한다.

[0133] 말단 개질제의 구체적인 예는 다음을 포함한다:

[0134] 3-글리시도옥시프로필트리메톡시실란,

[0135] (3-트리에톡시실릴프로필)테트라설파이드,

[0136] 1-(4-N,N-디메틸아미노페닐)-1-페닐에틸렌,

[0137] 1,1-디메톡시트리메틸아민,

[0138] 1,2-비스(트리클로로실릴)에탄,

[0139] 1,3,5-트리스(3-트리에톡시실릴프로필)이소시아누레이트,

[0140] 1,3,5-트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트,

[0141] 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논,

[0142] 1,3-프로판디아민,

- [0143] 1,4-디아미노부탄,
- [0144] 1-[3-(트리에톡시실릴)프로필]-4,5-디하이드로이미다졸,
- [0145] 1-글리시딜-4-(2-피리딜)피페라진,
- [0146] 1-글리시딜-4-페닐피페라진,
- [0147] 1-글리시딜-4-메틸피페라진,
- [0148] 1-글리시딜-4-메틸호모피페라진,
- [0149] 1-글리시딜헥사메틸렌이민,
- [0150] 11-아미노운데실트리에톡시실란,
- [0151] 11-아미노운데실트리메톡시실란,
- [0152] 1-벤질-4-글리시딜피페라진,
- [0153] 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란,
- [0154] 2-(4-모르폴리노디티오)벤조티아졸,
- [0155] 2-(6-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란,
- [0156] 2-(트리에톡시실릴에틸)피리딘,
- [0157] 2-(트리메톡시실릴에틸)피리딘,
- [0158] 2-(2-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란,
- [0159] 2-(4-피리딜에틸)티오프로필트리메톡시실란,
- [0160] 2,2-디에톡시-1,6-디아자-2-실라사이클로옥탄,
- [0161] 2,2-디메톡시-1,6-디아자-2-실라사이클로옥탄,
- [0162] 2,3-디클로로-1,4-나프토퀴논,
- [0163] 2,4-디니트로벤젠설포닐 클로라이드,
- [0164] 2,4-톨릴렌 다이소시아네이트,
- [0165] 2-(4-피리딜에틸)트리에톡시실란,
- [0166] 2-(4-피리딜에틸)트리메톡시실란,
- [0167] 2-시아노에틸트리에톡시실란,
- [0168] 2-트리부틸스타닐-1,3-부타디엔,
- [0169] 2-(트리메톡시실릴에틸)피리딘,
- [0170] 2-비닐피리딘,
- [0171] 2-(4-피리딜에틸)트리에톡시실란,
- [0172] 2-(4-피리딜에틸)트리메톡시실란,
- [0173] 2-라우릴티오에틸페닐 케톤,
- [0174] 3-(1-헥사메틸렌이미노)프로필(트리에톡시)실란,
- [0175] 3-(1,3-디메틸부틸리덴)아미노프로필트리에톡시실란,
- [0176] 3-(1,3-디메틸부틸리덴)아미노프로필트리메톡시실란,
- [0177] 3-(2-아미노에틸아미노프로필)트리메톡시실란,
- [0178] 3-(m-아미노페녹시)프로필트리메톡시실란,

- [0179] 3-(N,N-디메틸아미노)프로필트리에톡시실란,
 [0180] 3-(N,N-디메틸아미노)프로필트리메톡시실란,
 [0181] 3-(N-메틸아미노)프로필트리에톡시실란,
 [0182] 3-(N-메틸아미노)프로필트리메톡시실란,
 [0183] 3-(N-알릴아미노)프로필트리메톡시실란,
 [0184] 3,4-디아미노벤조산,
 [0185] 3-아미노프로필디메틸에톡시실란,
 [0186] 3-아미노프로필트리에톡시실란,
 [0187] 3-아미노프로필트리메톡시실란,
 [0188] 3-아미노프로필트리스(메톡시디에톡시)실란,
 [0189] 3-아미노프로필디소프로필에톡시실란,
 [0190] 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란,
 [0191] 3-글리시독시프로필트리에톡시실란,
 [0192] 3-티오글리시독시프로필트리메톡시실란, 및
 [0193] 3-티오글리시독시프로필트리에톡시실란.
 [0194] 사용될 말단 개질제의 양은 이의 작용성(즉, 리빙 중합체 쇄와의 결합을 형성할 수 있는 그룹의 수) 및 리빙 중합체 쇄의 양에 의존한다. 작용성이 1보다 큰 말단 개질제의 경우에, 사용된 커플링제의 양의 정확한 조절은 공중합체 특성에 추가로 영향을 미치도록 하며, 즉, 추가의 커플링을 도입하도록 한다. 말단 개질제의 바람직한 양은 리빙 쇄 말단 1몰당 0.001 내지 50몰이고, 보다 바람직하게는 리빙 쇄 말단 1몰당 0.5몰 내지 10몰의 범위이다.
 [0195] 단계 f)에서 말단 개질제의 첨가 후, 중합 반응을 중지시키기 위한 항산화제, 및/또는 알코올을 필요에 따라 가할 수 있다(단계 g).
 [0196] 기능화제의 첨가 후 생성되는 공중합체는 화학식 VIII로 기술될 수 있다(참고: 도 4). 화학식 VI에서, n1은 0 내지 20의 정수이고, n2는 0 내지 10,000의 정수이며, n3은 0 내지 10,000의 정수이고, n4는 0 내지 20의 정수이며, 여기서 $n2+n3 > 0$ 이다;
 [0197] R1, R2, R3, R4는 상기 기술된 작용성 그룹을 나타내고(참고: 단계 a);
 [0198] p2는 말단 개질제의 작용성을 기술하고 1 내지 9에서 변할 수 있으며;
 [0199] F는 말단 개질제의 잔기를 나타낸다.
 [0200] 글리시독시프로필트리메톡시실란이 말단 개질제로 사용되는 경우, 수득되는 공중합체는 화학식 IX를 가질 수 있다(참고: 도 5).
 [0201] 제3의 국면에서, 본 발명은 커플링된 공중합체 I) 및 말단 개질된 공중합체 II)를 포함하는 공중합체 성분에 관한 것이다.
 [0202] 커플링된 공중합체 I)은
 [0203] Ia. i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체를 포함하는 단량체 성분을 상기 제1 국면에 따라 정의된 것으로서 하나 이상의 알칼리 금속염 유도체를 포함하는 개시제 성분의 존재하에서 접촉시키는 단계;
 [0204] Ib. 하나 이상의 기능화 단량체의 존재하에서 추가로 공중합시켜 기능화된 공중합체를 생성시키는 단계; 및
 [0205] Ic. 기능화 공중합체의 적어도 일부를 하나 이상의 커플링제와 커플링시켜 커플링된 공중합체를 생성시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 수득된다.

- [0206] 말단 개질된 공중합체 II)는
- [0207] IIa. i) 하나 이상의 공액화 디엔 단량체 및 ii) 하나 이상의 비닐 방향족 단량체를 포함하는 단량체 성분을 상기 제1 국면에 따라 정의된 바와 같은 하나 이상의 알칼리 금속염 유도체를 포함하는 개시제 성분의 존재하에서 접촉시키는 단계;
- [0208] IIb. 하나 이상의 기능화 단량체의 존재하에서 추가로 공중합시켜 기능화된 공중합체를 생성시키는 단계; 및
- [0209] IIc. 기능화 공중합체의 적어도 일부를 하나 이상의 말단 개질제로 말단 개질시켜, 말단 개질된 공중합체를 생성시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 수득된다.
- [0210] 바람직하게는, 상기 공중합체는 제2의 국면에 따른 공정에 의해 수득된다.
- [0211] 추가로 바람직하게는, 상기 공중합체 성분은
- [0212] - 1 내지 99중량%의 커플링된 공중합체, 바람직하게는 50 내지 90중량%의 커플링된 공중합체, 보다 바람직하게는 60 내지 80중량%의 커플링된 공중합체; 및
- [0213] - 99 내지 1중량%의 말단 개질된 공중합체, 바람직하게는 10 내지 50중량%의 말단 개질된 공중합체, 보다 바람직하게는 20 내지 40중량%의 말단 개질된 공중합체를 포함한다.
- [0214] 커플링된 공중합체가 화학식 A를 갖는 비닐 방향족 단량체를 기준으로 하여 1 내지 11개의 말단 그룹, 바람직하게는 1 내지 5개의 말단 그룹을 갖는 공중합체 성분이 가장 바람직하다.
- [0215] 커플링제는 바람직하게는 화학식 E를 갖는다:
- [0216] [화학식 E]
- [0217] $X_n^1 Y_p X_m^2$
- [0218] 상기 화학식 E에서
- [0219] Y는 규소(Si), 주석(Sn), 티탄(Ti), 황(S), 탄소(C), 게르마늄(Ge), 지르코늄(Zr), 납(Pb), 하프늄(Hf), 산소(O), 및 질소(N) 원자 및 메틸렌(CH₂)기, 또는 이들의 조합물로부터 선택되며; p는 1 내지 20의 범위이고;
- [0220] X^1 은
- [0221] - 수소(H), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 및 불소(F) 또는 이들의 조합물;
- [0222] - 탄소수 1 내지 20의 알킬기;
- [0223] - 탄소수 1 내지 20일 수 있는 하이드로카빌옥시기;
- [0224] - 알킬실릴기 (여기서, 알킬기는 탄소수가 1 내지 20일 수 있다);
- [0225] - 알콕시실릴기 (여기서, 알킬기는 탄소수가 1 내지 10일 수 있다);
- [0226] - 탄소수 2 내지 20의 에폭사이드 또는 에피설파이드기;
- [0227] - 또는 이의 조합물로부터 독립적으로 선택되고;
- [0228] 여기서 n은 0 내지 6의 범위 내에 있고;
- [0229] X^2 는
- [0230] - 수소(H), 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I), 및 불소(F) 또는 이들의 조합물;
- [0231] - 탄소수 1 내지 20의 알킬기;
- [0232] - 하이드로카빌옥시기 (여기서, 하이드로카빌기는 탄소수가 1 내지 20일 수 있다);
- [0233] - 알킬실릴기 (여기서, 알킬기는 탄소수가 1 내지 20일 수 있다);
- [0234] - 알콕시실릴기 (여기서, 알킬기는 탄소수가 1 내지 10일 수 있다);

- [0235] - 탄소수가 2 내지 20인 에폭사이드기 또는 에피설파이드기;
- [0236] - 또는 이들의 조합물로부터 독립적으로 선택되고;
- [0237] 여기서 m은 0 내지 6의 범위 내에 있다.
- [0238] 보다 바람직하게는, 커플링제는 규소 할라이드 커플링제이고, 당해 규소 할라이드 커플링제는 삼염화규소, 사염화규소, 사불화규소, 사요오드화규소, 헥사클로로디실란, 헥사브로모디실란, 헥사플루오로디실란, 헥사요오도디실란, 옥타클로로트리실란, 옥타브로모트리실란, 옥타플루오로트리실란, 옥타요오도트리실란, 헥사클로로디실록산, 2,2,4,4,6,6-헥사클로로-2,4,6-트리실라헵탄, 1,2,3,4,5,6-헥사키스[2-(메틸디클로로실릴)에틸]벤젠, 및 화학식 G의 알킬 규소 할라이드로부터 바람직하게 선택되며:
- [0239] [화학식 G]
- [0240] $R_n^5-Si-X_{4-n}^3$
- [0241] 상기 화학식 G에서,
- [0242] R^5 는 탄소수 1 내지 20의 1가 지방족 탄화수소기 또는 탄소수 6 내지 18의 1가 방향족 탄화수소기이고; n은 0 내지 2의 정수이며; X^3 은 염소, 브롬, 불소, 및 요오드 원자로부터 선택된다.
- [0243] 유사하게 말단 개질된 공중합체가 말단 개질제로 개질된 말단 이외의 말단에서, 화학식 I을 갖는 비닐 방향족 단량체를 기본으로 하여 1 내지 11개의 말단 기를 갖는 공중합체 성분이 바람직하다.
- [0244] 또한 말단 개질제가 알콕시실릴기를 포함하는 공중합체 성분이 바람직하다.
- [0245] 제4의 국면에서, 본 발명은 제3의 국면에 따른 공중합체 성분을 가황시킴을 포함하는 고무의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0246] 제5의 국면에서, 본 발명은 제4의 국면의 방법에 따라 수득 가능한 고무에 관한 것이다.
- [0247] 제6의 국면에서, 본 발명은 x) 제5의 국면에 따른 고무를 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.
- [0248] 바람직하게는, 고무 조성물은 y) 하나 이상의 충전제를 포함하는 충전제 성분을 추가로 포함한다. 충전제는 실리카 및 카본 블랙으로부터 바람직하게 선택된다. y) 충전제 성분이 실리카 및 카본 블랙을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0249] 바람직하게는, 고무 조성물은
- [0250] x) 15중량% 이상(바람직하게는 20중량% 이상, 보다 바람직하게는 30중량% 이상)의 제5 국면의 고무를 포함하는 고무 성분, 및
- [0251] y) 100중량부의 고무 성분에서 10 내지 150중량부의 양의 충전제 성분을 포함한다.
- [0252] 고무 성분은 하나 이상의 추가의 고무를 추가로 포함할 수 있으며, 추가의 고무는 천연 고무, 합성 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-α-올레핀 공중합체 고무, 에틸렌-α-올레핀-디엔 공중합체 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 고무, 클로로프렌 고무, 및 할로겐화 부틸 고무로부터 바람직하게 선택된다.
- [0253] 제7의 국면에서, 본 발명은 제6의 국면에 따른 고무 조성물을 포함하는 타이어 성분에 관한 것이다.
- [0254] 제8의 국면에서, 본 발명은 제7의 국면에 따른 타이어 성분을 포함하는 타이어에 관한 것이다.
- [0255] 본 발명의 장점들은 다음의 실시예들로부터 명백해질 것이다. 달리 나타내지 않는 한, 모든 퍼센트는 중량당으로 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0256] 실시예
- [0257] 본 발명에 따른 공중합체들의 합성 및 특성들을 보다 상세히 제공하기 위하여, 정확하게 조절된 미세구조 및 거대구조를 지니고 중합체 쉼 내에 정밀하게 선택된 위치에 삽입된 다양한 유형의 기능기를 지닌 기능화 스티렌-

부타디엔 공중합체를 실시예 2 및 실시예 3에 기술한다. 이들을 실시예 1에 기술된 기능화되지 않은 공중합체와 비교한다.

[0258] 불활성화 단계:

[0259] 1200 그램의 사이클로헥산을 질소-퍼지된(nitrogen-purged) 2리터 들이 반응기에 가하고 사이클로헥산 중 n-부틸리튬의 1.6M의 용액 1 그램으로 처리하였다. 당해 용액을 70℃로 가열하고 10분 동안 격렬하게 교반하여 반응을 세척하고 불활성화시켰다. 이후에, 반응기 내용물을 배수 밸브를 통해 제거하고, 질소를 다시 퍼지하였다.

[0260] 실시예 1(참고 실시예)

[0261] 820g의 사이클로헥산을 불활성화된 2리터 들이 반응기에 가한 후, 31 그램의 스티렌 및 117 그램의 1,3-부타디엔을 가하였다. 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터 억제제를 제거하였다. 이후에, 2.21 mmole의 테트라메틸에틸렌-디아민 (TMEDA)을 가하여 스티렌 단량체의 무작위 혼입을 제공하고 부타디엔 단위의 비닐 함량을 증가시켰다. 반응기 내부의 용액을 60℃로 가열하고 전체 공정 동안 지속적으로 교반하였다. 바람직한 온도에 도달하면, 0.045 mmole의 n-부틸리튬을 가하여 잔류 불순물의 퀀칭 (quenching)을 수행하였다. 이후에, 0.845 mmole의 n-부틸리튬을 가하여 중합 반응을 개시하였다. 반응을 등은 공정으로서 60분 동안 수행하였다. 이후에, 0.0525 mmole의 사염화규소를 커플링제로서 중합체 용액에 가하였다. 커플링을 5분 동안 수행하였다. 반응을 1 mmol의 질소-퍼지된 이소프로필 알코올을 사용하여 종결시킨 후 1.0 phr 중합체의 양 중 2-메틸-4,6-비스(옥틸설파닐메틸)페놀의 첨가로 신속하게 안정화시켰다. 이후에, 중합체 용액을 에탄올로 처리하면, 중합체의 침전이 발생하였다. 최종 생성물을 진공 오븐 속에서 밤새 건조시켰다.

[0262] 실시예 2

[0263] 820g의 사이클로헥산을 불활성화된 2리터 들이 반응기에 가한 후, 31 그램의 스티렌 및 117 그램의 1,3-부타디엔을 가하였다. 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터의 억제제를 제거하였다. 이후에, 4.45 mmole의 테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA)을 스티렌 임의추출제 (randomizer)로서 가하여 부타디엔 단량체로부터 유도된 단위의 비닐 함량을 증가시켰다. 반응기 내부의 용액을 60℃로 가열하고 전체 공정 동안 연속적으로 교반하였다. 당해 온도에 도달하면, 0.067 mmole의 n-부틸리튬을 반응기에 가하여, 잔류 불순물을 퀀칭 (quenching)시켰다.

[0264] 다른 100mL의 유리 용기에, 20 그램의 사이클로헥산을 가한 후, 1.70 mmole의 n-부틸리튬 및 1.70 mmole의 1-(4-에테닐벤질)피롤리딘을 가하였다. 혼합물을 실온에서 10분 동안 혼합하고 개시제로서 2리터 들이 반응기 내로 이전시켰다. 반응물을 실온에서 10분 동안 혼합하고 개시제로서 2리터 들이 반응기에 이전시켰다. 반응을 45분 동안 등은 공정으로서 수행하였다.

[0265] 중합이 중지된 후, 1.70 mmole의 1-(4-에테닐벤질)피롤리딘을 리빙 중합체의 용액에 가하였다. 1-(4-에테닐벤질)피롤리딘의 첨가를 60℃에서 15분 동안 수행하였다. 이후에, 0.338 mmole의 디메틸디클로로실란을 리빙 중합체의 용액에 가하고, 반응을 5분 동안 지속하였다. 작용화를 알콕시실란 유도체 (0.348 mmole의 글리시독시프로필트리메톡시실란)을 중합체 용액에 가하여 수행하였다. 작용화를 60℃에서 20분 동안 수행하였다. 반응을 1 mmol의 질소-퍼지된 이소프로필 알코올을 사용하여 종결시키고, 2-메틸-4,6-비스(옥틸설파닐메틸)페놀을 1.0 phr 중합체에서 가하여 신속하게 안정화시켰다. 중합체 용액을 에탄올로 처리하면, 중합체의 침전이 발생하였다. 최종 생성물을 밤새 진공 오븐 속에서 건조시켰다.

[0266] 실시예 3

[0267] 불활성화된 2 리터 들이 반응기에, 820g의 사이클로헥산을 가한 후, 31 그램의 스티렌 및 117 그램의 1,3-부타디엔을 가하였다. 스티렌 및 1,3-부타디엔으로부터의 억제제를 제거하였다. 4.45 mmole의 테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA)을 스티렌 임의추출제로서 가하여 부타디엔 단량체로부터 유도된 단위의 비닐 함량을 증가시켰다. 반응기 내부의 용액을 60℃로 가열하고 전체 공정 동안 지속적으로 교반하였다. 상기 온도에 도달하면, 0.067 mmole의 n-부틸리튬을 반응기에 가하여, 잔류 불순물의 퀀칭을 수행하였다.

[0268] 다른 100 mL 들이 유리 용기에, 20 그램의 사이클로헥산을 가한 후, 1.70 mmole의 n-부틸리튬 및 3.36 mmole의 1-(4-에테닐벤질)피롤리딘을 가하였다. 혼합물을 실온에서 10분 동안 혼합하고, 개시제로서 2리터 들이 반응기에 이전하였다. 반응을 등은 공정으로서 45분 동안 수행하였다. 중합이 중지된 후, 3.36 mmole의 1-(4-에테닐벤질)피롤리딘을 리빙 중합체의 용액에 가하였다. 1-(4-에테닐벤질)피롤리딘의 첨가를 60℃에서 15분에 걸쳐 수행하였다. 이후에, 0.338 mmole의 디메틸디클로로실란을 리빙 중합체의 용액에 가하고, 반응을 5분에 걸쳐 수행하였다. 작용화를 알콕시실란 유도체(글리시독시프로필트리메톡시실란, 0.348 mmole)를 중합체 용액에 가함으로써

수행하였다. 작용화를 60℃에서 20분 동안 수행하였다. 반응을 1 mmol의 질소-폐지된 이소프로필 알코올을 사용하여 종결시키고, 2-메틸-4,6-비스(옥틸설파닐메틸)페놀을 1.0 phr 중합체에서 가하여 신속하게 안정화시켰다. 이후에, 중합체 용액을 에탄올로 처리하면, 중합체의 침전이 발생하였다. 최종 생성물을 진공 오븐 속에서 밤새 건조시켰다.

[0269] **특징화**

[0270] 비닐 함량(%)

[0271] BS ISO 21561:2005를 기본으로 하여, 600 MHz ¹H-NMR에 의해 측정함

[0272] 결합된 스티렌 함량(%)

[0273] BS ISO 21561:2005를 기본으로 하여, 600 MHz ¹H-NMR에 의해 측정함

[0274] 분자량 측정

[0275] 겔 투과 크로마토그래피를 PSS 중합체 표준 서비스 다중 컬럼 (Polymer Standards Service multiple columns) (가아드 컬럼(guard column) 장착됨)을 통해 용출제로서 및 샘플 제조를 위해 THF를 사용하여 수행하였다. 다중-각 레이저 광 산란 측정 (Multi-angle laser light scattering measurement)을 Wyatt Technologies Dawn Heleos II 광 산란 검출기, DAD (PDA) Agilent 1260 Infinity UV-VIS 검출기 및 Agilent 1260 Infinity 굴절률 검출기를 사용하여 수행하였다.

[0276] 유리 전이 온도(℃)

[0277] PN-EN ISO 11357-1:2009를 기본으로 하여 측정함

[0278] 무니 점도(Mooney viscosity)(ML 1+4, 100℃)

[0279] ASTM D 1646-07을 기본으로 하여, 예비가열 = 1분, 회전자 작동 시간 = 4분, 및 온도 = 100℃의 조건을 사용하여 L 회전자를 사용하여 측정함.

[0280] 가황 특성

[0281] ASTM D6204를 기본으로 하여, RPA 2000 Alpha Technologies 고무 가공 분석기, 작동 온도 = 30분, 및 온도 = 170℃를 사용하여 측정함.

[0282] 고무 조성물의 특성의 평가 및 측정

[0283] 고무 조성물(가황됨)을 실시예들 각각에서 수득한 중합체를 사용하여 제조하고 다음의 시험 항목에 대해 측정하였다.

[0284] 타이어 예측변수 (60℃에서 $\tan \delta$, 0℃에서 $\tan \delta$, -10℃에서 $\tan \delta$)

[0285] 가황된 고무 조성물을 시험 샘플로서 사용하여 2.5℃/분의 가열 범위를 사용하여, -70 내지 70℃의 온도 범위에서, 인장 변형률 = 2%, 주파수 = 10Hz의 조건 하에서의 전단 방식 (shear mode)으로 동적 기계적 분석기 (DMA 450+ Metravib)를 사용하여, 당해 매개변수에 대해 측정하였다.

[0286] 리바운드 탄성 (rebound resilience)

[0287] ISO 4662를 기본으로 하여 측정함

[0288] 표 1은 당해 연구를 위해 합성된 3개의 샘플에 대한 특성화 결과를 나타낸다.

표 1

[0289]

실시예	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Mw/Mn	비닐 함량 [%] ¹	스티렌 함량 [%]	무니 (Mooney)	Tg [℃]
1 (참고 물질)	190,000	339,000	1.79	60.73	20.41	50.5	-24.1
2	230,000	373,000	1.62	62.96	21.86	51.6	-22.1
3	222,000	367,000	1.65	62.67	21.67	49.3	-23.3

[0290] ¹1,3-부타디엔 함량을 기본으로 함

[0291] **배합 (COMPOUNDING)**

[0292] 실시예 2 및 3 및 참고 실시예 1에서 수득된 고무 각각을 사용하여, 하기 표 2에 나타난 바와 같은 "고무 조성물의 화합 레시피"에 따라 배합시켰다. 화합물을 뱅버리 (Banbury) 유형의 내부 혼합기 (350E Brabender GmbH & Co. KG) 속에서 2 단계로 혼합하였다: 백색 혼합 라인에서 단계 1, 흑색 혼합 라인에서 단계 2. 단계 1과 단계 2 사이의 쿨디셔닝 시간은 24시간이었다. 제3 단계에서, 가황제를 50℃에서 2-롤 분쇄기 상에서 화합물 내로 혼합하였다. 단계 2와 단계 3 사이의 쿨디셔닝 시간은 4 시간이었다. 이후에, 각각의 가황된 고무 조성물을 170℃에서 T95+1.5분 (RPA 결과를 기본으로 함) 동안 가황시켜 고무 조성물 (가황된 조성물)을 수득하였다. 각각의 가황된 고무 조성물을 상기 언급된 인장 특성, 타이어 예측변수 및 리바운드 탄성에 대해 평가하고 측정하였다. 결과는 표 3에 나타낸다.

표 2

[0293]

성분	phr
SBR	75
폴리부타디엔 고무 ¹	25
실리카 ²	80
카본 블랙 ³	10
스테아르산	2
산화아연	3
오일 연장제 ⁴	37.5
6PPD ⁵	2
비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]테트라설파이드 ⁶	6.4
N-3급-부틸-2-벤조티아졸 설펜아미드 ⁷	1.7
1,3-디페닐구아니딘 ⁸	2
황	1.5

[0294] ¹Synteca 44, Synthos의 생성물

[0295] ²Zeosil 1165MP, Solvay의 생성물

[0296] ³ISAF-N234, Cabot Corporation의 생성물

[0297] ⁴VivaTec 500, Klaus Dahleke KG의 생성물

[0298] ⁵VULKANOX 4020/LG, Lanxess의 생성물

[0299] ⁶Si 69, Evonik의 생성물

[0300] ⁷LUVOMAXX TBBS, Lehmann & Voss & Co. KG의 생성물

[0301] ⁸DENAX, Draslovka a.s.의 생성물

표 3

[0302]

실시예	리바운드 탄성[%]	타이어 예측변수			페인 효과(Payne effect)
		$\tan \delta$ (60℃) ¹	$\tan \delta$ (0℃) ²	$\tan \delta$ (-10℃) ³	G'1-G'90 [kPa]
1	32.45	0.1779	0.4968	0.6265	431.71

2	35.54	0.1486	0.5844	0.6693	215.42
3	35.92	0.1450	0.6203	0.7046	207.77

[0303] ¹회전 내성(낮을수록 우수함)

[0304] ²젖은 노면 견인력(클수록 우수함)

[0305] ³빙판 견인력(클수록 우수함)

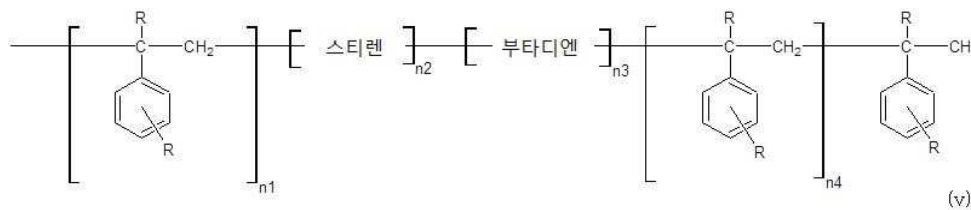
[0306] 이들 결과로부터, 실리카 혼합물 속에서, 가황된 상태에서의 특성을 기준으로 판단시, 본 발명에 따른 SSBR 3은 대조군 SSBR 1 및 본 발명에 따른 다른 SBR 2를 사용하여 수득한 것보다 더 우수한 강화 특성을 상응하는 고무 조성물 3에 부여하는 것으로 추론된다.

[0307] 더욱이, 본 발명에 따른 고무 조성물 (3)의 타이어 예측인자가 대조군 고무 조성물 (1) 및 본 발명에 따른 다른 고무 조성물 (2)의 것에 비해 개선되어 있음이 주목될 것이다. 더욱이, 상기 타이어 예측인자는 대조군 고무 조성물 (1)에 비해 본 발명에 따른 고무 조성물 (2)의 경우 개선되어 있다.

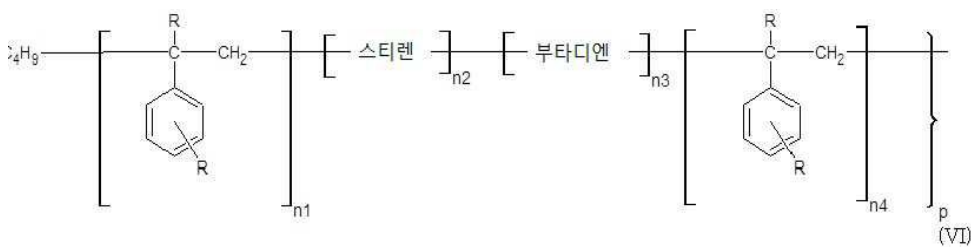
[0308] 본 발명을 예증할 목적으로 특정의 대표적인 구현예 및 세부사항을 나타내었지만, 다양한 변화 및 변형이 다음의 특허청구범위에 의해 정의되는, 본 발명의 영역으로부터 벗어남이 없이 본원에 이루어질 수 있음이 당해 분야의 숙련가에게 명백할 것이다.

도면

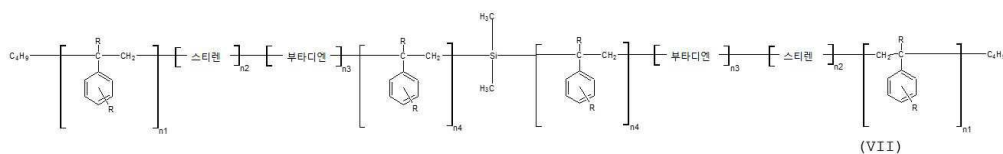
도면1



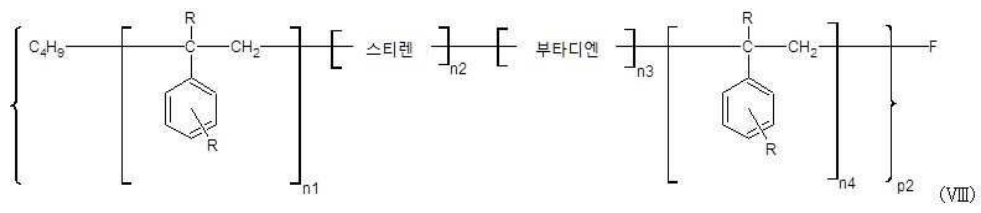
도면2



도면3



도면4



도면5

