



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년11월05일  
 (11) 등록번호 10-1457981  
 (24) 등록일자 2014년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08G 81/02* (2006.01) *C08G 83/00* (2006.01)  
*C08F 36/04* (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2009-7009225  
 (22) 출원일자(국제) 2007년10월05일  
 심사청구일자 2012년10월05일  
 (85) 번역문제출일자 2009년05월04일  
 (65) 공개번호 10-2009-0085610  
 (43) 공개일자 2009년08월07일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/021476  
 (87) 국제공개번호 WO 2008/045372  
 국제공개일자 2008년04월17일  
 (30) 우선권주장  
 60/850,043 2006년10월06일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR100192077 B1  
 KR1019960002964 B1  
 KR1020010070529 A  
 KR1020040024841 A

(73) 특허권자  
 가부시키가이샤 브리지스톤  
 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 3초메 1반 1고  
 (72) 발명자  
 로버트슨, 크리스토퍼  
 미국 44313 오하이오주 아크론 버드우드 로드 127  
 워런, 산드라  
 프랑스 에프-33170 그라디그나 루트 디 사네자  
 179 레지던스 레 라바디에레 아파트 17  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 장수길, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 분지화 중합체 및 그의 합성 방법 및 용도

**(57) 요약**

다-분지화 중합체, 작용기화-분지화 중합체, 별형-분지화 중합체 및 수지상그래프트 중합체를 포함하는 분지화 중합체. 분지화 중합체의 합성 방법 및 타이어 성분에서 분지화 중합체의 사용 방법이 또한 포함된다.

(72) 발명자

**할, 제임스**

미국 44260 오하이오주 모가도르 포르티지 라인 로  
드 1929

**봄, 조지**

미국 44313 오하이오주 아크론 셉셋 뷰 드라이브  
1212

**아리고, 마크**

미국 44236 오하이오주 허드슨 차드본 드라이브  
114

**루오, 스티븐**

미국 44321 오하이오주 코플리 힐사이드 드라이브  
4453

**모우리, 히로시**

일본 104 주오꾸 교바시 1-쫘메 10-1

**쿠라시, 제시카**

미국 44313 오하이오주 아크론 웨더베인 레인 넘버  
#3에이 1330

**모리, 노리꼬**

일본 104 주오꾸 교바시 1-쫘메 10-1

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

공액 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 디엔, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 모노비닐 방향족 단량체, 및 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 트리엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체로부터 유도되는 중합체의 가황 생성물을 포함하는 타이어 성분이고,

상기 중합체는,

(a) 주쇄, 적어도 2개의 분지 점 및 각각의 분지 점으로부터 뻗은 적어도 2개의 분지를 포함하는 중합체이고, 주쇄는 주쇄의 엉킴(entanglement) 분자량의 적어도 2.5배의 길이를 특징으로 하고, 각각의 분지는 분지의 엉킴 길이의 적어도 1배의 길이를 특징으로 하고, 주쇄는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 특징으로 하고, 주쇄 및 분지는 서로 혼화성인 중합체, 및

(b) 양쪽 말단을 가진 주쇄, 한쪽 말단에 위치한 적어도 하나의 분지 점, 적어도 하나의 분지점으로부터 뻗은 적어도 2개의 분지, 및 다른 반대쪽 말단에서의 충전제-상호작용 작용기를 포함하는 중합체이고, 주쇄는 주쇄의 엉킴 길이의 적어도 2.5배의 길이를 특징으로 하며, 각각의 분지는 분지의 엉킴 길이의 적어도 1배의 길이를 특징으로 하고, 주쇄는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 특징으로 하고, 주쇄 및 분지는 서로 혼화성인 중합체

로 구성된 군에서 선택되는 것인, 타이어 성분.

**청구항 2**

공액 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 디엔, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 모노비닐 방향족 단량체, 및 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 트리엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체로부터 유도되는 중합체의 제조 방법이고,

(a) 모노-리빙 중합체의 엉킴 길이의 적어도 1배의 길이를 특징으로 하는 모노-리빙 중합체를 제공하는 단계,

(b) 모노-리빙 중합체를 분지화 제와 반응시켜 분지화된 종결 제를 형성하는 단계이고, 분지화 제는 적어도 3개의 반응 부위를 포함하고, 반응 부위의 당량은 모노-리빙 중합체의 몰에 대해 과량인 단계,

(c) 분지화된 종결 제를 디-리빙 중합체와 반응시키는 단계이고, 디-리빙 중합체는 디-리빙 중합체의 엉킴 길이의 적어도 2.5배 길이를 특징으로 하는 단계

를 포함하는, 방법.

**청구항 3**

공액 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 디엔, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 모노비닐 방향족 단량체, 및 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 트리엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체로부터 유도되는 중합체의 제조 방법이고,

(a) 작용기를 가진 음이온성 중합 개시제와 상기 단량체를 접촉시켜, 중합 매질을 형성하고, 이에 의해 작용기화 리빙 중합체를 합성하는 단계,

(b) 작용기화 리빙 중합체가 작용기화 리빙 중합체의 엉킴 분자량의 적어도 2.5배의 길이를 특징으로 하는 정도까지, 작용기화 리빙 중합체의 합성을 진행하는 단계,

(c) 상기 단계 (b) 후에, 비-작용성 음이온성 중합 개시제를 중합 매질에 첨가하여, 비작용기화 리빙 중합체를 합성하는 단계,

(d) 비작용기화 리빙 중합체가 비작용기화 리빙 중합체의 엉킴 분자량의 적어도 1배의 길이를 특징으로 하는 정도까지, 비작용기화 리빙 중합체의 합성을 진행하는 단계,

(e) 상기 단계 (d) 후에, 결합제를 중합 매질에 첨가하는 단계이고, 결합제는 적어도 3개의 반응 부위를 포함하는 단계

를 포함하는, 방법.

**청구항 4**

공액 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 디엔, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 모노비닐 방향족 단량체, 및 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 트리엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도

하나의 단량체로부터 유도되는 중합체의 제조 방법이고,

(a) 중합체 분자를 제공하는 단계이고, 중합체 분자는 적어도 하나의 분지 점을 가진 분지화 분자를 포함하고, 적어도 3개의 분지는 적어도 하나의 분지 점으로부터 뻗어 있으며, 분지는 분지의 영킴 분자량의 적어도 1배의 길이를 특징으로 하는 단계,

(b) 자유-라디칼 개시제를 중합 매질에 첨가하는 단계

를 포함하는, 방법.

**청구항 5**

공액 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 디엔, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 모노비닐 방향족 단량체, 및 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 트리엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체로부터 유도되는 중합체의 제조 방법이고,

(a) 상기 단량체를 음이온성 중합 개시제와 접촉시켜, 중합 매질을 형성하고, 이에 의해 리빙 중합체를 합성하는 단계;

(b) 리빙 중합체가 리빙 중합체의 영킴 분자량의 적어도 1배의 길이를 특징으로 하는 정도까지, 리빙 중합체의 합성을 진행하는 단계;

(c) 그래프트화 제 및 사슬 전달제를 중합 매질에 첨가하는 단계

를 포함하는, 방법.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

(a) 공액 디엔 단량체를 (i) 란타나이드 화합물, (ii) 알킬화 제, (iii) 니켈-함유 화합물, 및 (iv) 할로겐 공급원의 조합물 또는 반응 생성물인 촉매 계로 중합하여, 고-시스 폴리디엔을 형성하는 단계; 및

(b) 고-시스 폴리디엔을 자유 라디칼 공급원과 결합하는 단계

를 포함하는 분지화 중합체의 제조 방법.

**청구항 8**

제2항 내지 제5항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 얻어진 중합체를 수소화하는 단계를 더 포함하는 방법.

**청구항 9**

제2항 내지 제5항 및 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 중합체의 가황 생성물을 포함하는 타이어 성분.

**청구항 10**

제7항에 있어서, 상기 결합 단계가 고-시스 폴리디엔이 용해되는 유기 용매에서 수행되는 방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서, 상기 중합 단계가 유기 용매에서 수행되고, 상기 결합 단계 전에 고-시스 폴리디엔 및 촉매가 반응중단되는 방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 주쇄가 주쇄의 영킴 길이의 적어도 3배의 길이를 특징으로 하고, 분지가 각각 영킴 길이의 적어도 1.5배의 길이를 특징으로 하는 타이어 성분.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 주쇄가 주쇄의 영킴 길이의 적어도 4배의 길이를 특징으로 하고, 분지가 각각 영킴 길이의 적

어도 2배의 길이를 특징으로 하는 타이어 성분.

**청구항 14**

공액 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> 디엔, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> 모노비닐 방향족 단량체, 및 C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> 트리엔으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체로부터 유도되는 분지화 중합체를 포함하는 중합체 조성물의 가황 생성물을 포함하는 타이어 성분이고,

상기 분지화 중합체는,

(a) 주쇄, 적어도 2개의 분지 점 및 각각의 분지 점으로부터 뻗은 적어도 2개의 분지를 포함하는 중합체이고, 주쇄는 주쇄의 영킴 분자량의 적어도 2.5배의 길이를 특징으로 하고, 각각의 분지는 분지의 영킴 길이의 적어도 1배의 길이를 특징으로 하고, 주쇄는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 특징으로 하고, 주쇄 및 분지는 서로 혼화성인 중합체; 및

(b) 양쪽 말단을 가진 주쇄, 한쪽 말단에 위치한 적어도 하나의 분지 점, 적어도 하나의 분지 점으로부터 뻗은 적어도 2개의 분지, 및 다른 반대쪽 말단에서의 충진제-상호작용 작용기를 포함하는 중합체이고, 주쇄는 주쇄의 영킴 길이의 적어도 2.5배의 길이를 특징으로 하며, 각각의 분지는 분지의 영킴 길이의 적어도 1배의 길이를 특징으로 하고, 주쇄는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 특징으로 하고, 주쇄 및 분지는 서로 혼화성인 중합체

로 구성된 군에서 선택되는 것인, 타이어 성분.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 중합체 조성물이 분지화 중합체에 추가로 불포화 중합체를 포함하며, 분지화 중합체가 수소화된 것인 타이어 성분.

**명세서**

[0001] 본 출원은 미국 가출원번호 60/850,043호 (2006년 10월 6일 출원) (여기에서 참고문헌으로 포함됨)의 특권을 획득한다.

**기술분야**

[0002] 본 발명의 하나 이상의 구현양태는 분지화 중합체, 그의 합성 방법, 및 그의 사용 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0003] 천연 및 합성 중합체 양쪽 모두를 사용하여 공기압 타이어를 제조할 수 있다. 천연 고무와 같은 천연 중합체는 습태 강도(green strength) 및 점착성과 같은 유리한 성질을 가진 고무 조성물을 제공한다. 이러한 성질은 생타이어(green tire)의 구성에서 특히 유용하다. 또한, 많은 점착 조성물에서 천연 고무가 유리하게 사용된다. 미세구조 및 분지를 포함한 천연 고무의 화학 구조는 합성 중합체로는 종종 실현되지 못하는 점착 성질을 유리하게 제공한다.

**발명의 요약**

[0005] 본 발명의 하나 이상의 구현양태는 (a) 주쇄, 적어도 2개의 분지 점 및 각각의 분지 점으로부터 뻗은 적어도 2개의 분지를 포함하는 중합체 - 여기에서 주쇄는 주쇄의 영킴(entanglement) 분자량의 적어도 4배 길이를 특징으로 하고, 각각의 분지는 분지의 영킴 길이의 적어도 2배 길이를 특징으로 하고, 주쇄는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 특징으로 하고, 주쇄 및 분지는 서로 혼화성임 -, 및 (b) 양쪽 말단을 가진 주쇄, 한쪽 말단에 위치한 적어도 하나의 분지 점, 적어도 하나의 분지 점으로부터 뻗은 적어도 2개의 분지, 및 다른 반대쪽 말단에서의 충진제-상호작용 작용기를 포함하는 중합체 - 여기에서 주쇄는 주쇄의 영킴 길이의 적어도 4배의 길이를 특징으로 하며, 각각의 분지는 분지의 영킴 길이의 적어도 2배의 길이를 특징으로 하고, 주쇄는 0 °C 미만의 유리 전이 온도를 특징으로 하고, 주쇄 및 분지는 서로 혼화성임 -로 구성된 군에서 선택되는 중합체의 가황 생성물을 포함하는 타이어 성분을 제공한다.

[0006] 본 발명의 하나 이상의 구현양태는, (a) 모노-리빙 중합체 (mono-living polymer)의 영킴 길이의 적어도 2배의

길이를 특징으로 하는 모노-리빙 중합체를 제공하는 단계, (b) 모노-리빙 중합체를 분지화 제와 반응시켜 분지화된 종결 제를 형성하는 단계 - 여기에서 분지화 제는 적어도 3개의 반응 부위를 포함하고, 반응 부위의 당량은 모노-리빙 중합체의 몰에 대해 과량임 -, (c) 분지화된 종결 제를 디-리빙 중합체(di-living polymer)와 반응시키는 단계 - 여기에서 디-리빙 중합체가 디-리빙 중합체의 영킴 길이의 적어도 4배 길이를 특징으로 함 -를 포함하는 중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 하나 이상의 구현양태는, (a) 작용기를 가진 음이온성 중합 개시제와 단량체를 접촉시키고, 이에 의해 중합 매질을 형성하고, 이에 의해 작용기화 리빙 중합체를 합성하는 단계, (b) 작용기화 리빙 중합체가 작용기화 리빙 중합체의 영킴 분자량의 적어도 4배의 길이를 특징으로 하는 정도까지 작용기화 리빙 중합체의 합성을 진행하는 단계, (c) 상기 단계 (b) 후에, 추가의 단량체 및 비-작용성 음이온성 중합 개시제를 중합 매질에 첨가하고, 이에 의해 비작용기화 리빙 중합체를 합성하는 단계, (d) 비작용기화 리빙 중합체가 비작용기화 리빙 중합체의 영킴 분자량의 적어도 2배의 길이를 특징으로 하는 정도까지 비작용기화 리빙 중합체의 합성을 진행하는 단계, (e) 상기 단계 (d) 후에, 결합제를 중합 매질에 첨가하는 단계 - 여기에서 결합제는 적어도 3개의 반응 부위를 포함함 -를 포함하는 중합체의 제조 방법을 더욱 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명의 하나 이상의 구현양태는, (a) 다수의 중합체 분자를 제공하는 단계 - 여기에서 중합체 분자는 적어도 하나의 분지 점을 가진 분지화 분자를 포함하고, 적어도 3개의 분지는 적어도 하나의 분지 점으로부터 뻗어 있으며, 분지는 분지의 영킴 분자량의 적어도 2배인 길이를 특징으로 함, (b) 자유-라디칼 개시제를 중합 매질에 첨가하는 단계를 포함하는 중합체의 제조 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 하나 이상의 구현양태는 (a) 단량체를 음이온성 중합 개시제와 접촉시키고, 이에 의해 중합 매질을 형성하고, 이에 의해 리빙 중합체를 합성하는 단계, (b) 리빙 중합체가 리빙 중합체의 영킴 분자량의 적어도 2배의 길이를 특징으로 하는 정도까지 리빙 중합체의 합성을 진행하는 단계, (c) 그래프트화 제, 사슬 전달제 및 임의로 추가의 단량체를 중합 매질에 첨가하는 단계 - 여기에서 그래프트화 제 대 음이온성 중합 개시제의 비율은 약 0.1:1 내지 약 2:1이고, 사슬 전달제 대 그래프트화 제의 비율은 약 0.25:1 내지 약 2:1임 -를 포함하는 중합체의 제조 방법을 더욱 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명의 하나 이상의 구현양태는

[0011] (a) 공액 디엔 단량체를 (i) 란타나이드 화합물, (ii) 알킬화 제, (iii) 니켈-함유 화합물, 및 (iv) 할로젠 공급원의 조합물 또는 반응 생성물인 촉매 계와 중합하여, 고-시스 폴리디엔을 형성하는 단계; 및 (b) 고-시스 폴리디엔을 자유 라디칼 공급원과 결합하는 단계를 포함하는 분지화 중합체의 제조 방법을 제공한다.

**발명의 상세한 설명**

[0012] 본 발명의 하나 이상의 구현양태는 분지화 중합체에 관한 것이다. 다른 구현양태는 분지화 중합체의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 다른 구현양태는 타이어 성분의 제조에서 분지화 중합체의 용도 뿐만 아니라 분지화 중합체를 함유하는 타이어 성분에 관한 것이다. 상기 또는 기타 구현양태는 분지화 중합체를 포함한 중합체 배합물 및 타이어 성분에서 배합물의 용도에 관한 것이다.

**[0013] 다-분지화 중합체**

[0014] 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 중합체는 다-분지화 중합체를 포함한다. 다-분지화 중합체는 주쇄, 적어도 2개의 분지 점, 및 적어도 2개의 분지 점으로부터 뻗은 적어도 2개의 분지를 포함한다. 예를 들어, 하나 이상의 구현양태의 다-분지화 중합체는 하기 식으로 표시될 수 있다.

[0015]  $(\beta)_n - \phi - \pi - \phi - (\beta)_n$

[0016] 상기 식에서,  $\pi$ 는 중합체 주쇄이고, 각각의  $\phi$ 는 분지 점이고, 각각의  $\beta$ 는 독립적으로 중합체 분지이고, 각각의  $n$ 은 독립적으로 2 이상의 정수이다. 하나 이상의 구현양태에서,  $n$ 은 약 2 내지 약 6의 정수이고, 다른 구현양태에서 약 3 내지 약 5, 다른 구현양태에서 약 3 내지 약 4의 정수이다.

[0017] 하나 이상의 구현양태에서, 다-분지화 중합체의 중합체 주쇄는 주쇄의 영킴 분자량의 적어도 2.5배, 다른 구현양태에서 적어도 약 3배, 다른 구현양태에서 적어도 4배, 다른 구현양태에서 적어도 5배, 다른 구현양태에서 적어도 6배의 길이를 특징으로 할 수도 있다.

[0018] 영킴 분자량이란 희석되지 않은 중합체의 분자 사이에서 영킴이 발생하기에 충분히 큰 중합체 사슬 길이와 연관되거나 그에 상응하는 분자량을 가리킨다. 이러한 분자량은 로그 점도 대 로그 분자량 변화의 그래프 경사가

1.0으로부터 3.4로 변하는 경우를 결정함으로써 실험적으로 유도될 수 있으며; 이 변화는 분자내 엉킴과 관련된다. 하나 이상의 구현양태에서, 엉킴 분자량은 약 80 내지 약 20mer 단위, 또는 다른 구현양태에서 약 90 내지 약 150 mer 단위와 관련된 중량을 가리킨다. 중합체의 엉킴 분자량을 결정하기 위한 추가의 실험적 기술은 문헌 [W.W.Graessley, in ADV.POLYM.SCI., Vol. 16, 1974]에 요약되어 있으며 당업자에 의해 알려져 있다.

[0019] 하나 이상의 구현양태에서, 다-분지화 중합체의 중합체 주쇄는 고무 중합체임을 특징으로 할 수 있다. 고무 중합체는 0 °C 미만, 다른 구현양태에서 -20 °C 미만, 다른 구현양태에서 -30 °C 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 특징으로 하는 중합체를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 고무 중합체 사슬은 단일 유리 전이 온도를 나타낸다. 특정한 구현양태에서, 중합체 주쇄는 불포화된다. 상기 또는 기타 구현양태에서, 중합체 주쇄는 엘라스토머 가황물을 형성하기 위해 가황될 수 있다. 다른 구현양태에서, 중합체 주쇄는 포화되거나 실질적으로 포화되는데, 이는 분지화 중합체의 수소화으로부터 얻어질 수 있다.

[0020] 하나 이상의 구현양태에서, 중합체 사슬은 디엔으로부터 유래된 하나 이상의 mer 단위를 포함하는 중합체 및 공중합체를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 중합체 사슬은 음이온성 중합에 의해 제조된 중합체를 포함한다. 이러한 중합체의 예는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-부타디엔-코-이소프렌), 폴리(이소프렌-코-스티렌) 및 폴리(부타디엔-코-이소프렌)을 포함한다.

[0021] 하나 이상의 구현양태에서, 다-분지화 중합체의 중합체 분지는 분지의 엉킴 분자량의 적어도 1배, 다른 구현양태에서 적어도 1.5배, 다른 구현양태에서 적어도 2배, 다른 구현양태에서 적어도 3배, 다른 구현양태에서 적어도 4배의 길이를 특징으로 할 수도 있다.

[0022] 하나 이상의 구현양태에서, 다-분지화 중합체의 분지는 고무 중합체를 특징으로 할 수도 있다. 고무 중합체는 0 °C 미만, 다른 구현양태에서 -20 °C 미만, 다른 구현양태에서 -30 °C 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 특징으로 하는 중합체를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 고무 중합체 사슬은 단일 유리 전이 온도를 나타낸다. 특정한 구현양태에서, 중합체 분지는 불포화된다. 상기 또는 기타 구현양태에서, 엘라스토머 가황물을 형성하기 위하여 중합체 분지가 가황될 수 있다. 다른 구현양태에서, 중합체 분지는 포화되거나 실질적으로 포화되고, 이것은 분지화 중합체의 수소화로부터 얻어질 수 있다.

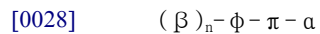
[0023] 하나 이상의 구현양태에서, 분지는 디엔으로부터 유래된 하나 이상의 mer 단위를 포함하는 중합체 및 공중합체를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 분지는 음이온성 중합에 의해 제조된 중합체를 포함한다. 이러한 중합체의 예는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-부타디엔-코-이소프렌), 폴리(이소프렌-코-스티렌) 및 폴리(부타디엔-코-이소프렌)을 포함한다.

[0024] 하나 이상의 구현양태에서, 분지 점은 다가 원자 (예, 탄소, 규소, 인) 또는 다가 화학 잔기, 예컨대 탄화수소기를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 분지 점은 짧은 탄화수소 사슬, 예컨대 약 1 내지 약 50개, 다른 구현양태에서 약 2 내지 약 20개, 다른 구현양태에서 약 3 내지 약 6개 탄소 원자를 포함하는 탄소 사슬을 포함할 수도 있다.

[0025] **작용기화-분지화 중합체**

[0026] 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 중합체는 작용기화-분지화 중합체를 포함한다. 이러한 작용기화-분지화 중합체는 주쇄, 주쇄의 한쪽 말단의 작용기, 주쇄의 다른쪽 말단에 위치한 분지점, 및 분지점으로부터 뻗어있는 적어도 2개의 분지를 포함한다.

[0027] 예를 들어, 하나 이상의 구현양태의 작용기화-분지화 중합체는 하기 식으로 표시될 수 있다:



[0029] 상기 식에서,  $\pi$ 는 중합체 주쇄이고,  $\phi$ 는 분지점이고, 각각의  $\beta$ 는 독립적으로 중합체 분지이고, 각각의  $n$ 은 독립적으로 2 이상의 정수이고,  $\alpha$ 는 작용기이다.

[0030] 하나 이상의 구현양태에서, 작용기화-분지화 중합체의 중합체 주쇄는 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것과 유사할 수도 있다.

[0031] 하나 이상의 구현양태에서, 작용기화-분지화 중합체의 중합체 분지는 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것과 유사할 수도 있다.

[0032] 하나 이상의 구현양태에서, 작용기화-분지화 중합체의 분지점은 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것과 유

사할 수도 있다.

- [0033] 작용기는 고무 또는 고무 충전제와 반응하거나 상호작용하는 기 또는 치환기를 포함할 수도 있거나, 또는 그렇지 않으면 충전된 고무 조성물 또는 가황물에 바람직한 영향을 미칠 수도 있다. 이력 손실을 저하시키거나, 마모성을 개선하거나 또는 모듈러스를 증가시키기 위해 공지된 기가 포함된다. 하나 이상의 구현양태에서, 작용기는, 작용기를 포함하지 않은 선형 중합체로부터 제조된 유사한 카본 블랙-충진된 가황물에 비하여, 작용기를 포함한 선형 중합체로부터 제조된 카본 블랙-충진된 가황물의 50℃ 이력 손실을 감소시키는 치환기를 포함한다. 하나 이상의 구현양태에서, 이력 손실에서의 이러한 감소는 적어도 5%, 다른 구현양태에서 적어도 10%, 다른 구현양태에서 적어도 15%이다. 하나 이상의 구현양태에서, 작용기는 헥테로 원자를 포함한다. 이러한 헥테로 원자-포함 치환기는 전자 풍부 중 또는 금속-함유 중으로서 일반적으로 특징화될 수 있는 것을 포함한다.
- [0034] 일레의 기는 트리알킬 주석 치환기, 고리형 아민 기, 또는 아릴 또는 알킬 티오 아세탈을 포함한다. 일레의 트리알킬 주석 치환기는 미국 특허 5,268,439호 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 개시되어 있다. 일레의 고리형 아민 기는 미국 특허 6,080,853, 5,786,448, 6,025,450, 및 6,046,288 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 개시되어 있다. 일레의 아릴 또는 알킬 티오 아세탈 (예, 디티안)이 국제 특허 공개 WO 2004/041870 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 개시되어 있다.
- [0035] **무작위 별형-분지화 중합체**
- [0036] 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 중합체는 무작위 별형-분지화 중합체를 포함한다. 무작위 별형-분지화 중합체를 고분지화 중합체라 일컬어질 수 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 무작위 별형-분지화 중합체는 하나의 식으로 쉽게 표시되지 않지만, 분자량 및 구조의 통계적 분포일 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 무작위 별형-분지화 중합체는 하나 이상의 주쇄, 2 이상의 분지, 2 이상의 분지 점, 및 하나 이상의 작용기를 포함할 수도 있다.
- [0037] 하나 이상의 구현양태에서, 별형-분지화 중합체의 주쇄는 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것과 유사할 수도 있다.
- [0038] 하나 이상의 구현양태에서, 별형-분지화 중합체의 분지는 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것과 유사할 수도 있다.
- [0039] 하나 이상의 구현양태에서, 별형-분지화 중합체의 분지 점은 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것과 유사할 수도 있다.
- [0040] 하나 이상의 구현양태에서, 별형-분지화 중합체의 작용기는 작용기화-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것과 유사할 수도 있다.
- [0041] **수지상그래프트 분지화 중합체**
- [0042] 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 중합체는 수지상그래프트 중합체를 포함한다. 일반적으로, 수지상그래프트 중합체는 무작위 별형-분지화 중합체에 비해 더욱 정렬된 구조를 나타낼 수도 있지만, 그럼에도 불구하고 수지상그래프트 중합체는 하나의 식으로 쉽게 표시되지 않는다.
- [0043] 하나 이상의 구현양태에서, 수지상그래프트 중합체는 하나 이상의 그래프트 잔기에 의해 하나 이상의 그래프트 점에서 연결된 2 이상의 중합체 사슬을 포함할 수도 있다. 수지상그래프트 중합체는 하나 이상의 작용기를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0044] 하나 이상의 구현양태에서, 수지상그래프트 중합체의 중합체 사슬은 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 주쇄와 유사할 수도 있다.
- [0045] 하나 이상의 구현양태에서, 수지상그래프트 중합체의 그래프트 잔기는 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 분지와 유사할 수도 있다.
- [0046] 하나 이상의 구현양태에서, 수지상그래프트 중합체의 그래프트 점은 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 분지 점과 유사할 수도 있다.
- [0047] 하나 이상의 구현양태에서, 수지상그래프트 중합체의 작용기는 작용기화-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것과 유사할 수도 있다.
- [0048] **다-분지화 중합체의 제조**



- [0049] 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체를 분지화 제와 반응시키고, 이에 의해 분지화 종결제를 형성한 다 음 분지화-종결제를 디-리빙 중합체와 반응시켜 다-분지화 중합체를 형성함으로써 다-분지화 중합체가 제조될 수 있다.
- [0050] 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체는 하나의 탄소 음이온을 포함하는 반응성 중합체를 포함한다. 모 노-리빙 중합체는 음이온성 중합 기술에 의해 제조될 수도 있다. 이러한 기술은 중합체의 말단에서 반응성 탄 소 음이온을 가진 중합체 구조를 증식시키기 위하여 일작용성 음이온 개시제 및 특정한 불포화 단량체의 사용을 사용할 수도 있다. 중합체의 형성 또는 증식 동안에, 중합체 구조는 음이온성 또는 리빙이라 일컬어질 수도 있 다. 이어서 추가의 단량체를 반응에 첨가할 때, 단량체를 리빙 말단에 첨가하고 이에 의해 중합도를 증가시킬 수 있다. 음이온성 중합은 문헌 ([George Odian, Principles of Polymerization, Ch.5 (3rd Ed. 1991)] 또는 [Panek, 94 J.Am.Chem.Soc., 8768 (1972)]) (이들은 여기에서 참고문헌으로 포함된다)에 더욱 기재되어 있다. 음이온성 중합된 중합체 또는 음이온성 중합된 리빙 중합체에 대한 언급은 음이온성 중합 기술에 의해 제조된 중합체를 가리킨다.
- [0051] 음이온성으로 중합된 리빙 중합체를 제조하는데 사용될 수 있는 단량체는 음이온성 중합 기술에 따라 중합될 수 있는 단량체를 포함한다. 이러한 단량체는 엘라스토머 단독중합체 또는 공중합체의 형성을 유도하는 것을 포함 한다. 적절한 단량체는, 제한없이, 공액 C4-C12 디엔, C8-C18 모노비닐 방향족 단량체, 및 C6-C20 트리엔을 포 함한다. 공액 디엔 단량체의 예는, 제한없이, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디 엔 및 1,3-헥사디엔을 포함한다. 트리엔의 비-제한적 예는 미르센을 포함한다. 방향족 비닐 단량체는, 제한 없이 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌,  $\rho$ -메틸스티렌 및 비닐나프탈렌을 포함한다. 엘라스토머 공중합체, 예컨대 공액 디엔 단량체 및 방향족 비닐 단량체를 함유하는 공중합체를 제조할 때, 공액 디엔 단량체 및 방향족 비닐 단량 체는 95:5 내지 50:50, 바람직하게는 95:5 내지 65:35의 비율로 사용될 수 있다.
- [0052] 모노-리빙 중합체의 형성 및 증식을 개시하기 위하여 일-작용성 개시제가 사용될 수 있다. 일례의 일-작용성 개시제는, 이에 한정되지 않지만 n-부틸 리튬, 아레닐리튬 개시제 및 아레닐소듐 개시제와 같은 알킬 리튬 개시 제를 포함한다. 하나 이상의 구현양태에서, 작용성 개시제가 사용된다. 하나 이상의 구현양태에서, 작용성 개 시제는 유기 리간드가 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 유기금속 화합물을 포함한다. 예를 들어, 작용성 개 시제의 한 가지 부류는 아미노알킬리튬 화합물, 예컨대 N-리티오헥사메틸렌이미드, N-리티오피롤리디니드, 및 N-리티오도데카메틸렌이미드 뿐만 아니라 미국 특허 5,332,810, 5,329,005, 5,578,542, 5,393,721, 5,698,646, 5,491,230, 5,521,309, 5,496,940, 5,574,109, 5,786,441 (여기에서 참고문헌으로 포함된다)에 개시된 화합물 을 포함한다. 다른 예는 주석-함유 개시제, 예컨대 미국 특허 3,426,006 및 5,268,439 (여기에서 참고문헌으로 포함된다)에 개시된 것을 포함하여 알킬 주석 리튬을 포함한다. 또 다른 예는 알킬티오아세탈 (예, 디티안) 및 미국 공개 2006/0030657, 2006/0264590 및 2006/0264589 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 개시된 것을 포함 하는 관련 화합물을 포함한다. 또 다른 것은 실리카-함유 개시제, 예컨대 미국 공개 2006/0241241 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 것을 포함한다.
- [0053] 하나 이상의 구현양태에서, 사용된 개시제는 중합체 사슬의 선두에 작용기를 부여한다. 작용기는 고무 또는 고 무 충전제와 반응하거나 상호작용할 수도 있거나, 또는 그렇지 않으면 충전된 고무 조성물 또는 가황물에 대해 바람직한 영향을 미칠 수도 있다. 유용한 작용기 및 가황물에 대한 바람직한 영향은 상기 기재되어 있다.
- [0054] 모노-리빙 중합체를 제조하는데 사용되는 개시제의 양은 원하는 중합체 특징을 기준으로 하여 변한다. 하나의 구현양태에서, 단량체 100 g 당 약 0.1 내지 약 100, 다른 구현양태에서 약 0.33 내지 약 10 밀리몰의 리튬이 사용된다.
- [0055] 음이온성 중합은 테트라히드로푸란(THF)과 같은 극성 용매에서, 또는 다양한 고리형 및 비고리형 헥산, 헵탄, 옥탄, 펜탄, 그들의 알킬화 유도체 및 이들의 혼합물뿐만 아니라 벤젠과 같은 비극성 탄화수소 중에서 수행될 수도 있다.
- [0056] 공중합에서의 무작위성을 촉진하고/하거나 비닐 함량을 조절하기 위하여, 극성 조정제를 중합 성분에 첨가할 수 도 있다. 무작위화제는 리튬 당량 당 0 내지 90 또는 그 이상의 당량의 양으로 사용될 수 있다. 양은 원하는 비닐의 양, 사용된 스티렌의 수준 및 중합 온도뿐만 아니라 사용된 특정한 극성 조정제(개질제)의 성질에 의존 할 수도 있다. 공단량체 단위의 바람직한 미세구조 및 무작위화를 제공하기 위하여, 적절한 중합 개질제는 예 를 들어 에테르 또는 아민을 포함한다.
- [0057] 극성 조정제로서 유용한 화합물은 산소 또는 질소 헤테로원자 및 비-결합된 전자 쌍을 가진 것을 포함한다. 그

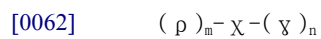
의 예는 모노 및 올리고 알킬렌 글리콜의 디알킬 에테르; "크라운" 에테르; 3급 아민, 예컨대 테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA); 선형 THF 올리고머; 등을 포함한다. 극성 조정제로서 유용한 화합물의 특정한 예는 테트라히드로푸란(THF), 선형 및 고리형 올리고머 옥솔라닐 알칸, 예컨대 2,2-비스(2'-테트라히드로푸릴) 프로판, 디-피페리딜 에탄, 디피페리딜 메탄, 헥사메틸포스포라미드, N,N"-디메틸피페라진, 디아자비시클로옥탄, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 트리부틸아민 등을 포함한다. 선형 및 고리형 올리고머 옥솔라닐 알칸 개질체는 미국 특허 4,429,091 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 기재되어 있다.

[0058] 모노-리빙 중합체는 회분식 또는 연속식 방법에 의해 제조될 수 있다. 회분식 중합은 단량체(들) 및 일반적인 알칸 용매의 배합물을 적절한 반응 용기에 넣은 다음, 극성 조정제 (사용된다면) 및 개시제 화합물을 첨가함으로써 시작될 수 있다. 반응물을 약 20 내지 약 130 °C의 온도로 가열할 수 있고, 중합을 약 0.1 내지 약 24시간 동안 진행할 수도 있다.

[0059] 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체는 모노-리빙 중합체의 영킵 분자량의 적어도 1배, 다른 구현양태에서 적어도 1.5배, 다른 구현양태에서 적어도 2배, 다른 구현양태에서 적어도 약 3배, 다른 구현양태에서 적어도 약 4배, 다른 구현양태에서 적어도 약 5배의 길이를 특징으로 할 수도 있다.

[0060] 하나 이상의 구현양태에서, 유용한 분지화 제는 리빙 중합체와 반응할 수 있는 (다시 말해서, 리빙 중합체의 탄소음이온과 반응할 수 있는) 3개 이상의 치환기 또는 잔기를 포함하는 화합물을 포함한다. 하나 이상의 구현양태에서, 이러한 치환기 또는 잔기는 이탈 기 또는 부가 기를 포함할 수 있다.

[0061] 예를 들어, 하나 이상의 구현양태의 분지화 제는 하기 식으로 정의될 수 있다.



[0063] [상기 식에서, p는 리빙 중합체에 대해 비-반응성인 기 또는 잔기를 포함하고, x는 다가 원자 또는 다가 잔기이고, 각각의 y는 개별적으로 리빙 중합체와 반응할 수 있는 기이고, n은 적어도 3의 정수이고, m은 0 또는 0 초과인 정수이다]. 하나의 구현양태에서, n은 3 내지 약 6의 정수이고, 다른 구현양태에서 약 3 내지 약 4이다. 하나 이상의 구현양태에서, 리빙 중합체와 반응할 수 있는 기는 이탈 기 또는 이탈 기를 포함한 잔기를 포함한다.

[0064] 이탈 기는 친핵 화합물로 치환될 수 있는 치환기를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 이탈 기는 리빙 중합체의 반대-양이온(예, Li<sup>+</sup>)과 반응하거나 결합하고 이에 의해 안정하거나 중성인 화합물을 형성하는 치환기를 포함한다. 일례의 이탈 기, 또는 이탈 기를 포함한 기는 할라이드, 티오알콕시드, 알콕시드, 디알킬아민, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 일례의 알콕시드 기는 메톡시 및 에톡시 기를 포함한다. 이탈 기는 자기-함유될 수 있는 고리형 이탈 기를 포함한다 (다시 말해서, 기가 개방된다).

[0065] 하나 이상의 구현양태에서, 부가 기는 친핵 화합물과 부가 반응되는 치환기를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 부가 기는 리빙 중합체의 리빙 음이온 부분 (예, -C<sup>-</sup>)과 반응하거나 결합할 것이다. 하나 이상의 구현양태에서, 부가 기는 니트릴, 예컨대 시아노 기, 알킬 또는 알케닐 니트릴, 쉬프 염기 (예, RR'C=NR"), 케톤기, 알데히드기 또는 에스테르기를 포함한다.

[0066] 하나 이상의 구현양태에서, 다가 원자는 13족, 14족 또는 15족 원자를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 다가 원자는 탄소, 규소, 게르마늄, 주석 또는 납을 포함한다. 하나 이상의 구현양태에서, 다가 잔기는 히드로카르빌 기, 예컨대 히드로카르빌 기 또는 치환된 히드로카르빌 기, 예컨대 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알코아릴, 및 알킬닐 기를 포함하고, 각각의 기는 바람직하게는 1개의 탄소 원자를 함유하거나 또는 20개 이하의 탄소 원자를 가진 기를 형성하기 위하여 적절한 최소 수의 탄소 원자를 함유한다.

[0067] 하나 이상의 구현양태에서, 리빙 중합체에 대해 비-반응성인 기 또는 치환기는 히드로카르빌 기 또는 치환된 히드로카르빌 기, 예컨대 이에 한정되지 않지만 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알코아릴, 및 알킬닐 기를 포함할 수도 있고, 각각의 기는 바람직하게는 1개의 탄소 원자를 함유하거나 또는 20개 이하의 탄소 원자를 가진 기를 형성하기 위하여 적절한 최소 수의 탄소 원자를 함유한다.

[0068] 유용한 분지화 제의 예는 사염화주석 및 사염화규소를 포함한다.

[0069] 하나 이상의 구현양태에서, 디-리빙 중합체는 2개의 탄소 음이온을 포함하는 반응성 중합체를 포함한다. 디-리

빙 중합체는 음이온성 중합 기술에 의해 제조될 수도 있다. 이러한 기술은 중합체의 2개의 뚜렷한 말단에 반응성 탄소 음이온을 가진 중합체 구조를 증식하기 위하여 이작용성 음이온 개시제 및 특정한 불포화 단량체의 사용을 사용할 수도 있다. 음이온성 중합에서 다작용성 개시제의 사용은 미국 특허 3,652,516 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 기재되어 있다. 일례의 디-리튬 개시제는 1,3-디이소프로페닐벤젠을 sec-부틸 리튬과 반응시킴으로써 제조되는 것을 포함한다. 다른 구현양태에서, 디-리빙 중합체는 라디칼-음이온 개시제를 사용함으로써 제조될 수도 있다. 이러한 개시제의 사용은 미국 특허 5,552,483 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 기재되어 있다. 하나의 구현양태에서, 라디칼 음이온성 중합 기술은 스티릴 라디칼-음이온을 형성하기 위하여 전자를 스티렌과 같은 단량체로 전달하는 것으로 여겨지는 나프탈렌 음이온-라디칼을 사용한다. 나프탈렌 음이온-라디칼은 알칼리 금속, 예컨대 소듐을 나프탈렌과 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 스티릴 라디칼-음이온은 이량체화되어 이탄소음이온을 형성한다. 추가의 단량체의 첨가는 이탄소음이온을 디-리빙 중합체로 전환시키는 것으로 여겨진다. 모노-리빙 중합체에서와 마찬가지로, 중합체 구조는 중합체의 형성 또는 증식 전체에 걸쳐서 음이온성 또는 리빙인 것으로 일컬어질 수 있다. 추가의 단량체가 연속하여 반응에 첨가될 때, 단량체가 리빙 말단에 첨가될 수 있고 이에 의해 중합도를 증가시킨다.

[0070] 디-리빙 중합체를 제조하는데 사용된 개시제의 양은 원하는 중합체 특징을 기초로 하여 변한다. 하나의 구현양태에서, 단량체 100 g 당 약 0.2 내지 약 200, 다른 구현양태에서 약 0.66 내지 약 20 밀리몰의 리튬이 사용된다.

[0071] 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 제와 반응되는 모노-리빙 중합체의 양은 모노-리빙 중합체의 몰 (예를 들어, 리빙 중합체와 결합된 리튬의 당량) 및 분지화 제 위의 반응 부위의 당량 (예를 들어, 사업화주석 위의 염소의 당량)으로 환산하여 표현될 수 있다. 예를 들어, 하나의 구현양태에서, 분지화 제 위의 반응 부위의 수가 변수 n으로 정의될 수 있는 경우에, 분지화 제와 반응된 모노-리빙 중합체의 몰 수는 n 빼기 0.5 내지 약 n 빼기 1.5 일 수도 있고, 다른 구현양태에서 약 n 빼기 0.7 내지 약 n 빼기 1.4, 다른 구현양태에서 약 n 빼기 1.1 내지 약 n 빼기 1.3일 수도 있다.

[0072] 하나 이상의 구현양태에서, 디-리빙 중합체와 반응되는 분지화-종결 제의 양은 분지화 종결 제의 몰 수 대 디-리빙 중합체의 몰 수로 환산하여 표현될 수 있다. 예를 들어, 하나의 구현양태에서, 약 1.5 내지 약 2.5 몰의 분지화 종결 제를 1몰의 디-리빙 중합체와 반응시킬 수도 있고, 다른 구현양태에서 약 1.5 내지 약 10몰의 분지화 종결 제를 1몰의 디-리빙 중합체와 반응시킬 수도 있고, 다른 구현양태에서 약 1.6 내지 약 2.5몰의 분지화 종결 제를 1몰의 디-리빙 중합체와 반응시킬 수도 있다.

[0073] 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체와 분지화 제 간의 반응이 표준 조건에서 용액 중에서 발생할 수도 있다. 상기 또는 기타 구현양태에서, 용액은 불활성 대기 하에 있을 수도 있다.

[0074] 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 종결 제가 형성될 수 있는 용액은 용매를 포함할 수도 있다. 유용한 용매는 모노-리빙 중합체, 분지화 제 및/또는 분지화 종결 제가 적어도 부분적으로 용해될 수도 있는 용매를 포함할 수도 있다. 일례의 용매는 극성 용매, 예컨대 테트라히드로푸란 또는 비-극성 탄화수소 용매, 예컨대 고리형 및 비고리형 헥산, 헵탄, 옥탄, 펜탄, 그들의 알킬화 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 사용될 수도 있는 기타 비-극성 탄화수소 용매는 벤젠과 같은 방향족 용매를 포함한다.

[0075] 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체와 분지화 제 간의 반응은 모노-리빙 중합체가 제조되는 것과 동일한 용매 내에서 발생한다. 다시 말해서, 분지화 제를 모노-리빙 중합체가 제조되는 매질에 첨가한다. 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체의 합성에 관해 피크 중합 온도에 이르면 후에 분지화 제를 중합 매질에 첨가할 수도 있다.

[0076] 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체와 분지화 제 간의 반응은 약 -70 °C 내지 약 100 °C의 온도, 다른 구현양태에서 약 0 °C 내지 약 50 °C의 온도에서 일어날 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 반응 매질을 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 대기 하에서 유지시킬 수도 있다.

[0077] 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체와 분지화 제를 조합하기 위해 사용되는 것과 유사한 조건 하에서 분지화 종결제 및 디-리빙 중합체를 조합할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 종결 제가 디-리빙 중합체를 함유하는 용액에 첨가된다. 분지화 종결제가 첨가되는 용액은 디-리빙 중합체가 합성되는 용액일 수도 있다.

[0078] **작용기화-분지화 중합체의 제조**

[0079] 하나 이상의 구현양태에서, 상기 기재된 것과 같은 분지화 제를 리빙 중합체의 혼합물과 반응시킴으로써 작용기

화-분지화 중합체를 제조할 수 있으며, 여기에서 혼합물은 다수의 리빙 중합체 및 다수의 비-작용성 리빙 중합체 (즉, 작용기를 갖지 않은 리빙 중합체)를 포함한다. 작용기를 포함하는 다수의 리빙 중합체란 첫 번째 다수의 중합체라 일컬어질 수도 있고, 작용기를 갖지 않은 다수의 리빙 중합체란 두 번째 다수의 리빙 중합체라 일컬어질 수도 있다.

[0080] 하나 이상의 구현양태에서, 첫 번째 다수의 리빙 중합체는 중합체의 영킴 분자량의 적어도 2.5배, 다른 구현양태에서 적어도 3배, 다른 구현양태에서 적어도 약 4배, 다른 구현양태에서 적어도 5배, 다른 구현양태에서 적어도 약 6배의 길이를 특징으로 할 수도 있다.

[0081] 상기 또는 기타 구현양태에서, 첫 번째 다수의 리빙 중합체는 작용기를 포함한다. 하나 이상의 구현양태에서, 작용기는 작용기화 개시제의 잔기를 포함할 수도 있다. 그 결과, 하나 이상의 구현양태의 작용기가 리빙 중합체 사슬의 선두에 위치할 수도 있다. 작용기는 고무 또는 고무 충전제와 반응하거나 상호작용할 수도 있거나 또는 충전된 고무 조성물 또는 가황물에 바람직한 영향을 미칠 수도 있는 기 또는 치환기를 포함할 수도 있다. 이러한 기는 작용기화-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 것을 포함한다.

[0082] 하나 이상의 구현양태에서, 두 번째 다수의 리빙 중합체는 리빙 중합체의 영킴 분자량의 적어도 1배, 다른 구현양태에서 적어도 1.5배, 다른 구현양태에서 적어도 2배, 다른 구현양태에서 적어도 3배, 다른 구현양태에서 적어도 4배, 및 다른 구현양태에서 적어도 5배의 길이를 특징으로 할 수도 있다.

[0083] 하나 이상의 구현양태에서, 두 번째 다수의 리빙 중합체는 비-작용성이다. 다시 말해서, 리빙 중합체는 여기에 정의된 것과 같은 작용기를 갖지 않는다.

[0084] 하나 이상의 구현양태에서, 음이온성으로 중합가능한 단량체의 중합을 작용기화 개시제로 먼저 개시함으로써 리빙 중합체의 혼합물을 제조할 수 있다. 작용기화 리빙 중합체가 바람직한 길이 (예를 들어, 영킴 분자량의 적어도 4배의 길이)를 특징으로 하는 정도까지 중합을 진행할 수도 있고, 이에 의해 바람직한 중합도를 가진 작용기화 중합체를 포함하는 리빙 중합체 시멘트 (즉, 중합체 용액)이 얻어진다. 일단 바람직한 중합도가 달성되면, 비-작용성 음이온성 중합 개시제를 중합체 시멘트에 첨가할 수 있고, 이에 의해 비-작용성 중합체 사슬을 개시한다. 하나 이상의 구현양태에서, 추가의 음이온성으로 중합가능한 단량체를 중합체 시멘트에 첨가할 수 있다.

[0085] 하나 이상의 구현양태에서, 작용기화 음이온성 중합 개시제는 아레닐리튬 개시제, 아레닐소듐 개시제, N-리튬 디히드로-탄소 아미드, 아미노알킬리튬, 알킬 주석 리튬, 고리형 아민 및 황-함유 헤테로고리를 포함한다. 작용기화 개시제의 예는 N-리티오헥사메틸렌이미드, N-리티오피롤리디드 및 N-리티오도데카메틸렌이미드 뿐만 아니라 유기리튬 화합물, 예컨대 치환된 알디민 및 치환된 케티민의 트리알킬 리튬 부가물, 2-리티오-2-메틸-1,3-디티안 및 치환된 2급 아민의 N-리티오 염을 포함한다. 일례의 개시제는 하기 미국 특허 5,332,810, 5,329,005, 5,578,542, 5,393,721, 5,698,646, 5,491,230, 5,521,309, 5,496,940, 5,574,109, 5,786,441, 미국 임시출원 60/683,152호 및 국제 공개 WO 2004/020475 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 기재되어 있다.

[0086] **무작위 별형 분지화 중합체의 제조**

[0087] 하나 이상의 구현양태에서, 자유-라디칼 공급원을 분지화 중합체를 포함한 조성물에 제공함으로써 무작위 별형-분지화 중합체를 제조할 수도 있다.

[0088] 하나 이상의 구현양태에서, 별형 중합체라 일컬어질 수도 있는 분지화 중합체는 적어도 하나의 분지 점 및 적어도 하나의 분지 점으로부터 뻗은 적어도 3개의 분지를 포함한다.

[0089] 분지 점은 다가 원자 (예, 탄소, 규소, 인) 또는 다가 화학 잔기, 예컨대 탄화수소 기를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 분지 점은 짧은 탄화수소 사슬, 예컨대 약 1 내지 약 50개, 다른 구현양태에서 약 2 내지 약 20개, 다른 구현양태에서 약 3 내지 약 6개 탄소 원자를 가진 탄소 사슬을 포함할 수도 있다.

[0090] 하나 이상의 구현양태에서, 별형 중합체의 분지는 분지의 영킴 분자량의 적어도 약 1배, 다른 구현양태에서 적어도 약 1.5배, 다른 구현양태에서 적어도 2배, 다른 구현양태에서 적어도 약 3배, 다른 구현양태에서 적어도 약 4배, 또 다른 구현양태에서 적어도 약 5배의 길이를 특징으로 할 수도 있다.

[0091] 하나 이상의 구현양태에서, 별형 중합체의 분지는 고무 중합체로서 특징화될 수도 있다. 고무 중합체는 0 °C 미만, 다른 구현양태에서 -20 °C 미만, 다른 구현양태에서 -30 °C 미만의 유리 전이 온도(Tg)를 특징으로 하는 중합체를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 고무 중합체 사슬은 단일 유리 전이 온도를 나타낸다.

- [0092] 하나 이상의 구현양태에서, 별형 중합체의 분지는 디엔으로부터 유래된 하나 이상의 mer 단위를 포함하는 중합체 및 공중합체를 포함할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 별형 중합체의 분지는 음이온성 중합에 의해 제조된다. 이러한 중합체의 예는 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-부타디엔-코-이소프렌), 폴리(이소프렌-코-스티렌) 및 폴리(부타디엔-코-이소프렌)을 포함한다.
- [0093] 본 발명의 실행은 특정한 자유 라디칼 공급원의 선택에 의해 반드시 제한되는 것은 아니다. 하나 이상의 구현양태에서, 자유 라디칼 공급원은 전자 비임을 포함할 수도 있다. 다른 구현양태에서, 자유 라디칼 공급원은 자유 라디칼을 제공하기 위해 활성화될 수 있는 화학 화합물을 포함할 수도 있다. 자유 라디칼 개시제로서 일컬어질 수도 있는 화합물은 퍼옥시드 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 개시제를 포함할 수도 있고, 이것은 비닐 방향족 단량체의 중합을 촉진하는 것으로 생각된다. 일례의 개시제는, 이에 한정되지 않지만 3급 부틸 퍼옥시아세테이트, 디벤조일 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, t-부틸히드로퍼옥시드, 디3급-부틸퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 1,1-비스(3급-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-시클로헥산, 벤조일퍼옥시드, 숙시노일퍼옥시드 및 t-부틸퍼옥시퍼발레이트 및 아조 화합물, 예컨대 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 아조비스메틸 이소락테이트 및 아조비스시아노발레레이트를 포함한다. 전형적인 양이 당 기술분야에 공지되어 있으며, 본 발명의 방법에서 사용될 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 첨가된 양은 중합체를 겔화시키는 양 미만이다. 하나 이상의 구현양태에서, 양은 적어도 10중량%의 중합체 내지 약 90 중량% 이하의 중합체를 결합시키기에 충분하다. 하나 이상의 구현양태에서, 첨가된 양은 약 20 중량% 내지 약 30 중량%의 중합체를 결합시키기에 충분하다.
- [0094] 하나 이상의 구현양태에서, 별형 중합체 및 자유 라디칼 공급원이 용매에 도입된다. 예를 들어, 별형 중합체를 용매에 용해시키거나 현탁시켜 중합체 용액 또는 시멘트를 형성할 수도 있고, 자유 라디칼 공급원을 중합체 용액에 도입할 수도 있다. 유용한 용매는 극성 및 비-극성 유기 용매, 예컨대 탄화수소 용매를 포함한다.
- [0095] 혼합 또는 배합에 의하여 별형 중합체 및 자유 라디칼 공급원을 접촉시킬 수 있다. 이것은 연속 교반 탱크 반응기와 같은 통상적인 장치 및/또는 통상적인 기술을 사용함으로써 일어날 수도 있다.
- [0096] **수지상그래프트 분지와 중합체의 제조**
- [0097] 하나 이상의 구현양태에서, 리빙 중합체를 그래프트화 제 및 사슬 전달제와 반응시킴으로써 다-분지화 수지상 그래프트 중합체를 제조할 수도 있다.
- [0098] 다-분지화 중합체에 대해 상기 기재된 음이온성 중합 기술에 의하여 리빙 중합체를 제조할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 리빙 중합체는 리빙 중합체의 영킴 분자량의 적어도 2배의 길이를 특징으로 할 수도 있다.
- [0099] 하나 이상의 구현양태에서, 리빙 중합체를 연속적으로 또는 동시에 그래프트화제 및 사슬 전달제와 조합한다. 특정한 구현양태에서, 그래프트화 제를 점점 증가시키면서 첨가한다. 상기 또는 기타 구현양태에서, 사슬 전달제를 점점 증가시키면서 첨가한다. 하나 이상의 구현양태에서, 추가의 단량체를 중합 매질에 임의로 첨가할 수도 있다.
- [0100] 하나 이상의 구현양태에서, 그래프트화 제는 다작용성 단량체를 포함한다. 하나 이상의 구현양태에서, 다작용성 단량체는 리빙 중합체 사슬과 반응할 수 있는 2 이상의 작용 기를 포함한다. 하나의 구현양태에서, 다작용성 단량체가 이중 결합을 가진 리빙 중합체 사슬 위의 부위에서 부가 반응을 통해 리빙 중합체 사슬과 반응할 수도 있다. 다른 구현양태에서, 다작용성 단량체는 치환 반응을 통해 리빙 중합체와 반응할 수도 있다. 다작용성 단량체의 예는 클로로메틸스티렌, 디비닐벤젠, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 아릴메타크릴레이트 및 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트를 포함한다.
- [0101] 사슬 전달제의 예는 메르캅탄, 예컨대 2,4,4-트리메틸펜탄-2-티올, 2,2,4,6,6-펜타메틸헥탄-4-티올, 2,2,4,6,6,8,8-헵타메틸노난-4-티올, t-도데실 메르캅탄 및 t-테트라데실 메르캅탄, 크산토젠 디설파이드, 예컨대 디메틸크산토젠 디설파이드, 디에틸크산토젠 디설파이드 및 디이소프로필크산토젠 디설파이드, 티우람 디설파이드, 예컨대 테트라메틸티우람 디설파이드, 테트라에틸티우람 디설파이드 및 테트라부틸티우람 디설파이드, 할로젠화 탄화수소, 예컨대 사염화탄소 및 에틸렌 브로마이드, 탄화수소, 예컨대 펜타페닐에탄; 및 테르피렌, α-테르피렌, γ-테르피렌, 디펜텐, α-메틸스티렌 이량체 및 2,5-디히드로푸란을 포함한다. 하나 이상의 구현양태에서, 2급 아민과 같이 아민이 사용된다. 이러한 사슬 전달제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수도 있다.

- [0102] 하나 이상의 구현양태에서, 그래프트화 제의 양은 리빙 중합체의 양에 대해 표현될 수 있다. 하나의 구현양태에서, 그래프트화 제 대 리빙 중합체의 비율은 0.1 대 1 내지 약 2 대 1이다.
- [0103] 하나 이상의 구현양태에서, 사슬 전달제의 양은 그래프트화 제의 양에 대해 표현될 수도 있다. 하나의 구현양태에서, 사슬 전달제 대 그래프트화 제의 비율은 약 0.25 대 1 내지 약 2 대 1이다.
- [0104] 하나 이상의 구현양태에서, 리빙 중합체와 그래프트화 제 간의 반응이 표준 조건에서 용액 중에서 일어날 수도 있다. 상기 또는 기타 구현양태에서, 용액은 불활성 대기 하에서 존재할 수도 있다.
- [0105] 하나 이상의 구현양태에서, 수지상그래프트 중합체가 형성될 수 있는 용액은 용매를 포함할 수도 있다. 유용한 용매는 리빙 중합체, 그래프트화 제 및/또는 사슬 전달제가 적어도 부분적으로 가용성일 수 있는 용매를 포함할 수도 있다. 일례의 용매는 극성 용매, 예컨대 테트라히드로푸란 또는 비-극성 탄화수소 용매, 예컨대 고리형 및 비고리형 헥산, 헵탄, 옥탄, 펜탄, 그들의 알킬화 유도체 및 이들의 혼합물을 포함한다. 사용될 수도 있는 기타 비-극성 탄화수소 용매는 벤젠과 같은 방향족 용매를 포함한다.
- [0106] 하나 이상의 구현양태에서, 리빙 중합체, 사슬 전달제 및 그래프트화 제 간의 반응이 리빙 중합체가 제조되는 동일한 용액 내에서 발생한다. 다시 말해서, 리빙 중합체가 제조되는 매질에 그래프트화 제 및 사슬 전달제를 첨가한다. 사슬 전달제 및 그래프트화 제를 동시에 또는 연속적으로 첨가할 수도 있다. 사슬 전달제 및 그래프트화 제의 한쪽 또는 양쪽 모두를 점점 증가시키면서 첨가할 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 모노-리빙 중합체의 합성에 대해 피크 중합 온도가 달성된 후에, 그래프트화 제 및/또는 사슬 전달제를 중합 매질에 첨가할 수도 있다.
- [0107] 하나 이상의 구현양태에서, 리빙 중합체, 사슬 전달제 및 그래프트화 제 간의 반응이 약 -70 °C 내지 약 100 °C, 다른 구현양태에서 약 0 °C 내지 약 50 °C의 온도에서 일어날 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 반응 매질을 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 대기 하에서 유지할 수도 있다.
- [0108] **고-시스-폴리디엔의 결합에 의한 분지화 중합체**
- [0109] 또 다른 구현양태에서, 특정한 분지화 중합체를 합성하고, 추가의 결합 또는 분지화를 유도하기 위해 이러한 분지화 중합체를 자유 라디칼 공급원으로 처리함으로써, 유용한 분지화 중합체를 제조할 수 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 란타나이드-기재 촉매 계를 사용함으로써 이러한 특정한 분지화 중합체를 제조하고, 중합체에 도입된 퍼옥시드를 통하여 중합체를 자유 라디칼 공급원으로 처리한다. 특정한 구현양태에서, 중합체를 용액 중에서 퍼옥시드로 처리한다.
- [0110] 퍼옥시드로 처리되어지는 중합체를 제조하기 위해 사용되는 란타나이드-기재 촉매 계는 미국 특허 6,699,813호 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 바와 같이 니켈 조-촉매를 포함한다.
- [0111] 하나의 구현양태에서, (a) 란타나이드 화합물, (b) 알킬화 제, (c) 니켈-함유 화합물, 및 (d) 할로젠-함유 화합물을 조합함으로써 촉매 조성물을 형성한다. 란타나이드 화합물, 알킬화 제 또는 니켈-함유 화합물이 불안정한 할로젠 원자를 함유하는 경우에, 불안정한 할로젠 원자를 함유하는 추가의 화합물에 대한 요구는 선택사항이다. 따라서, 단 란타나이드 화합물, 알킬화 제 또는 니켈-함유 화합물의 적어도 하나가 불안정한 할로젠 원자를 포함한다는 전제 조건 하에서, (a) 란타나이드 화합물, (b) 알킬화 제 및 (c) 니켈-함유 화합물을 조합함으로써 촉매 계가 형성될 수도 있다. 촉매 성분 (a), (b), (c) 및 (d)에 추가로, 원한다면, 다른 유기금속 화합물 또는 루이스 염기가 첨가될 수도 있다.
- [0112] 통상적인 절차를 사용함으로써 고-시스-폴리디엔을 제조하기 위하여 촉매 계를 공액 디엔 단량체와 조합할 수도 있다. 공액 디엔 단량체의 예는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 및 2,4-헥사디엔을 포함한다. 또한, 2 이상의 공액 디엔의 혼합물을 공중합에서 사용할 수도 있다.
- [0113] 다양한 란타나이드 화합물 또는 이들의 혼합물이 촉매 조성물의 성분 (a)로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 화합물은 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소 또는 지환족 탄화수소와 같은 탄화수소 용매 중에 가용성이다. 그러나, 촉매적 활성 종을 형성하기 위해 탄화수소-불용성 란타나이드 화합물이 중합 매질에 현탁될 수 있고 또한 유용하다.
- [0114] 란타나이드 화합물은 란탄, 네오디뮴, 세륨, 프라세오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬 및 디디뮴의 적어도 하나의 원자를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 화합물은 네오디뮴, 란탄, 사마륨 또는 디디뮴을 포함한다. 디디뮴은 모나자이트 모래로부터 수득된 희

토류 원소의 상업적 혼합물이다.

- [0115] 란타나이드 화합물에서 란타나이드 원자는 이에 한정되지 않지만 0, +2, +3 및 +4 산화 상태를 포함한 다양한 산화 상태로 존재할 수 있다. 란타나이드 원자가 +3 산화 상태로 존재하는 3가 란타나이드 화합물이 바람직하다. 적절한 란타나이드 화합물은 이에 한정되지 않지만 란타나이드 카르복실레이트, 란타나이드 유기포스페이트, 란타나이드 유기포스포네이트, 란타나이드 유기포스피네이트, 란타나이드 카르바메이트, 란타나이드 디티오 카르바메이트, 란타나이드 크산테이트, 란타나이드 β-디케토네이트, 란타나이드 알콕시드 또는 아릴옥시드, 란타나이드 할라이드, 란타나이드 슈도-할라이드, 란타나이드 옥시할라이드 및 유기란타나이드 화합물을 포함한다.
- [0116] 네오디뮴 화합물이 가장 유리하게 사용되기 때문에, 당업자라면 다른 란타나이드 금속을 기재로 하는 유사한 화합물을 선택할 수도 있긴 하지만, 네오디뮴 화합물에 추가의 언급이 집중될 것이다.
- [0117] 적절한 네오디뮴 카르복실레이트는 네오디뮴 포르메이트, 네오디뮴 아세테이트, 네오디뮴 아세테이트, 네오디뮴 아크릴레이트, 네오디뮴 메타크릴레이트, 네오디뮴 발레레이트, 네오디뮴 글루코네이트, 네오디뮴 시트레이트, 네오디뮴 푸마레이트, 네오디뮴 락테이트, 네오디뮴 말레에이트, 네오디뮴 옥살레이트, 네오디뮴 2-에틸헥사노에이트, 네오디뮴 네오테카노에이트, 네오디뮴 나프테네이트, 네오디뮴 스테아레이트, 네오디뮴 올레에이트, 네오디뮴 벤조에이트, 및 네오디뮴 피콜리네이트를 포함한다.
- [0118] 적절한 네오디뮴 유기포스페이트는 네오디뮴 디부틸 포스페이트, 네오디뮴 디펜틸 포스페이트, 네오디뮴 디헥실 포스페이트, 네오디뮴 디헵틸 포스페이트, 네오디뮴 디옥틸 포스페이트, 네오디뮴 비스(1-메틸헵틸) 포스페이트, 네오디뮴 비스(2-에틸헥실)포스페이트, 네오디뮴 디데실 포스페이트, 네오디뮴 디도데실 포스페이트, 네오디뮴 디옥타데실 포스페이트, 네오디뮴 디올레일 포스페이트, 네오디뮴 디페닐 포스페이트, 네오디뮴 비스(p-노닐페닐) 포스페이트, 네오디뮴 부틸 (2-에틸헥실) 포스페이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸) (2-에틸헥실)포스페이트, 및 네오디뮴 (2-에틸헥실) (p-노닐페닐) 포스페이트를 포함한다.
- [0119] 적절한 네오디뮴 유기포스포네이트는 네오디뮴 부틸 포스포네이트, 네오디뮴 펜틸 포스포네이트, 네오디뮴 헥실 포스포네이트, 네오디뮴 헵틸 포스포네이트, 네오디뮴 옥틸 포스포네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸) 포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) 포스포네이트, 네오디뮴 데실 포스포네이트, 네오디뮴 도데실 포스포네이트, 네오디뮴 옥타데실 포스포네이트, 네오디뮴 올레일 포스포네이트, 네오디뮴 페닐 포스포네이트, 네오디뮴 (p-노닐페닐) 포스포네이트, 네오디뮴 부틸 부틸포스포네이트, 네오디뮴 펜틸 펜틸포스포네이트, 네오디뮴 헥실 헥실포스포네이트, 네오디뮴 헵틸 헵틸포스포네이트, 네오디뮴 옥틸 옥틸포스포네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸) (1-메틸헵틸)포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) (2-에틸헥실) 포스포네이트, 네오디뮴 데실 데실포스포네이트, 네오디뮴 도데실 도데실포스포네이트, 네오디뮴 옥타데실 옥타데실포스포네이트, 네오디뮴 올레일 올레일포스포네이트, 네오디뮴 페닐 페닐포스포네이트, 네오디뮴 (p-노닐페닐) (p-노닐페닐)포스포네이트, 네오디뮴 부틸(2-에틸헥실) 포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) 부틸포스포네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸) (2-에틸헥실) 포스포네이트 및 네오디뮴 (p-노닐페닐)(2-에틸헥실)포스포네이트를 포함한다.
- [0120] 적절한 네오디뮴 유기포스피네이트는 네오디뮴 부틸포스피네이트, 네오디뮴 펜틸포스피네이트, 네오디뮴 헥실포스피네이트, 네오디뮴 헵틸포스피네이트, 네오디뮴 옥틸포스피네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸)포스피네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실)포스피네이트, 네오디뮴 데실포스피네이트, 네오디뮴 도데실포스피네이트, 네오디뮴 옥타데실포스피네이트, 네오디뮴 올레일포스피네이트, 네오디뮴 페닐포스피네이트, 네오디뮴 (p-노닐페닐)포스피네이트, 네오디뮴 디부틸포스피네이트, 네오디뮴 디펜틸포스피네이트, 네오디뮴 디헥실포스피네이트, 네오디뮴 디헵틸포스피네이트, 네오디뮴 디옥틸포스피네이트, 네오디뮴 비스(1-메틸헵틸)포스피네이트, 네오디뮴 비스(2-에틸헥실)포스피네이트, 네오디뮴 디데실포스피네이트, 네오디뮴 디도데실포스피네이트, 네오디뮴 디옥타데실포스피네이트, 네오디뮴 디올레일포스피네이트, 네오디뮴 디페닐포스피네이트, 네오디뮴 비스(p-노닐페닐)포스피네이트, 네오디뮴 부틸(2-에틸헥실)포스피네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸)(2-에틸헥실)포스피네이트, 네오디뮴 부틸(2-에틸헥실)포스피네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸)(2-에틸헥실)포스피네이트 및 네오디뮴 (2-에틸헥실)(p-노닐페닐)포스피네이트를 포함한다.
- [0121] 적절한 네오디뮴 카르바메이트는 네오디뮴 디메틸카르바메이트, 네오디뮴 디에틸카르바메이트, 네오디뮴 디이소프로필카르바메이트, 네오디뮴 디부틸카르바메이트 및 네오디뮴 디벤질카르바메이트를 포함한다.
- [0122] 적절한 네오디뮴 디티오카르바메이트는 네오디뮴 디메틸디티오카르바메이트, 네오디뮴 디에틸디티오카르바메이트, 네오디뮴 디이소프로필디티오카르바메이트, 네오디뮴 디부틸디티오카르바메이트, 및

네오디뮴 디벤질디티오카르바메이트를 포함한다.

- [0123] 적절한 네오디뮴 크산테이트는 네오디뮴 메틸크산테이트, 네오디뮴 에틸크산테이트, 네오디뮴 이소프로필크산테이트, 네오디뮴 부틸크산테이트, 및 네오디뮴 벤질크산테이트를 포함한다.
- [0124] 적절한 네오디뮴 β-디케토네이트는 네오디뮴 아세틸아세토네이트, 네오디뮴 트리플루오로아세틸아세토네이트, 네오디뮴 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 네오디뮴 벤조일아세토네이트 및 네오디뮴 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트를 포함한다.
- [0125] 적절한 네오디뮴 알콕시드 또는 아릴옥시드는 네오디뮴 메톡시드, 네오디뮴 에톡시드, 네오디뮴 이소프로폭시드, 네오디뮴 2-에틸헥소시드, 네오디뮴 페녹시드, 네오디뮴 노닐페녹시드 및 네오디뮴 나프톡시드를 포함한다.
- [0126] 적절한 네오디뮴 할라이드는 네오디뮴 플루오라이드, 네오디뮴 클로라이드, 네오디뮴 브로마이드 및 네오디뮴 요오다이드를 포함한다. 적절한 네오디뮴 슈도-할라이드는 네오디뮴 시아니드, 네오디뮴 시아네이트, 네오디뮴 티오시아네이트, 네오디뮴 아지드 및 네오디뮴 페로시아니드를 포함한다. 적절한 네오디뮴 옥시할라이드는 네오디뮴 옥시플루오라이드, 네오디뮴 옥시클로라이드 및 네오디뮴 옥시브로마이드를 포함한다. 네오디뮴 할라이드, 네오디뮴 옥시할라이드, 또는 불안정한 할로젠 원자를 함유하는 기타 네오디뮴 화합물이 사용된다면, 네오디뮴-함유 화합물이 란타나이드 화합물로서 뿐만 아니라 할로젠-함유 화합물로서 작용할 수 있다. 루이스 염기, 예컨대 테트라히드로푸란(THF)이 불활성 유기 용매 중에 이 부류의 네오디뮴 화합물을 용해시키기 위한 보조제로서 사용될 수도 있다.
- [0127] 용어 유기란타나이드 화합물은 적어도 하나의 란타나이드-탄소 결합을 함유하는 란타나이드 화합물을 가리킨다. 이러한 화합물은, 배타적이진 않지만, 주로 시클로펜타디에닐(Cp), 치환된 시클로펜타디에닐, 알릴 및 치환된 알릴 리간드를 함유하는 것이다. 적절한 유기란타나이드 화합물은 Cp<sub>3</sub>Ln, Cp<sub>2</sub>LnR, Cp<sub>2</sub>LnCl, CpLnCl<sub>2</sub>, CpLn(시클로옥타테트라엔), (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>LnR, LnR<sub>3</sub>, Ln(알릴)<sub>3</sub>, 및 Ln(알릴)<sub>2</sub>Cl (여기에서 Ln은 란타나이드 원자를 나타내고, R은 히드로카르빌 기를 나타낸다)를 포함한다.
- [0128] 다양한 알킬화 제 또는 이들의 혼합물이 촉매 조성물의 성분(b)로서 사용될 수 있다. 히드로카르빌화 제라고 일컬어질 수도 있는 알킬화 제는 히드로카르빌 기를 다른 금속으로 전달할 수 있는 유기금속 화합물이다. 전형적으로, 이러한 시약은 전자양성 금속, 예컨대 1, 2 및 3족 금속 (IA, IIA 및 IIIA족 금속)과 같은 유기금속 화합물이다. 바람직한 알킬화 제는 유기알루미늄 및 유기마그네슘 화합물을 포함한다. 알킬화 제가 불안정한 할로젠 원자를 포함하는 경우, 알킬화 제는 할로젠-함유 화합물로서 작용할 수도 있다.
- [0129] 용어 "유기알루미늄 화합물"이란 적어도 하나의 알루미늄-탄소 결합을 함유하는 알루미늄 화합물을 가리킨다. 탄화수소 용매에 가용성인 유기알루미늄 화합물이 바람직하다. 알킬화 제가 불안정한 할로젠 원자를 포함한 유기알루미늄 화합물인 경우에, 유기알루미늄 화합물이 알킬화제 및 할로젠-함유 화합물 양쪽 모두로서 작용할 수 있다.
- [0130] 사용될 수 있는 유기알루미늄 화합물의 바람직한 부류는 화학식 AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> (각각의 R은 동일하거나 상이할 수 있고, 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 부착된 1가 유기기이고, 각각의 X는 동일하거나 상이할 수도 있고 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실레이트 기, 알콕시드 기 또는 아릴옥시드 기이고, n은 1 내지 3의 정수이다)로 표시된다. 바람직하게는, 각각의 R은 이에 한정되지 않지만 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 알릴 및 알킬닐 기와 같은 히드로카르빌 기이고, 각각의 기는 바람직하게는 1개의 탄소 원자를 함유하거나 또는 약 20개 이하의 탄소 원자의 기를 형성하기 위해 적절한 최소 수의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 히드로카르빌 기는 이에 한정되지 않지만 질소, 산소, 붕소, 규소, 황 및 인 원자와 같은 헤테로원자를 함유할 수도 있다.
- [0131] 적절한 유기알루미늄 화합물은 이에 한정되지 않지만 트리히드로카르빌알루미늄, 디히드로카르빌알루미늄 수소화물, 히드로카르빌알루미늄 이수소화물, 디히드로카르빌알루미늄 카르복실레이트, 히드로카르빌알루미늄 비스(카르복실레이트), 디히드로카르빌알루미늄 알콕시드, 히드로카르빌알루미늄 디알콕시드, 디히드로카르빌알루미늄 할라이드, 히드로카르빌알루미늄 디할라이드, 디히드로카르빌알루미늄 아릴옥시드 및 히드로카르빌알루미늄 디아릴옥시드 화합물을 포함한다. 트리히드로카르빌알루미늄, 디히드로카르빌알루미늄 수소화물 및 히드로카르빌알루미늄 이수소화물 화합물이 바람직하다.
- [0132] 적절한 트리히드로카르빌알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아이소부틸알루미늄, 트리-



n-프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리-n-펜틸알루미늄, 트리네오펜틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리스(2-에틸헥실)알루미늄, 트리스클로헥실알루미늄, 트리스(1-메틸시클로펜틸)알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 트리스(2,6-디메틸페닐)알루미늄, 트리벤질알루미늄, 디에틸페닐알루미늄, 디에틸-p-톨릴알루미늄, 디에틸벤질알루미늄, 에틸디페닐알루미늄, 에틸디-p-톨릴알루미늄 및 에틸디벤질알루미늄을 포함한다.

[0133] 적절한 디히드로카르빌알루미늄 수소화물 화합물은 디에틸알루미늄 수소화물, 디-n-프로필알루미늄 수소화물, 디이소프로필알루미늄 수소화물, 디-n-부틸알루미늄 수소화물, 디이소부틸알루미늄 수소화물, 디-n-옥틸알루미늄 수소화물, 디페닐알루미늄 수소화물, 디-p-톨릴알루미늄 수소화물, 디벤질알루미늄 수소화물, 페닐에틸알루미늄 수소화물, 페닐-n-프로필알루미늄 수소화물, 페닐이소프로필알루미늄 수소화물, 페닐-n-부틸알루미늄 수소화물, 페닐이소부틸알루미늄 수소화물, 페닐-n-옥틸알루미늄 수소화물, p-톨릴에틸알루미늄 수소화물, p-톨릴-n-프로필알루미늄 수소화물, p-톨릴이소프로필알루미늄 수소화물, p-톨릴-n-부틸알루미늄 수소화물, p-톨릴이소부틸알루미늄 수소화물, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 수소화물, 벤질에틸알루미늄 수소화물, 벤질-n-프로필알루미늄 수소화물, 벤질이소프로필알루미늄 수소화물, 벤질-n-부틸알루미늄 수소화물, 벤질이소부틸알루미늄 수소화물 및 벤질-n-옥틸알루미늄 수소화물을 포함한다.

[0134] 적절한 히드로카르빌알루미늄 이수소화물은 에틸알루미늄 이수소화물, n-프로필알루미늄 이수소화물, 이소프로필알루미늄 이수소화물, n-부틸알루미늄 이수소화물, 이소부틸알루미늄 이수소화물, 및 n-옥틸알루미늄 이수소화물을 포함한다.

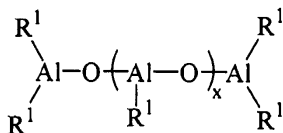
[0135] 적절한 디히드로카르빌알루미늄 클로라이드 화합물은 디에틸알루미늄 클로라이드, 디-n-프로필알루미늄 클로라이드, 디이소프로필알루미늄 클로라이드, 디-n-부틸알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디-n-옥틸알루미늄 클로라이드, 디페닐알루미늄 클로라이드, 디-p-톨릴알루미늄 클로라이드, 디벤질알루미늄 클로라이드, 페닐에틸알루미늄 클로라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 클로라이드, 페닐이소프로필알루미늄 클로라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 클로라이드, 페닐이소부틸알루미늄 클로라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴에틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-프로필알루미늄 클로라이드, p-톨릴이소프로필알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-부틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴이소부틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 클로라이드, 벤질에틸알루미늄 클로라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 클로라이드, 벤질이소프로필알루미늄 클로라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 클로라이드, 벤질이소부틸알루미늄 클로라이드, 및 벤질-n-옥틸알루미늄 클로라이드를 포함한다.

[0136] 적절한 히드로카르빌알루미늄 디클로라이드는 에틸알루미늄 디클로라이드, n-프로필알루미늄 디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디클로라이드, n-부틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드 및 n-옥틸알루미늄 디클로라이드를 포함한다.

[0137] 기타 유기알루미늄 화합물은 디메틸알루미늄 헥사노에이트, 디에틸알루미늄 옥토에이트, 디이소부틸알루미늄 2-에틸헥사노에이트, 디메틸알루미늄 네오데카노에이트, 디에틸알루미늄 스테아레이트, 디이소부틸알루미늄 올레에이트, 메틸알루미늄 비스(헥사노에이트), 에틸알루미늄 비스(옥토에이트), 이소부틸알루미늄 비스(2-에틸헥사노에이트), 메틸알루미늄 비스(네오데카노에이트), 에틸알루미늄 비스(스테아레이트), 이소부틸알루미늄 비스(올레에이트), 디메틸알루미늄 메톡시드, 디에틸알루미늄 메톡시드, 디이소부틸알루미늄 메톡시드, 디메틸알루미늄 에톡시드, 디에틸알루미늄 에톡시드, 디이소부틸알루미늄 에톡시드, 디메틸알루미늄 페녹시드, 디에틸알루미늄 페녹시드, 디이소부틸알루미늄 페녹시드, 메틸알루미늄 디메톡시드, 에틸알루미늄 디메톡시드, 이소부틸알루미늄 디메톡시드, 메틸알루미늄 디에톡시드, 에틸알루미늄 디에톡시드, 이소부틸알루미늄 디에톡시드, 메틸알루미늄 디페녹시드, 에틸알루미늄 디페녹시드, 이소부틸알루미늄 디페녹시드 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0138] 다른 부류의 적절한 유기알루미늄 화합물은 알루미늄옥산이다. 알루미늄옥산은 하기 화학식으로 표시될 수 있는 올리고머 선형 알루미늄옥산:

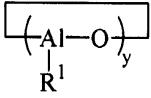
**화학식 1**



[0139]

[0140] 및 하기 화학식으로 표시될 수 있는 올리고머 고리형 알루미늄옥산:

**화학식 2**



[0141]

[0142]

[상기 식에서, x는 1 내지 약 100의 정수, 바람직하게는 약 10 내지 약 50의 정수이고; y는 2 내지 약 100, 바람직하게는 약 3 내지 약 20의 정수이고, 동일하거나 상이할 수도 있는 각각의 R<sup>1</sup>은 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 부착된 1가 유기 기이다]을 포함한다. 바람직하게는 각각의 R<sup>1</sup>은 히드록카르빌 기, 예컨대 이에 한정되지 않지만 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 알릴 및 알키닐 기이고, 각각의 기는 바람직하게는 1개의 탄소 원자를 함유하거나 또는 약 20개 이하의 탄소 원자를 가진 기를 형성하기 위해 적절한 최소 수의 탄소 원자를 함유한다. 히드록카르빌 기는 헤테로원자, 예컨대 이에 한정되지 않지만 질소, 산소, 붕소, 규소, 황 및 인 원자를 함유할 수도 있다. 본 출원에서 사용된 알루미늄옥산의 몰 수는 올리고머 알루미늄옥산 분자의 몰 수보다는 오히려 알루미늄 원자의 몰 수를 가리킨다는 것을 주목해야 한다. 이러한 변환은 알루미늄옥산을 사용한 촉매작용의 기술에서 통상적으로 사용된다.

[0143]

트리히드록카르빌알루미늄 화합물을 물과 반응시킴으로써 알루미늄옥산이 제조될 수 있다. 공지된 방법에 따라서, 예컨대 (1) 트리히드록카르빌알루미늄 화합물을 유기 용매에 용해시킨 다음 물과 접촉시키는 방법, (2) 트리히드록카르빌알루미늄 화합물을 예를 들어 금속 염에 함유된 결정화 수 또는 무기 또는 유기 화합물에 흡수된 물과 반응시키는 방법, 및 (3) 트리히드록카르빌알루미늄 화합물을 중합되어지는 단량체 또는 단량체 용액의 존재 하에서 물과 반응시키는 방법에 따라서 이러한 반응을 실행할 수 있다.

[0144]

적절한 알루미늄옥산 화합물은 메틸알루미늄옥산(MAO), 변형 메틸알루미늄옥산(MMAO), 에틸알루미늄옥산, n-프로필알루미늄옥산, 이소프로필알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산, 이소부틸알루미늄옥산, n-펜틸알루미늄옥산, 네오펜틸알루미늄옥산, n-헥실알루미늄옥산, n-옥틸알루미늄옥산, 2-에틸헥실알루미늄옥산, 시클로헥실알루미늄옥산, 1-메틸시클로펜틸알루미늄옥산, 페닐알루미늄옥산, 2,6-디메틸페닐알루미늄옥산 등 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이소부틸알루미늄옥산은 그의 이용가능성 및 지방족 및 지환족 탄화수소 용매 중에서 그의 가용성의 측면에서 특히 유용하다. 변형된 메틸알루미늄옥산은 당업자에게 공지된 기술을 사용함으로써 메틸알루미늄옥산의 메틸 기의 약 20 내지 80%를 C2-C12 히드록카르빌 기, 바람직하게는 이소부틸 기로 치환함으로써 형성될 수 있다.

[0145]

알루미늄옥산은 단독으로 또는 다른 유기알루미늄 화합물과 조합되어 사용될 수 있다. 하나의 바람직한 구현양태에서, 메틸 알루미늄옥산 및 디이소부틸 알루미늄 옥소화물을 조합하여 사용한다.

[0146]

용어 유기마그네슘 화합물이란 적어도 하나의 마그네슘-탄소 결합을 함유하는 마그네슘 화합물을 가리킨다. 탄화수소 용매에 가용성인 유기마그네슘 화합물이 바람직하다. 사용될 수 있는 바람직한 부류의 유기마그네슘 화합물은 화학식 MgR<sup>2</sup><sub>2</sub>로 표시되고, 각각의 R<sup>2</sup>은 동일하거나 상이할 수도 있고 1가 유기기이며, 단 기는 탄소 원자를 통해 마그네슘 원자에 부착된다. 바람직하게는, 각각의 R<sup>2</sup>은 히드록카르빌 기, 예컨대 이에 한정되지 않지만 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알크아릴 및 알키닐 기이며, 각각의 기는 바람직하게는 1개 탄소 원자를 함유하거나 또는 20개 이하의 탄소 원자를 가진 기를 형성하기 위해 적절한 최소 수의 탄소 원자를 함유한다. 히드록카르빌 기는 헤테로원자, 예컨대 이에 한정되지 않지만 질소, 산소, 규소, 황 및 인 원자를 함유할 수도 있다.

[0147]

사용될 수 있는 적절한 디히드록카르빌마그네슘 화합물의 특정한 예는 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘, 디벤질마그네슘 및 이들의 혼합물을 포함한다. 그의 이용가능성 및 지방족 및 지환족 탄화수소 용매 중에서의 가용성에 기인하여 디부틸마그네슘이 특히 유용하다.

[0148]

성분(b)로서 사용될 수 있는 다른 부류의 유기마그네슘 화합물은 화학식 R<sup>3</sup>MgX (상기 식에서, R<sup>3</sup>은 1가 유기 기이고, 단 기는 탄소 원자를 통해 마그네슘 원자에 부착되며, X는 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실레이트 기, 알콕시드 기 또는 아릴옥시드 기이다)으로 표시된다. 알킬화제가 불안정한 할로젠 원자를 포함한 유기마그네

습 화합물인 경우에, 유기마그네슘 화합물은 알킬화제 그리고 할로젠-함유 화합물 양쪽모두로서 작용할 수 있다. 바람직하게는, R<sup>3</sup>은 히드로카르빌 기, 예컨대 이에 한정되지 않지만 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알크아릴 및 알키닐 기이고, 각각의 기는 바람직하게는 1개 탄소 원자를 함유하거나 또는 20개 이하의 탄소 원자를 가진 기를 형성하기 위해 적절한 최소 수의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 히드로카르빌 기는 헤테로원자, 예컨대 이에 한정되지 않지만 질소, 산소, 붕소, 규소, 황 및 인 원자를 함유할 수도 있다. 바람직하게는, X는 카르복실레이트 기, 알콕시드 기, 또는 아릴옥시드 기이고, 각각의 기는 바람직하게는 1 내지 20개 탄소 원자를 함유한다.

[0149] 화학식 R<sup>3</sup>MgX로 표시되는 일부 적절한 유형의 유기마그네슘 화합물은 이에 한정되지 않지만 히드로카르빌마그네슘 수소화물, 히드로카르빌마그네슘 할라이드, 히드로카르빌마그네슘 카르복실레이트, 히드로카르빌마그네슘 알콕시드, 히드로카르빌마그네슘 아릴옥시드 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0150] 화학식 R<sup>3</sup>MgX로 표시되는 적절한 유기마그네슘 화합물의 특정한 예는 메틸마그네슘 수소화물, 에틸마그네슘 수소화물, 부틸마그네슘 수소화물, 헥실마그네슘 수소화물, 페닐마그네슘 수소화물, 벤질마그네슘 수소화물, 메틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 부틸마그네슘 클로라이드, 헥실마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 부틸마그네슘 브로마이드, 헥실마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 헥사노에이트, 에틸마그네슘 헥사노에이트, 부틸마그네슘 헥사노에이트, 헥실마그네슘 헥사노에이트, 페닐마그네슘 헥사노에이트, 벤질마그네슘 헥사노에이트, 메틸마그네슘 에톡시드, 에틸마그네슘 에톡시드, 부틸마그네슘 에톡시드, 헥실마그네슘 에톡시드, 페닐마그네슘 에톡시드, 벤질마그네슘 에톡시드, 메틸마그네슘 페녹시드, 에틸마그네슘 페녹시드, 부틸마그네슘 페녹시드, 헥실마그네슘 페녹시드, 페닐마그네슘 페녹시드, 벤질마그네슘 페녹시드, 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0151] 다양한 니켈-함유 화합물 또는 이들의 혼합물은 촉매 조성물의 성분 (c)로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 이러한 니켈-함유 화합물은 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소 또는 지환족 탄화수소와 같은 탄화수소 용매에 가용성이다. 그러나, 촉매적 활성 중을 형성하기 위해 탄화수소-불용성 니켈-함유 화합물이 중합 매질에서 현탁될 수 있으며 또한 유용하다.

[0152] 니켈-함유 화합물에서의 니켈 원자는 이에 한정되지 않지만 0, +2, +3 및 +4 산화 상태를 포함하여 다양한 산화 상태로 존재할 수 있다. 니켈 원자가 +2 산화 상태로 존재하는 2가 니켈 화합물이 바람직하다. 적절한 니켈-함유 화합물은 이에 한정되지 않지만 니켈 카르복실레이트, 니켈 유기포스페이트, 니켈 유기포스포네이트, 니켈 유기포스피네이트, 니켈 카르바메이트, 니켈 디티오카르바메이트, 니켈 크산테이트, 니켈 β-디케토네이트, 니켈 알콕시드 또는 아릴옥시드, 니켈 할라이드, 니켈 슈도-할라이드, 니켈 옥시할라이드 및 유기니켈 화합물을 포함한다.

[0153] 적절한 니켈 카르복실레이트는 니켈 옥토에이트, 니켈 포르메이트, 니켈 아세테이트, 니켈 아세테이트, 니켈 아크릴레이트, 니켈 메타크릴레이트, 니켈 발레레이트, 니켈 글루코네이트, 니켈 시트레이트, 니켈 푸마레이트, 니켈 락테이트, 니켈 말레에이트, 니켈 옥살레이트, 니켈 2-에틸헥사노에이트, 니켈 네오데카노에이트, 니켈 나프테네이트, 니켈 스테아레이트, 니켈 올레에이트, 니켈 벤조에이트, 및 니켈 피콜리네이트를 포함한다.

[0154] 적절한 니켈 유기포스페이트는 니켈 디부틸 포스페이트, 니켈 디펜틸 포스페이트, 니켈 디헥실 포스페이트, 니켈 디헵틸 포스페이트, 니켈 디옥틸 포스페이트, 니켈 비스(1-메틸헵틸) 포스페이트, 니켈 비스(2-에틸헥실) 포스페이트, 니켈 디데실 포스페이트, 니켈 디도데실 포스페이트, 니켈 디옥타데실 포스페이트, 니켈 디올레일 포스페이트, 니켈 디페닐 포스페이트, 니켈 비스(p-노닐페닐) 포스페이트, 니켈 부틸(2-에틸헥실) 포스페이트, 니켈 (1-메틸헵틸) (2-에틸헥실) 포스페이트, 및 니켈 (2-에틸헥실) (p-노닐페닐) 포스페이트를 포함한다.

[0155] 적절한 니켈 유기포스포네이트는 니켈 부틸 포스포네이트, 니켈 펜틸 포스포네이트, 니켈 헥실 포스포네이트, 니켈 헵틸 포스포네이트, 니켈 옥틸 포스포네이트, 니켈 (1-메틸헵틸) 포스포네이트, 니켈 (2-에틸헥실) 포스포네이트, 니켈 데실 포스포네이트, 니켈 도데실 포스포네이트, 니켈 옥타데실 포스포네이트, 니켈 올레일 포스포네이트, 니켈 페닐 포스포네이트, 니켈 (p-노닐페닐) 포스포네이트, 니켈 부틸 부틸포스포네이트, 니켈 펜틸 펜틸포스포네이트, 니켈 헥실 헥실포스포네이트, 니켈 헵틸 헵틸포스포네이트, 니켈 옥틸 옥틸포스포네이트, 니켈 (1-메틸헵틸) (1-메틸헵틸)포스포네이트, 니켈 (2-에틸헥실) (2-에틸헥실)포스포네이트, 니켈 데실 데실포스포네이트, 니켈 도데실 도데실포스포네이트, 니켈 옥타데실 옥타데실포스포네이트, 니켈 올레일 올레일포스포네이트, 니켈 페닐 페닐포스포네이트, 니켈 (p-노닐페닐) (p-노닐페닐)포스포네이트, 니켈 부틸 (2-에틸헥실) 포스

포네이트, 니켈 (2-에틸헥실) 부틸포스포네이트, 니켈 (1-메틸헵틸) (2-에틸헥실) 포스포네이트, 니켈 (2-에틸헥실) (1-메틸헵틸) 포스포네이트, 니켈 (2-에틸헥실) (p-노닐페닐) 포스포네이트, 및 니켈 (p-노닐페닐) (2-에틸헥실) 포스포네이트를 포함한다.

[0156] 적절한 니켈 유기포스포네이트는 니켈 부틸포스포네이트, 니켈 펜틸포스포네이트, 니켈 헥실포스포네이트, 니켈 헵틸포스포네이트, 니켈 옥틸포스포네이트, 니켈 (1-메틸헵틸)포스포네이트, 니켈 (2-에틸헥실)포스포네이트, 니켈 데실포스포네이트, 니켈 도데실포스포네이트, 니켈 옥타데실포스포네이트, 니켈 올레일포스포네이트, 니켈 페닐포스포네이트, 니켈 (p-노닐페닐)포스포네이트, 니켈 디부틸 포스포네이트, 니켈 디펜틸포스포네이트, 니켈 디헥실포스포네이트, 니켈 디헵틸포스포네이트, 니켈 디옥틸포스포네이트, 니켈 비스(1-메틸헵틸)포스포네이트, 니켈 비스(2-에틸헥실)포스포네이트, 니켈 디데실포스포네이트, 니켈 디도데실포스포네이트, 니켈 디옥타데실포스포네이트, 니켈 디올레일포스포네이트, 니켈 디페닐포스포네이트, 니켈 비스(p-노닐페닐)포스포네이트, 니켈 부틸(2-에틸헥실)포스포네이트, 니켈 (1-메틸헵틸)(2-에틸헥실)포스포네이트 및 니켈 (2-에틸헥실)(p-노닐페닐)포스포네이트를 포함한다.

[0157] 적절한 니켈 카르바메이트는 니켈 디메틸카르바메이트, 니켈 디에틸카르바메이트, 니켈 디이소프로필카르바메이트, 니켈 디부틸카르바메이트, 및 니켈 디벤질카르바메이트를 포함한다.

[0158] 적절한 니켈 디티오카르바메이트는 니켈 디메틸디티오카르바메이트, 니켈 디에틸디티오카르바메이트, 니켈 디이소프로필디티오카르바메이트, 니켈 디부틸디티오카르바메이트 및 니켈 디벤질디티오카르바메이트를 포함한다.

[0159] 적절한 니켈 크산테이트는 니켈 메틸크산테이트, 니켈 에틸크산테이트, 니켈 이소프로필크산테이트, 니켈 부틸크산테이트 및 니켈 벤질크산테이트를 포함한다.

[0160] 적절한 니켈 β-디케토네이트는 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 트리플루오로아세틸아세토네이트, 니켈 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 니켈 벤조일아세토네이트 및 니켈 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트를 포함한다.

[0161] 적절한 니켈 알콕시드 또는 아릴옥시드는 니켈 메톡시드, 니켈 에톡시드, 니켈 이소프로폭시드, 니켈 2-에틸헥소시드, 니켈 페녹시드, 니켈 노닐페녹시드 및 니켈 나프톡시드를 포함한다.

[0162] 적절한 니켈 할라이드는 니켈 플루오라이드, 니켈 클로라이드, 니켈 브로마이드 및 니켈 요오다이드를 포함한다. 적절한 니켈 슈도-할라이드는 니켈 시아나이드, 니켈 시아네이트, 니켈 티오시아네이트, 니켈 아지드 및 니켈 페로시아나이드를 포함한다. 적절한 니켈 옥시할라이드는 니켈 옥시플루오라이드, 니켈 옥시클로라이드 및 니켈 옥시브로마이드를 포함한다. 니켈 할라이드, 니켈 옥시할라이드 또는 불안정한 할로젠 원자를 함유하는 기타 니켈 화합물이 사용되는 경우에, 니켈-함유 화합물이 분자량 조절제로서 뿐만 아니라 할로젠-함유 화합물로서 작용할 수도 있다. 이러한 부류의 화합물을 위하여, 루이스 염기, 예컨대 알콜을 용해 보조제로서 사용할 수도 있다.

[0163] 용어 유기니켈 화합물은 적어도 하나의 니켈-탄소 결합을 함유하는 니켈 화합물을 가리킨다. 적절한 유기니켈 화합물은 비스(시클로펜타디에닐)니켈 (또한 니켈로센이라 불림), 비스(펜타메틸시클로펜타디에닐)니켈 (또한 데카메틸니켈로센이라 불림), 비스(테트라메틸시클로펜타디에닐)니켈, 비스(에틸시클로펜타디에닐)니켈, 비스(이소프로필시클로펜타디에닐)니켈, 비스(펜타디에닐)니켈, 비스(2,4-디메틸펜타디에닐)니켈, (시클로펜타디에닐)(펜타디에닐)니켈, 비스(1,5-시클로옥타디엔)니켈, 비스(알릴)니켈, 비스(메트알릴)니켈, 및 비스(크로틸)니켈을 포함한다.

[0164] 하나 이상의 불안정한 할로젠 원자를 함유하는 다양한 화합물 또는 이들의 혼합물이 촉매 조성물의 성분(d)로서 사용될 수 있다. 화합물은 할로젠-함유 화합물이라고 간단히 일컬어질 수도 있다. 할로젠 원자의 예는 이에 한정되지 않지만 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 2 이상의 할로젠 원자의 조합이 또한 사용될 수 있다. 탄화수소 용매에 가용성인 할로젠-함유 화합물이 바람직하다. 그러나, 탄화수소-불용성 할로젠-함유 화합물이 올리고머화 매질에서 현탁되어 촉매적 활성 종을 형성할 수 있고 따라서 유용하다.

[0165] 유용한 유형의 할로젠-함유 화합물은 이에 한정되지 않지만 원소 할로젠, 혼합된 할로젠, 할로젠화수소, 유기 할라이드, 무기 할라이드, 금속 할라이드, 유기금속 할라이드 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0166] 적절한 원소 할로젠은 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 적절한 혼합된 할로젠의 일부 특정한 예는 일염화요오드, 일브롬화요오드, 삼염화요오드, 및 오픈루오르화요오드를 포함한다.

- [0167] 적절한 할로젠화수소는 플루오르화수소, 염화수소, 브롬화수소 및 요오드화수소를 포함한다.
- [0168] 적절한 유기 할라이드는 t-부틸 클로라이드, t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-디-페닐메탄, 브로모-디-페닐메탄, 트리페닐메틸 클로라이드, 트리페닐메틸 브로마이드, 벤질리덴 클로라이드, 벤질리덴 브로마이드, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 및 메틸 브로모포르메이트를 포함한다.
- [0169] 적절한 무기 할라이드는 삼염화인, 삼브롬화인, 오염화인, 옥시염화인, 옥시브롬화인, 삼플루오르화붕소, 삼염화붕소, 삼브롬화붕소, 사플루오르화규소, 사염화규소, 사브롬화규소, 사요오드화규소, 삼염화비소, 삼브롬화비소, 삼요오드화비소, 사염화셀레늄, 사브롬화셀레늄, 사염화텔루륨, 사브롬화텔루륨, 및 사요오드화텔루륨을 포함한다.
- [0170] 적절한 금속 할라이드는 사염화주석, 사브롬화주석, 삼염화알루미늄, 삼브롬화알루미늄, 삼염화안티몬, 오염화안티몬, 삼브롬화안티몬, 삼요오드화알루미늄, 삼플루오르화알루미늄, 삼염화갈륨, 삼브롬화갈륨, 삼요오드화갈륨, 삼플루오르화갈륨, 삼염화인듐, 삼브롬화인듐, 삼요오드화인듐, 삼플루오르화인듐, 사염화티타늄, 사브롬화티타늄, 사요오드화티타늄, 이염화아연, 이브롬화아연, 이요오드화아연 및 이플루오르화아연을 포함한다.
- [0171] 적절한 유기금속 할라이드는 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디메틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디메틸알루미늄 플루오라이드, 디에틸알루미늄 플루오라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디브로마이드, 에틸알루미늄 디브로마이드, 메틸알루미늄 디플루오라이드, 에틸알루미늄 디플루오라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 부틸마그네슘 클로라이드, 부틸마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 트리메틸주석 클로라이드, 트리메틸주석 브로마이드, 트리에틸주석 클로라이드, 트리에틸주석 브로마이드, 디-t-부틸주석 디클로라이드, 디-t-부틸주석 디브로마이드, 디부틸주석 디클로라이드, 디부틸주석 디브로마이드, 트리부틸주석 클로라이드 및 트리부틸주석 브로마이드를 포함한다.
- [0172] 본 발명의 촉매 조성물은 넓은 범위의 촉매 농도 및 촉매 성분 비율에 걸쳐서 공액 디엔을 입체특이적 폴리디엔으로 중합하기 위해 매우 높은 촉매 활성을 갖는다. 그러나, 가장 바람직한 성질을 가진 중합체는 좁은 범위의 촉매 농도 및 촉매 성분 비율 내에서 수득된다. 또한, 활성 촉매 종을 형성하기 위하여 촉매 성분(a), (b), (c) 및 (d)가 상호작용할 수 있는 것으로 생각된다. 따라서, 어느 하나의 촉매 성분을 위해 최적의 농도는 다른 촉매 성분의 농도에 의존된다. 니켈-함유 화합물 대 란타나이드 화합물의 몰 비 (Ni/Ln)는 약 0.001:1 내지 약 1:1, 더욱 바람직하게는 약 0.005:1 내지 약 0.5:1, 더욱 바람직하게는 약 0.01:1 내지 약 0.2:1로 변할 수 있다. 알킬화 제 대 란타나이드 화합물의 몰 비 (알킬화제/Ln)는 약 1:1 내지 약 200:1, 더욱 바람직하게는 약 2:1 내지 약 100:1, 더욱 더 바람직하게는 약 5:1 내지 약 50:1로 변할 수 있다. 할로젠-함유 화합물 대 란타나이드 화합물의 몰 비(할로젠 원자/Ln)는 약 0.5:1 내지 약 20:1, 더욱 바람직하게는 약 1:1 내지 약 10:1, 더욱 더 바람직하게는 약 2:1 내지 약 6:1로 변할 수 있다. 여기에서 사용된 용어 몰 비는 성분들의 관련 성분, 예를 들어 할로젠-함유 화합물 상의 할로젠 원자의 당량 대 란타나이드 화합물 상의 란타나이드 원자의 당량비를 가리킨다.
- [0173] 다른 구현양태에서, 촉매 조성물은 (a) 란타나이드 화합물, (b) 알루미늄산 및 (c) 니켈-함유 화합물을 포함하고, 단 알루미늄산 대 란타나이드 화합물의 몰비 (Al/Ln)은 약 50:1 내지 약 50,000:1, 바람직하게는 약 75:1 내지 약 30,000:1, 더욱 바람직하게는 약 100:1 내지 약 1,000:1이고, 여기에서 몰 비는 알루미늄산 위의 알루미늄 원자의 당량 대 란타나이드 화합물 내의 란타나이드 원자의 당량을 가리킨다. 유용한 란타나이드 화합물, 알루미늄산 및 니켈-함유 화합물은 상기 기재되어 있다.
- [0174] 또 다른 구현양태에서, 본 발명의 촉매 조성물은 (a) 란타나이드 화합물, (b) 알킬화제, (c) 니켈-함유 화합물, 및 (d) 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체를 포함한다. 유용한 란타나이드 화합물, 알킬화제 및 니켈-함유 화합물이 상기 기재되어 있다. 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체 대 란타나이드 화합물의 유용한 몰 비(An/Ln)는 약 0.5:1 내지 약 20:1, 바람직하게는 약 0.75:1 내지 약 10:1, 더욱 바람직하게는 약 1:1 내지 약 6:1이다.
- [0175] 비-배위 음이온을 함유하는 화합물이 당 기술분야에 공지되어 있다. 일반적으로, 비-배위 음이온은 예를 들어

입체 장애에 기인하여 촉매 계의 활성 중심과 배위 결합을 형성하지 않는 입체적으로 부피가 큰 음이온이다. 일례의 비-배위 음이온은 테트라아릴보레이트 음이온, 및 플루오르화 테트라아릴보레이트 음이온을 포함한다. 비-배위 음이온을 함유하는 화합물은 카르보늄, 암모늄 또는 포스포늄 양이온과 같은 반대 양이온을 함유한다. 일례의 반대 양이온은 트리아릴카르보늄 양이온 및 N,N-디알킬아닐리늄 양이온을 포함한다. 비-배위 음이온 및 반대 양이온을 함유하는 화합물의 예는 트리페닐카르보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르보늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 및 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트를 포함한다.

[0176] 비-배위 음이온 전구체는 반응 조건 하에서 비-배위 음이온을 형성할 수 있는 화합물을 포함한다. 일례의 비-배위 음이온 전구체는 트리아릴붕소 화합물, BR<sub>3</sub> (여기에서, R은 강한 전자-끌리는 아릴 기, 예컨대 펜타플루오로페닐 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐 기이다)를 포함한다.

[0177] 촉매 성분 (a), (b), (c) 및 (d)를 조합하거나 혼합함으로써 촉매 조성물이 형성된다. 활성 촉매 종이 이러한 조합으로부터의 결과로 생각되긴 하지만, 다양한 요소 또는 성분들 간의 상호작용 또는 반응 정도는 확실히 공지되어 있지 않다. 따라서, 성분들의 단순한 혼합물, 물리적 또는 화학적 인력에 의해 유발되는 다양한 성분들의 복합체, 성분들의 화학 반응 생성물, 또는 이들의 조합을 포함하기 위하여 용어 "촉매 조성물"이 사용된다.

[0178] 본 발명의 촉매 조성물은 하기 방법들 중의 하나를 사용함으로써 형성될 수 있다.

[0179] 첫 번째로, 촉매 성분을 단량체 및 용매 또는 단순히 벌크 단량체를 함유한 용액에 단계식으로 또는 동시에 첨가함으로써 촉매 조성물이 동일 반응계에서 형성될 수 있다. 촉매 성분을 단계식 방식으로 첨가할 때, 촉매 성분이 첨가되는 순서는 중요하지 않다. 그러나, 바람직하게는 알킬화제를 먼저 첨가한 다음에 란타나이드 화합물을 첨가하고 이어서 니켈-함유 화합물을 첨가한 다음, 사용된다면 할로젠-함유 화합물을 첨가하거나 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체를 첨가한다.

[0180] 두 번째로, 촉매 성분들을 적절한 온도, 일반적으로 약 -20 °C 내지 약 80 °C에서 중합 체계 밖에서 예비-혼합할 수도 있고, 이어서 얻어진 촉매 조성물을 단량체 용액에 첨가한다.

[0181] 세 번째로, 촉매 조성물을 적어도 하나의 공액 디엔 단량체의 존재 하에서 예비-형성할 수도 있다. 다시 말해서, 촉매 성분들을 소량의 공액 디엔 단량체의 존재하에서, 적절한 온도, 일반적으로 약 -20 °C 내지 약 80 °C에서 예비-혼합한다. 촉매를 예비-형성하기 위해 사용되는 공액 디엔 단량체의 양은 약 1 내지 약 500몰/몰, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 250 몰/몰, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 100몰/몰의 란타나이드 화합물의 범위일 수 있다. 이어서, 얻어진 촉매 조성물을 중합되어지는 공액 디엔 단량체의 나머지에 첨가한다.

[0182] 네 번째로, 2-단계 절차를 사용함으로써 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 첫 번째 단계는 적절한 온도, 일반적으로 약 -20 °C 내지 약 80 °C에서 공액 디엔 단량체의 부재 하에서 또는 소량의 공액 디엔 단량체의 존재 하에서 알킬화제를 란타나이드 화합물과 조합하는 것을 포함한다. 두 번째 단계에서, 상기 반응 혼합물 및 나머지 촉매 성분들을 중합되어질 공액 디엔 단량체의 나머지에 단계식으로 또는 동시에 넣는다.

[0183] 다섯 번째로, 상이한 2-단계 절차를 사용함으로써 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 첫 번째 단계는 적절한 온도, 일반적으로 약 -20 °C 내지 약 80 °C에서 공액 디엔 단량체의 부재 하에서 또는 소량의 공액 디엔 단량체의 존재 하에서 알킬화제를 란타나이드 화합물 및 니켈-함유 화합물과 조합하는 것을 포함한다. 두 번째 단계에서, 상기 반응 혼합물 및 할로젠-함유 화합물, 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체를 중합되어질 공액 디엔 단량체의 나머지에 단계식으로 또는 동시에 넣는다.

[0184] 촉매 조성물 또는 하나 이상의 촉매 성분의 용액을 상기 방법에 기재된 바와 같이 중합 체계 밖에서 제조할 때, 유기 용매 또는 담체가 바람직하게 사용된다. 유기 용매는 촉매 조성물 또는 성분들을 용해시키는 역할을 하거나 또는 용매는 단순히 촉매 조성물 또는 성분이 현탁될 수 있는 담체로서 역할을 할 수도 있다. 유기 용매는 바람직하게는 촉매 조성물에 불활성이다. 유용한 용매는 탄화수소 용매, 예컨대 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소 및 지환족 탄화수소를 포함한다. 방향족 탄화수소 용매의 비-제한적인 예는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 메틸톨루엔 등을 포함한다. 지방족 탄화수소 용매의 비-제한적인 예는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 이소펜탄, 이소헥산, 이소헵탄, 이소옥탄, 2,2-디메틸부탄, 석유 에테르, 케로센, 석유 스피릿, 등을 포함한다. 지환족 탄화수소 용매의 비-제한적인 예는 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산 등을 포함한다. 상기 탄화수소의 상업적인 혼합물을 또한 사용할 수 있다. 환경적 이유에서, 지방족 및 지환족 용매가 매우 바람직하다.

- [0185] 본 발명의 촉매 조성물은 공액 디엔을 시스-1,4-폴리디엔으로 중합하기 위해 매우 높은 촉매 활성을 나타낸다. 하나의 바람직한 구현양태는 1,3-부타디엔을 시스-1,4-폴리디엔으로 중합하는 것에 관련되지만, 다른 공액 디엔을 또한 중합할 수 있다. 중합될 수 있는 다른 공액 디엔의 특정한 예는 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔, 및 2,4-헥사디엔을 포함한다. 2 이상의 공액 디엔의 혼합물이 공중합에서 또한 사용될 수 있다.
- [0186] 촉매적 유효량의 상기 촉매 조성물의 존재하에서 공액 디엔 단량체를 중합함으로써 시스-1,4-폴리디엔의 제조가 달성된다. 중합 부분에서 사용되는 전체 촉매 농도는 성분들의 순도, 중합 온도, 중합 속도 및 바람직한 전환율, 바람직한 분자량 및 기타 다른 요인과 같은 다양한 요인들의 상호작용에 의존된다. 따라서, 특정한 총 촉매 농도는, 각각의 촉매 성분의 촉매적 유효량이 사용되어야 한다고 언급된 것 이외에는 상기에서 명확하게 언급되어 있지 않다. 일반적으로, 사용되는 란타나이드 화합물의 양은 공액 디엔 단량체 100 g 당 약 0.01 내지 약 2 밀리몰, 더욱 바람직하게는 약 0.02 내지 약 1 밀리몰, 더욱 더 바람직하게는 약 0.05 내지 약 0.5 밀리몰로 변할 수 있다.
- [0187] 중합은 바람직하게는 희석제와 같은 유기 용매에서 수행된다. 하나의 구현양태에서, 용액 중합 체계가 사용되며, 이것은 중합되어질 단량체 및 형성된 중합체가 중합 매질에서 가용성인 체계이다. 대안적으로, 형성된 중합체가 불용성인 용매를 선택함으로써 침전 중합 체계가 사용될 수도 있다. 양쪽 경우에서, 중합되어질 단량체는 응축된 상으로 존재한다. 또한, 촉매 성분은 유기 용매 내에서 바람직하게 용해되거나 현탁된다. 다시 말해서, 촉매 성분들은 촉매 지지체 위에 함침되지 않는 것이 바람직하다.
- [0188] 이러한 중합을 실행함에 있어서, 촉매 조성물을 제조하는데 사용될 수 있는 유기 용매의 양에 추가로 유기 용매의 양이 중합 체계에 바람직하게 첨가된다. 추가의 유기 용매는 촉매 조성물을 제조하는데 사용되는 유기 용매와 동일하거나 상이할 수 있다. 중합을 촉매작용하는데 사용되는 촉매 조성물에 대해 불활성인 유기 용매가 바람직하게 선택된다. 일례의 탄화수소 용매가 상기 기재된 바와 같다. 용매가 사용될 때, 중합되어질 단량체의 농도는 특별한 범위로 한정되지 않는다. 그러나, 바람직하게는 중합의 시작에서 중합 매질에 존재하는 단량체의 농도는 약 3 내지 약 80 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 50 중량%, 더욱 더 바람직하게는 약 10 내지 약 30 중량%의 범위이어야 한다. 하나 이상의 구현양태에서, 촉매, 용매 및 단량체의 조합이 중합 체계 또는 매질을 형성한다.
- [0189] 공액 디엔의 중합은 벌크 중합에 의해 수행될 수도 있고, 이것은 용매가 사용되지 않는 중합 환경을 가리킨다. 벌크 중합은 응축된 액체 상에서 또는 기체 상에서 수행될 수 있다.
- [0190] 공액 디엔의 중합은 회분 공정, 연속 공정 또는 반-연속 공정으로서 수행될 수 있다. 반-연속 공정에서, 이미 중합된 단량체를 대체하기 위해 단량체가 필요에 따라 간헐적으로 공급된다. 어떠한 경우에도, 중간 내지 격렬한 교반과 함께 질소, 아르곤 또는 헬륨과 같은 불활성 보호 기체를 사용함으로써 혐기성 조건 하에서 중합을 바람직하게 수행한다. 중합 온도는 저온, 예컨대 -10 °C 이하 내지 고온, 예컨대 100 °C 이상으로 넓은 범위로 변할 수 있고, 바람직한 온도 범위는 약 20 °C 내지 약 90 °C이다. 중합 열은 외부 냉각, 단량체 또는 용매의 증발에 의한 냉각, 또는 양쪽 방법의 조합에 의해 제거될 수도 있다. 사용된 중합 압력이 넓게 변할 수도 있지만, 바람직한 압력 범위는 약 1 기압 내지 약 10 기압이다.
- [0191] 일단 바람직한 전환이 달성되면, 촉매를 불활성화하는 중합 종결제를 첨가함으로써 중합을 중지할 수 있다. 전형적으로, 사용된 종결제는 이에 한정되지 않지만 알콜, 카르복실산, 무기 산, 물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 양성자성 화합물이다. 촉매 또는 중합체의 반응성을 불활성화하기 위해 유용한 양성자성 화합물 또는 기타 화합물의 첨가는 반응중단(quenching)이라 일컬어질 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 중합 매질에서의 반응중단이 의도된다.
- [0192] 하나 이상의 구현양태에서, 반응중단에 앞서서, 고-시스 중합체가 작용기화될 수도 있다. 여기에 기재된 란타나이드-기체 촉매 조성물을 사용함으로써 제조된 중합체는 유리하게는 어느 정도의 슈도-리빙 특징을 가질 수도 있다. 그 결과, 중합체를 종료 (즉, 반응중단)시키기 전에 또는 그 대신에, 이러한 중합체들을 적절한 작용화제와 반응시킴으로써 중합체가 작용기화될 수 있다. 일례의 작용화제는 이에 한정되지 않지만 알콕시실란, 이민-함유 화합물, 에스테르, 에스테르-카르복실레이트 금속 착물, 알킬 에스테르 카르복실레이트 금속 착물, 알데히드 또는 케톤, 아마이드, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 이민 및 에폭시드를 포함한다. 이러한 유형의 작용화제는 다른 것들 중에서 국제 출원 PCT/US00/30743, PCT/US00/30875, 및 PCT/US00/30743; 미국 특허 4,906,706, 4,990,573, 5,064,910, 5,567,784, 4,736,001, 4,699,960 및 5,844,050; 일본 특허출원 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A 및 11-035633A (이들은 여기에서 참고문헌으로 포함된다)에 기재되어 있다.

이들을 함께 혼합함으로써, 이러한 작용화 제를 슈도-리빙 중합체와 반응시킬 수 있다. 사용되는 작용화 제의 양은 다양할 수 있다. 바람직하게는, 탄타나이드 화합물 몰 당 약 0.01 내지 약 200 몰, 더욱 바람직하게는 약 0.1 내지 약 150 몰의 작용화제가 사용되어야 한다. 하나 이상의 구현양태에서, 중합체를 작용기화하기 위해 사용되는 작용화 제는 일-작용성 종결 제로 한정되고, 따라서 슈도-리빙 중합체의 결합이 제한된다. 하나 이상의 구현양태에서, 본 발명의 하나 이상의 구현양태에 따라 자유 라디칼 공급원으로 처리하기에 앞서서 고-시스 중합체는 결합이 결여되고, 다른 구현양태에서 실질적으로 결여된다. 작용화 제와의 반응 후에, 중합체 및 촉매 용액을 상기 기재된 바와 같이 반응중단한다.

[0193] 반응중단 후에, 고-시스 중합체 (작용기화 또는 비작용기화)를 다수의 자유 라디칼 공급원으로 처리할 수 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 자유 라디칼 공급원은 전자 비임을 포함할 수도 있다. 다른 구현양태에서, 자유 라디칼 공급원은 자유 라디칼을 제공하기 위해 활성화될 수 있는 화학 화합물을 포함할 수도 있다. 또한 자유 라디칼 개시제라고 일컬어질 수도 있는 화합물은 자유 라디칼 개시제, 예컨대 퍼옥시드 및 아조 화합물을 포함하고, 이들은 비닐 방향족 단량체의 중합을 촉진시키는 것으로 생각된다. 일례의 퍼옥시드 화합물은 이에 한정되지 않지만 3급 부틸 퍼옥시아세테이트, 디벤조일 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, t-부틸히드로퍼옥시드, 디3급-부틸퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 디쿠밀퍼옥시드, 1,1-비스(3급-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸-시클로헥산, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)시클로헥산, 벤조일퍼옥시드, 숙시노일퍼옥시드 및 t-부틸퍼옥시피발레이트 및 아조 화합물, 예컨대 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산카르보니트릴, 아조비스메틸 이소라테이트 및 아조비스시아노발레레이트를 포함한다. 전형적인 양은 당 기술분야에 공지되어 있고 본 발명의 방법에서 사용될 수 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 첨가된 양은 중합체를 결화시키는 양 미만이다. 하나 이상의 구현양태에서, 양은 중합체의 적어도 10 중량%, 다른 구현양태에서 중합체의 적어도 20 중량%, 다른 구현양태에서 중합체의 적어도 30 중량%, 다른 구현양태에서 중합체의 적어도 40 중량%를 결합시키기에 충분하다. 이들 또는 다른 구현양태에서, 약 90 중량% 이하의 중합체, 다른 구현양태에서 80 중량% 이하의 중합체, 다른 구현양태에서 70 중량% 이하의 중합체가 결합된다.

[0194] 하나 이상의 구현양태에서, 고-시스 중합체 및 자유 라디칼 공급원이 용매 중에 도입된다. 예를 들어, 중합체 용액 또는 시멘트를 형성하기 위하여 고-시스 중합체를 용매에 용해시키거나 현탁시킬 수도 있고, 자유 라디칼 공급원을 중합체 용액에 도입할 수 있다. 유용한 용매는 극성 및 비-극성 유기 용매, 예컨대 탄화수소 용매를 포함한다.

[0195] 고-시스 중합체 및 자유 라디칼 공급원은 혼합 또는 배합에 의해 접촉될 수 있다. 이것은 통상적인 장치 및/또는 통상적인 기술, 예컨대 연속 교반 탱크 반응기를 사용함으로써 발생할 수 있다.

[0196] 하나 이상의 구현양태에서, 자유 라디칼 공급원 (예, 퍼옥시드)를 고-시스 중합체가 합성된 용액에 첨가한다. 이것은 리빙 중합체 및 촉매 성분의 반응중단 후에, 그러나 중합체 생성물의 단리 전에 발생할 수도 있다. 또한, 미국 특허 7,030,195호 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)는 고-시스 폴리디엔의 용액을 퍼옥시드로 처리하기 위한 방법을 교시하고 있다.

[0197] 하나 이상의 구현양태에서, 고-시스 중합체는, 자유 라디칼 공급원으로의 처리 및/또는 결합에 앞서서, 적어도 3.0, 다른 구현양태에서 적어도 3.2, 다른 구현양태에서 적어도 3.4, 다른 구현양태에서 적어도 3.6, 다른 구현양태에서 적어도 3.8의 분자량 분포(Mw/Mn)를 특징으로 할 수도 있다. 이들 또는 상기 구현양태에서, 고-시스 중합체는 자유 라디칼 공급원으로 처리 및/또는 결합한 후에 적어도 3.0, 다른 구현양태에서 적어도 3.2, 다른 구현양태에서 적어도 3.4, 다른 구현양태에서 적어도 3.6, 다른 구현양태에서 적어도 3.8의 분자량 분포(Mw/Mn)를 특징으로 할 수도 있다. 폴리스티렌 표준으로의 통상적인 GPC 절차를 사용함으로써 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 결정할 수 있다.

[0198] **분지화 중합체의 수소화**

[0199] 본 발명의 하나 이상의 구현양태에 따라 제조된 분지화 중합체를 더욱 처리하여 중합체를 수소화할 수도 있다. 이것은 중합체의 특정한 용도에서 유리할 수도 있다.

[0200] 하나 이상의 구현양태에서, 수소화 정도는 수소화 후에 남아있는 이중 결합 (즉, 원래의 올레핀 이중 결합)의 퍼센트로 환산하여 표현될 수 있다. 하나의 구현양태에서, 원래 이중 결합의 0% (즉, 필수적으로 0개의 나머지 이중 결합), 다른 구현양태에서 원래 이중 결합의 약 5% 이하, 다른 구현양태에서 약 10% 이하, 다른 구현양태에서 약 15% 이하, 다른 구현양태에서 약 20% 이하, 다른 구현양태에서 약 30% 이하가 수소화 후에 남아 있다. 상기 또는 기타 구현양태에서, 폴리디엔은 적어도 10% 수소화되고, 다른 구현양태에서 적어도 20% 수



소화되고, 다른 구현양태에서 적어도 30% 수소화된다.

[0201] 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 중합체를 균일 또는 불균일 전이 금속 촉매 계로 처리함으로써 이것을 수소화할 수도 있다. 대안적으로, 디이미드 체계와 같은 유기 체계 (예를 들어, 히드라진)가 사용될 수도 있다. 수소화 기술 및 수소화에서 사용하기 위한 촉매가 문헌 (["Chemical Modification of Polymers: Catalytic Hydrogenation and Related Reactions", by McManus et al., J.M.S.Rev. Macromol.Chem.Phys., C35(2), 239-285 (1995)], ["Coordination Catalyst for the Selective Hydrogenation of Polymeric Unsaturation", by Falk, Journal of Polymer Science: Part A-1, Vol.9, 2617-2623 (1971)], ["The Hydrogenation of HO-Terminated Telechelic Polybutadienes in the Presence of a Homogeneous Hydrogenation Catalyst Based on Tris(triphenylphosphine) rhodium Chloride" by Bouchal et al., Institute of Macromolecular Chemistry, Die Angewandte Makromolekular Chemie 165, 165-180 (Nr. 2716) (1989)], [Hydrogenation of Low Molar Mass OH-Telechelic Polybutadienes Catalyzed by Homogeneous Ziegler Nickel Catalysts, by Sabata et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol. 85, 1185- 1193 (2002)], ["An Improved Method for the Diimide Hydrogenation of Butadiene and Isoprene Containing Polymers, by Hahn, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 30, 397-408 (1992)], 및 ["Hydrogenation of Low-Molar- Mass, OH-Telechelic Polybutadienes. I. Methods Based on Diimide" by Holler, Journal of Applied Polymer Science, Vol 74, 3203-3213 (1999)]) (이들 모두는 여기에서 참고문헌으로 포함된다)에 기재된 바와 같이 알려져 있다. 공액 디엔의 부분적 수소화는 미국 특허 4,590,319, 5,242,986 및 6,184,307 (이들 모두는 여기에서 참고문헌으로 포함된다)에 기재되어 있다. 시클로알켄을 형성하기 위한 방향족 탄화수소의 부분적 수소화는 미국 특허 4,197,415, 4,392,001 및 5,589,600 (이들 모두는 여기에서 참고문헌으로 포함된다)에 더욱 충분히 기재되어 있다.

[0202] **분지화 중합체의 용도**

[0203] 하나 이상의 구현양태에서, 여기에 개시된 분지화 중합체를 타이어 성분을 제조하는데 사용할 수도 있다. 이러한 타이어 성분은 본 발명의 분지화 중합체를 단독으로 또는 다른 고무 중합체와 함께 사용함으로써 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 고무 엘라스토머는 천연 및 합성 엘라스토머를 포함한다. 합성 엘라스토머는 전형적으로 공액 디엔 단량체의 중합으로부터 유래된다. 이러한 공액 디엔 단량체를 비닐 방향족 단량체와 같은 다른 단량체와 함께 공중합할 수도 있다. 다른 고무 엘라스토머는 하나 이상의  $\alpha$ -올레핀 및 임의로 하나 이상의 디엔 단량체와 함께 에틸렌의 중합으로부터 유래될 수 있다.

[0204] 유용한 고무 엘라스토머는 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌-코-이소프렌, 네오프렌, 폴리(에틸렌-코-프로필렌), 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌) 및 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 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 엘라스토머는 선형, 분지형 및 별형 형태를 포함한 무수한 거대분자 구조를 가질 수 있다. 고무 배합에서 전형적으로 사용되는 다른 성분들이 또한 첨가될 수 있다.

[0205] 이러한 고무 조성물은 무기 및 유기 충전제와 같은 충전제를 포함할 수도 있다. 유기 충전제는 카본 블랙 및 진분을 포함한다. 무기 충전제는 실리카, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 점토 (수화된 알루미늄 실리케이트) 및 이들의 혼합물을 포함할 수도 있다.

[0206] 황 또는 퍼옥시드-기재 경화 체계를 포함하여 다수의 고무 경화제가 사용될 수도 있다. 경화제는 문헌 [20 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 365-468, (3rd Ed. 1982)], 특히 [Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 390-402], 및 [A.Y. Coran, Vulcanization in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (2nd Ed. 1989)] (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 기재되어 있다. 가황제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 가황가능한 조성물의 제조 및 타이어의 구성 및 경화는 본 발명의 실행에 의해 영향을 받지 않는다.

[0207] 사용될 수도 있는 다른 성분들은 가속화제, 오일, 왁스, 그을음 억제제, 가공 보조제, 산화아연, 점착화 수지, 강화 수지, 지방산, 예컨대 스테아르산, 분해제 및 하나 이상의 추가의 고무를 포함한다.

[0208] 이러한 조성물은 트레드, 서브트레드, 블랙 측벽, 본체 겹 표피, 비드 충전제 등과 같은 타이어 성분을 형성하기 위해 유용하다. 바람직하게는, 작용성 중합체가 트레드 제형에서 사용된다. 하나 이상의 구현양태에서, 이러한 트레드 제형은 제형 내의 고무의 총 중량을 기준으로 하여 약 10 내지 약 100 중량%, 다른 구현양태에서

약 35 내지 약 90 중량%, 다른 구현양태에서 약 50 내지 80 중량%의 분지화 중합체를 포함할 수도 있다.

[0209] 하나 이상의 구현양태에서, 고무 성분 및 충전제 (고무 성분은 임의로 본 발명의 분지화 중합체를 포함한다)를 포함하는 초기 주 회분(master batch)을 형성함으로써 가황가능한 고무 조성물을 제조할 수도 있다. 이러한 초기 주 회분을 약 25 °C 내지 약 125 °C의 출발 온도 및 약 135 °C 내지 약 180 °C의 방출 온도에서 혼합할 수도 있다. 초기 가황 (또한, 그을음이라고 알려짐)을 막기 위하여, 이러한 초기 주 회분은 가황제를 배제할 수도 있다. 일단 초기 주 회분을 처리하면, 최종 혼합 단계에서 낮은 온도에서 가황제를 초기 주 회분에 도입하고 배합할 수도 있고, 이것은 바람직하게는 가황 과정을 개시하지 않는다. 임의로, 주 회분 혼합 단계와 최종 혼합 단계 사이에서 추가의 혼합 단계 (때때로, 재분쇄라 일컬어짐)를 사용할 수 있다. 이러한 재분쇄 동안에 본 발명의 작용기화 중합체를 포함하는 다양한 성분을 첨가할 수 있다. 고무 배합 기술 및 그 안에 사용된 첨가제는 일반적으로 문헌 [Stephens, The Compounding and Vulcanization of Rubber, Rubber Technology (2nd Ed. 1973)]에 기재된 바와 같이 알려져 있다.

[0210] 실리카-충진된 타이어 제형에 적용가능한 혼합 조건 및 절차가 미국 특허 5,227,425, 5,719,207, 5,717,022 및 유럽 특허 890,606 (이들 모두는 여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 기재된 바와 같이 알려져 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 실리카가 충전제 (단독으로 또는 다른 충전제와 조합하여)로서 사용되는 경우에, 결합 및/또는 차폐제가 혼합 동안에 고무 제형에 첨가될 수도 있다. 유용한 결합 및 차폐제가 미국 특허 3,842,111, 3,873,489, 3,978,103, 3,997,581, 4,002,594, 5,580,919, 5,583,245, 5,663,396, 5,674,932, 5,684,171, 5,684,72, 5,696,197, 6,608,145, 6,667,362, 6,579,949, 6,590,017, 6,525,118, 6,342,552 및 6,683,135호 (이들은 여기에서 참고문헌으로 포함된다)에 기재되어 있다.

[0211] 가황가능한 고무 조성물이 타이어의 제조에서 사용되는 경우에, 이러한 조성물은 표준 고무 형성, 성형 및 경화 기술을 포함한 통상적인 타이어 제조 기술에 따라서 타이어 성분으로 가공될 수 있다. 전형적으로, 가황가능한 조성물을 금형에서 가열함으로써 가황을 실행하고, 예를 들어 이것을 약 140 °C 내지 약 180 °C로 가열할 수도 있다. 경화 또는 가교된 고무 조성물이란 가황물로서 일컬어질 수도 있고, 이것은 일반적으로 열경화되는 3-차원 중합체 망상을 함유한다. 다른 성분, 예컨대 가공 보조제 및 충전제가 가황된 망상에 걸쳐서 균일하게 분산될 수도 있다. 하나 이상의 구현양태에서, 분지화 중합체는 불포화결합을 함유할 때 2개의 3차원 가황물 망상으로 가교될 수도 있다. 분지화 중합체가 포화되고, 예컨대 분지화 중합체가 수소화 (실질적으로 수소화)되고, 고무 조성물이 불포화된 다른 고무를 포함하는 경우에, 분지화 중합체가 가황물 망상 내에 포획될 수도 있다. 공기가 든 타이어를 미국 특허 5,866,171, 5,876,527, 5,931,211 및 5,971,046 (여기에서 참고문헌으로 포함됨)에 언급된 바와 같이 만들 수 있다.

[0212] 하나 이상의 구현양태에서, 여기에 개시된 분지화 중합체가 접착제 조성물 내에서 사용될 수도 있다. 분지화 중합체에 추가로, 접착제 조성물은 당 기술분야에서 사용되는 다른 접착제 성분을 포함할 수도 있다.

[0213] 본 발명의 실행을 증명하기 위하여, 하기 실시예를 제조하고 시험하였다. 그러나, 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것으로서 해석되어서는 안된다. 청구의 범위는 본 발명을 한정하는 역할을 할 것이다.

**실시예**

[0214] **실시예 1**

[0215] 분지화 중결체를 사용함으로써 다-분지화 중합체를 제조하였다. 8-oz 병에, 0.58 mL의 디이소프로페닐 벤젠, 0.95 mL 트리에틸아민 및 5.1 mL의 1.33M s-부틸 리튬을 첨가하였다. 병을 50 °C의 수 욕에서 1시간 동안 뒤흔들었다. 이렇게 뒤흔들 후, 7 mL의 1M 리튬-tert-부톡시드를 첨가하였다. 동시에, 11개의 24-oz 병에 154 g의 헥산 및 131 g의 1,3-부타디엔/헥산 배합물 (21.7 중량%의 1,3-부타디엔)을 넣었다. 1.7 mL의 1.68 M n-부틸 리튬을 각각의 병에 첨가한 다음, 50 °C의 수 욕에 1 시간 동안 놓아두었다. 병을 실온 욕에서 30 분 동안 뒤흔들었다. 병들 중의 하나를 특징결정을 위하여 이소프로판올-BHT 용액으로 중결시켰다. 각각의 병에, 0.66 mL의 1.29 M 사염화규소를 첨가하였다. 실온 욕에서 병을 30분 동안 다시 뒤흔들었다.

[0216] 동시에, 2-갤런 스테인레스 스틸 회분 반응기에 1.24 lbs의 헥산 및 3.46 lbs의 1,3-부타디엔/헥산 배합물 (21.7 중량%의 1,3-부타디엔 함유)을 넣었다. 반응기의 외피를 150 °F로 가열하였다. 회분이 133 °F로 이르면 때, 상기 8-oz 병에서 제조된 리튬 이작용성 개시제를 첨가하였다. 33분의 반응 후에 216.1 °F에서 중합이 발열반응을 일으켰다. 34분 후에, 외피 온도를 100 °F로 고정하고 분석을 위해 샘플을 적하하였다. 개질제 (1.60M; 17mL)을 반응기에 첨가한 다음, 상기 제조된 분지화 중합체 중결체의 9개 병에 첨가하였다. 1.5시간 후에, 분석을 위해 적하하고 2.0 mL의 n-부틸 리튬을 반응기에 첨가하였다. 2.5 시간의 반응 후에, 반응 혼합



적하하였다. 두 번째 개시제인 n-부틸 리튬 (10.2 mL, 1.54 M)을 반응기에 첨가하고, 2.10 lbs의 1,3-부타디엔 /헥산 배합물 (22 중량%의 1,3-부타디엔 함유)을 첨가하였다. 두 번째 발열 피크가 16분 후에 159.6 °F에서 관찰되었다. 20분 후에 분석을 위해 샘플을 적하하고 6.0 mL의 0.86 M 사염화규소를 반응기에 첨가하였다. 1 시간의 반응 후에, 분석을 위해 샘플을 적하하고, 2.0 mL의 n-부틸 리튬을 반응기에 첨가하였다. 1.5 시간의 반응 후에, 반응 혼합물을 냉각시키고 BHT를 함유한 이소프로판올에 적하하였다. 응고된 중합체를 단리하고 드림-건조시켰다.

[0228] 다양한 단계에서 샘플의 분석은 하기 데이터를 제공한다. GPC 분자량 결과는 선형 중합체에 대해서는 절대값이고 분지화 종에 대한 Mn 데이터는 단지 근사값임을 주목해야 한다 (과소평가됨).

$Bu_3Sn\sim Li$	$M_{peak} = 78.9 \text{ kg/mol}$
$Bu_3Sn\sim Li + \sim Li$	$M_{peak 1} = 81.7 \text{ kg/mol}$ 및 $M_{peak 2} = 10.4 \text{ kg/mol}$
$Bu_3Sn\sim Si\sim$	$M_{peak 1} = 31.9 \text{ kg/mol}$ (11%, 4개-짧은 팔 별형), $M_{peak 2} = 106.0 \text{ kg/mol}$ (53%, 바람직한 우산형), $M_{peak 3} = 177.4 \text{ kg/mol}$ (36%, 2개-긴 팔 및 2개-짧은 팔 별형)

[0229]

[0230] **실시예 5**

[0231] 작용기화-분지화 중합체를 다음과 같이 제조하였다. 2-갤런 스테인레스 스틸 회분 반응기에 2.94 lbs의 헥산 및 4.34 lbs의 1,3-부타디엔/헥산 배합물 (22 중량%의 1,3-부타디엔 함유)을 넣었다. 반응기의 외피를 150 °F로 가열하였다. 회분이 138 °F로 이르러 때, 3.9 mL의 1.23M의 트리부틸주석 리튬을 첨가하고, 약 20 mL의 헥산으로 희석하였다. 16분의 반응 후에 167.5 °F에서 중합이 발열반응을 일으켰다. 20분 후에, 분석을 위해 샘플을 적하하였다. 두 번째 개시제인 n-부틸 리튬 (18.5 mL, 1.54 M)을 반응기에 첨가하고, 2.43 lbs의 1,3-부타디엔/헥산 배합물 (22 중량%의 1,3-부타디엔 함유)을 첨가하였다. 두 번째 발열 피크가 15분 후에 160.5 °F에서 관찰되었다. 18분 후에 분석을 위해 샘플을 적하하고 6.9 mL의 0.86 M 사염화규소를 반응기에 첨가하였다. 1.5 시간 후에, 분석을 위해 샘플을 적하하고, 2.3 mL의 n-부틸 리튬을 반응기에 첨가하였다. 1.5 시간의 반응 후에, 반응 혼합물을 냉각시키고 BHT를 함유한 이소프로판올에 적하하였다. 응고된 중합체를 단리하고 드림-건조시켰다.

[0232] 다양한 단계에서 샘플의 분석은 하기 데이터를 제공한다. GPC 분자량 결과는 선형 중합체에 대해서는 절대값이고 분지화 종에 대한 Mn 데이터는 단지 근사값임을 주목해야 한다 (과소평가됨).

$Bu_3Sn\sim Li$	$M_{peak} = 74.9 \text{ kg/mol}$
$Bu_3Sn\sim Li + \sim Li$	$M_{peak 1} = 80.3 \text{ kg/mol}$ 및 $M_{peak 2} = 7.4 \text{ kg/mol}$
$Bu_3Sn\sim Si\sim$	$M_{peak 1} = 8.2 \text{ kg/mol}$ (9%, 결합되지 않은 짧은 팔), $M_{peak 2} = 23.9 \text{ kg/mol}$ (16%, 4개-짧은 팔 별형), $M_{peak 3} = 90.4 \text{ kg/mol}$ (61%, 바람직한 우산형), $M_{peak 4} = 160.6 \text{ kg/mol}$ (14%, 2개-긴 팔 및 2개-짧은 팔 별형)

[0233]

[0234] **실시예 6**

[0235] 작용기화-분지화 중합체를 다음과 같이 제조하였다. 2-갤런 스테인레스 스틸 회분 반응기에 2.94 lbs의 헥산

및 4.40 lbs의 1,3-부타디엔/헥산 배합물 (21.9 중량%의 1,3-부타디엔 함유)을 넣었다. 반응기의 외피를 150 °F로 가열하였다. 회분이 130 °F로 이르러 때, 3.9 mL의 1.23M의 트리부틸주석 리튬을 첨가하고, 약 20 mL의 헥산으로 희석하였다. 17분의 반응 후에 177.3 °F에서 중합이 발열반응을 일으켰다. 23분 후에, 분석을 위해 샘플을 적하하였다. 두 번째 개시제인 n-부틸 리튬 (18.5 mL, 1.54 M)을 반응기에 첨가하고, 2.45 lbs의 1,3-부타디엔/헥산 배합물 (21.9 중량%의 1,3-부타디엔 함유)을 첨가하였다. 두 번째 발열 피크가 15분 후에 162.5 °F에서 관찰되었다. 30분 후에 분석을 위해 샘플을 적하하고 9.7 mL의 0.86 M 사염화규소를 반응기에 첨가하였다. 1 시간의 반응 후에, 분석을 위해 샘플을 적하하고, 2.3 mL의 n-부틸 리튬을 반응기에 첨가하였다. 1.5 시간의 반응 후에, 반응 혼합물을 냉각시키고 BHT를 함유한 이소프로판올에 적하하였다. 응고된 중합체를 단리하고 드럼-건조시켰다.

[0236] 다양한 단계에서 샘플의 분석은 하기 데이터를 제공한다. GPC 분자량 결과는 선형 중합체에 대해서만 절대값이고 분지화 종에 대한 Mn 데이터는 단지 근사값임을 주목해야 한다 (과소평가됨).

$Bu_3Sn\sim Li$	$M_{peak} = 77.5 \text{ kg/mol}$
$Bu_3Sn\sim\sim Li + \sim Li$	$M_{peak 1} = 83.2 \text{ kg/mol}$ 및 $M_{peak 2} = 7.8 \text{ kg/mol}$
$Bu_3Sn\sim Si\sim$	$M_{peak 1} = 23.8 \text{ kg/mol}$ (20%, 4개-짧은 팔 별형), $M_{peak 2} = 98.6 \text{ kg/mol}$ (60%, 바람직한 우산형), $M_{peak 3} = 172.7 \text{ kg/mol}$ (20%, 2개-긴 팔 및 2개-짧은 팔 별형)

[0237]

[0238] **실시예 7**

[0239] 별형 중합체를 다음과 같이 제조하였다. 2-겔린 스테인레스 스틸 회분 반응기에 2.82 lbs의 헥산 및 5.90 lbs의 1,3-부타디엔/헥산 배합물 (22.9 중량%의 1,3-부타디엔 함유)을 넣었다. 반응기의 외피를 150 °F로 가열하였다. 회분이 141 °F로 이르러 때, 10.5 mL의 1.68M의 n-부틸 리튬을 첨가하고, 약 20 mL의 헥산으로 희석하였다. 13분의 반응 후에 189.6 °F에서 중합이 발열반응을 일으켰다. 17분 후에, 분석을 위해 샘플을 적하하였다. OOPS 개질제 (1.60M; 10 mL)를 반응기에 첨가한 다음 5 mL의 0.87M 사염화규소를 첨가하였다. 3.5시간 후에, 분석을 위해 샘플을 적하하고, 2.0 mL의 n-부틸 리튬을 반응기에 첨가하였다 (그곳에 여전히 존재할 수도 있는 염화규소 나머지를 종료시키고 처리 후에 중합체에서 겔의 형성을 촉진하기 위하여). 1시간의 반응 후에, 반응 혼합물을 냉각시키고 BHT를 함유하는 이소프로판올에 적하하였다. 응고된 중합체를 단리하고 드럼-건조시켰다. 중합체는 1.5% 겔을 함유하였다.

[0240] 다양한 단계에서 샘플의 분석은 하기 데이터를 제공한다. GPC 분자량 결과는 선형 중합체에 대해서만 절대값이고 분지화 종에 대한 Mn 데이터는 단지 근사값임을 주목해야 한다 (과소평가됨).

$\sim Li$	$\sim\sim Si\sim$ (최종 중합체)
$Mn=37.9 \text{ kg/mol}$ $Mw/Mn=1.09$	$Mn=95.8 \text{ kg/mol}$ $Mw/Mn=1.12$

[0241]

[0242] 최종 생성물의 GPC는 6%의 Mn=39 kg/몰을 나타내었다 (결합되지 않은 짧은 팔).

[0243] **실시예 8**

[0244] 다-분지화 중합체 (결합된 별)을 다음과 같이 제조하였다. 브라벤더 혼합기에서 120 °C에서 5분 동안 50 RPM의 혼합 속도를 사용하여 실시예 7의 별형 중합체를 0.5 phr의 2,2'-아조비스-(2-이소부티로니트릴) (AIBN)과 반응시켰다. 이 반응 후에, 1.0phr의 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT) 항산화제를 브라벤더에서 개질 중합체에 첨가하고, 50 RPM 및 120 °C에서 1분 동안 혼합하였다. 최종 개질 중합체에 대한 GPC 결과는, 초기 별형 분자의 32%

가 이 방법에 의해 함께 무작위로 결합되었음을 나타낸다. 최종 중합체는 2.0% 겔을 함유하였다.

**실시예 9**

다-분지화 중합체 (결합된 별)을 다음과 같이 제조하였다. 브라벤더 혼합기에서 120 °C에서 5분 동안 50 RPM의 혼합 속도를 사용하여 실시예 5의 별형 중합체를 2.0 phr의 2,2'-아조비스-(2-이소부티로니트릴) (AIBN)과 반응시켰다. 이 반응 후에, 1.0phr의 부틸화 히드록시톨루엔 (BHT) 항산화제를 브라벤더에서 개질 중합체에 첨가하고, 50 RPM 및 120 °C에서 1분 동안 혼합하였다. 최종 개질 중합체에 대한 GPC 결과는, 초기 별형 분자의 47%가 이 방법에 의해 함께 무작위로 결합되었음을 나타낸다. 최종 중합체는 11.5% 겔을 함유하였다.

실시예 7의 중합체를 실시예 2의 중합체와 50/50 중량비로 배합하였다. 중합체들을 헥산에 동시-용해시켜 10% 고형분 용액을 형성하고, 이어서 용매를 증발시켰다.

**실시예 10**

실시예 9에서 제조된 다-분지화 중합체 (결합된 별)을 50-50 중량비로 선형 중합체와 배합하였다. 개시제로서 n-부틸리튬을 사용하고 종결제로서 물을 사용하여 음이온성 중합 기술에 의해 선형 중합체를 제조하였다. 선형 중합체는 7.4% 비닐, -90 °C의 Tg, 37 kg/몰의 Mn 및 1.04의 Mw/Mn을 특징으로 하였다.

**실시예 11**

하기 방법에 따라서 수지상그래프트 중합체를 제조하였다. 2.0 lbs의 공업용 헥산 (N<sub>2</sub> 압력 하에서 5 ppm 미만의 물로 건조됨)을 1 갤런 스테인레스 스틸 반응기에 넣었다. 이어서, 4.62 밀리몰 nBuLi 및 0.18 밀리몰 K-t-아밀레이트를 반응기에 넣었다. 별개의 충전 탱크에 1.0 lb 헥산, 3.15 lb의 헥산 중 22% 1,3-부타디엔, 6.1 밀리몰 디비닐벤젠 및 3.1 밀리몰 디부틸아민의 배합물을 무게를 재어 넣었다. 반응기의 가열 외피를 160 °F로 설정하였다. 반응기 내용물이 120 °F에 이르렀을 때, 단량체, 가교제 및 전달제의 배합물을 0.06 lb/분으로 반응기에 계량해 넣었다. 계량 시간은 85분이고, 반응기는 158 °F의 온도에 도달하였다. 15분 후에 계량이 완결되고, 중합체 용액을 항산화제, 디부틸-p-크레졸을 함유하는 이소프로판올에 침전시켰다. 침전된 중합체를 드럼-건조시키고, 92% 수율이 수득되었다. 중합체의 1,2-부가 (비닐 함량)은 8%이다. 중합체의 GPC 특징화는 Mn=82.1 kg/몰 및 Mw/Mn=2.50을 제공하였다. GPC 분자량 결과는 선형 중합체에 대해서만 절대값이고 분지화 중에 대한 Mn 데이터는 단지 근사값임을 주목해야 한다 (과소평가).

**실시예 12**

0.4 밀리몰의 2,2-비스(테트라히드로푸릴)프로판올 K-t-아밀레이트 대신에 사용하는 것 이외에는 실시예 11에서와 동일한 절차를 따랐다. 중합체의 1,2-부가 (비닐 함량)는 27%이었다. 중합체의 GPC 특징화는 Mn=83.2 kg/몰 및 Mw/Mn=2.99를 제공하였다. GPC 분자량 결과는 선형 중합체 단독에 대해 절대값이고 분지화 중에 대한 Mn 데이터는 단지 근사값임을 주목해야 한다 (과소평가).

**실시예 13**

2.56 밀리몰의 2,2-비스(테트라히드로푸릴)프로판올 K-t-아밀레이트 대신에 사용하는 것 이외에는 실시예 11에서와 동일한 절차를 따랐다. 중합체의 1,2-부가 (비닐 함량)는 53%이었다. 중합체의 GPC 특징화는 Mn=62.6 kg/몰 및 Mw/Mn=2.09를 제공하였다. GPC 분자량 결과는 선형 중합체에 대해서만 절대값이고 분지화 중에 대한 Mn 데이터는 단지 근사값임을 주목해야 한다 (과소평가).

**실시예 14-18**

고무 가황물로 경화된 고무 조성물을 제조하기 위하여 실시예 2의 다-분지화 중합체 배합물을 사용하였다. 비교 샘플을 제조하고 시험하였다. 조성물의 배합비를 표 I에 제공한다. 표에 제공된 양은 달리 규정되지 않는 한 중량부로 기재된다.

**표 I**

주 회분	(phr)
중합체	100
카본 블랙-N343	41
방향족 오일	10.5
스테아르산	2
왁스 배합물	1

산화아연	2.5
산도플렉스 A.O.	0.95
최종 회분	(phr)
주 회분	157.95
황	1.3
DPG 촉진제	0.2
CBS 촉진제	1.7

[0259]

각각의 샘플의 중합체 성분은, 샘플에서 수행된 다양한 시험의 결과와 함께 표 II에 기재된 바와 같이 변화하였다. 각각의 고무 조성물을 주 회분과 최종 회분으로 명명된 2개의 혼합 부분으로 제조하였다. 300그램의 회분을 배합하기 위하여 브라벤더 혼합기를 사용하였다. 주 회분의 경우에, 130 °C 초기 온도와 함께 60 RPM의 혼합 속도를 사용하였다. 5분의 총 혼합 시간을 사용하고, 적하 온도는 160 내지 170 °C 범위이었다. 주 회분 후 즉시, 혼합물을 60 °C의 온도에서 작동하는 분쇄기로 옮기고, 이곳에서 이것을 분쇄/시트화하고 이어서 실온으로 냉각하였다. 각각의 주 회분의 분쇄 처리 거동을, 분쇄 배킹(bagging), 이형성, 표면 조도 및 가장자리 품질 특징을 기초로 하여 등급을 매겼다. 주 회분과 경화제를 혼합기에 동시에 첨가함으로써 최종 회분을 혼합하였다. 초기 혼합기 온도는 70 °C이고, 혼합 속도는 40 RPM이었다. 혼합기로부터 2.5분 후에 최종 물질을 꺼내고 이 시간에 물질 온도는 90 내지 100 °C이었다. 최종 회분을 60 °C에서 분쇄기를 사용하여 분쇄하고 시트화하였다. 각각의 최종 회분의 분쇄 처리 거동은 분쇄 배킹, 이형성, 표면 조도 및 가장자리 품질을 기초로 하여 등급을 매겼다. 주 회분 및 최종 회분으로부터의 등급 평균을 기초로 하여 각각의 원료에 대해 0 (불량) 내지 10 (우수) 범위의 분쇄 처리 등급을 매겼다. 고온 프레스에 놓여진 표준 금형에서 171 °C에서 15분 동안 경화함으로써 시트화 원료로부터 버튼 샘플 (7.9 mm 직경 × 15 mm) 및 시트 (15.24 cm × 15.24cm × 0.19cm; 15.24cm × 15.24cm × 0.25cm)을 형성하였다.

**표 II**

샘플 번호	14	15	16	17	18
무터디엔 고무	100	90	80	80	80
천연 고무	-	10	20	10	-
다-분지화 중합체 배합물 (실시예2)	-	-	-	10	20
ML1+4 @ 130°C:	39.9	38.4	37.0	35.0	32.1
분쇄 가공성	3	5	9	9	7
습태 강도 M50% (MPa):	0.236	0.266	0.321	0.313	0.301
점착성 (0일/5일) (g):	107/98	232/240	298/373	365/385	342/347
300% 모듈러스 @23°C (MPa):	5.70	5.55	5.72	5.35	5.20
인장 파단 응력 @23°C (MPa):	12.9	13.1	13.4	13.2	12.7
파단 신도 @23°C (%):	495	495	507	525	512
200% 모듈러스 @100°C (MPa):	2.95	2.88	2.89	2.75	2.78
인장 파단 응력 @ 100°C (MPa):	5.75	5.88	6.98	5.71	5.85
파단 신도 @100°C (%):	314	311	363	331	336
고리 인열, 인열 강도 @ 171°C (kPa):	14.8	14.0	12.9	13.4	13.7
펠보른 마모 지수 (65% 미끄럼) :	100	101	97	99	97
tan δ [미들립 조각; 0°C; 5 Hz, 2%]:	0.189	0.191	0.191	0.204	0.222
G'(MPa) [미들립 조각; 0°C; 5 Hz, 2%]:	3.97	3.95	3.97	3.93	4.20
tan δ [미들립 조각; 50°C; 5 Hz, 2%]:	0.167	0.166	0.162	0.179	0.183
G'(MPa) [미들립 조각; 50°C; 5 Hz, 2%]:	2.82	2.81	2.76	2.67	2.69

[0260]

- [0261] 개시체로서 n-부틸리튬을 사용하고 종결체로서 물을 사용함으로써 음이온성 중합 기술에 의해 부타디엔 고무를 제조하였다. 중합체는 11% 비닐, 38% 시스-1,4, 51% 트랜스 1,4, -93 °C의 Tg, 및 96 kg/몰의 Mn 및 2.0의 Mw/Mn을 특징으로 하였다.
- [0262] 25 °C에서 ASTM-D412를 사용하여 인장 기계적 성질을 측정하였다. 인열 기계적 성질을 171 °C에서 ASTM-D 624를 사용하여 측정하였다.
- [0263] 130 °C에서 생 원료 무니 점도 측정을 취하였다. 1분 동안 샘플을 예열하고, 큰 로터를 시작하고 4분 회전 후에 토크를 측정하였다. 분쇄 배경, 이형성, 표면 조도 및 가장자리 품질 특징을 기초로 하여, 각각의 주 회분의 분쇄 처리 거동을 등급을 매겼다. 분쇄 배경, 이형성, 표면 조도 및 가장자리 품질을 기초로 하여, 각각의 최종 회분의 분쇄 처리 거동을 등급을 매겼다. 주 회분 및 최종 회분으로부터의 등급 평균을 기초로 하여 각각의 원료에 대해 0 (불량) 내지 10 (우수) 범위의 분쇄 처리 등급을 매겼다.
- [0264] 레오메트릭스 동적 분석장치(RDA)를 사용함으로써 동적 성질을 결정하였다. -100 °C 내지 -10 °C 범위의 온도에 대해 0.5% 변형을 사용하고 -10 °C 내지 100 °C 범위의 온도에 대해 2% 변형을 사용하여 31.4 rad/초의 주파수로 수행된 온도 스위프 실험으로부터 Tan δ 및 G'를 획득하였다.
- [0265] 램보른(Lambourn) 마모 시험을 사용하여 시험 샘플의 내마모성을 평가하였다. 시험 건본은 외경 약 48 mm, 내경 약 22 mm 및 두께 약 4.8 mm의 고무 휠이었다. 시험 건본을 축 위에 놓고 대략 75초 동안 구동된 마모 표면에 대해 65%의 미끄럼 비율로 주행시켰다. 사용된 마모 표면은 120 그릿 3M-ite이었다. 시험 동안에 약 2.5 kg의 하중을 고무 휠에 적용하였다. 선형 최소 자승 곡선-적합도를 시간의 함수로서 중량 손실 데이터에 적용하였다. 선의 경사가 마모 속도이다. 기록된 마모 지수는 대조 화합물 마모 속도를 실험 화합물 마모 속도로 나눈 것에 100을 곱한 것이다. 따라서, 100 초과 마모 지수는, 실험 화합물이 대조 화합물에 비해 양호함(낮은 속도로 마모됨)을 나타낸다.
- [0266] **실시예 19-25**
- [0267] 상기 실시예에서와 유사한 방식으로, 표 III에 나타낸 바와 같이 작용기화-분지화 중합체 및 다-분지화 중합체(결합된 별형)를 사용함으로써 고무 조성물 및 가황물을 제조하였다. 각각의 샘플의 중합체 성분을 샘플에 대해 수행된 다양한 시험 결과와 함께 표 III에 나타낸다.



표 III

샘플 번호	19	20	21	22	23	24	25
부피단열 고무	100	90	80	80	80	80	80
천연 고무	-	10	20	10	10	10	10
각용기화-분지화 중합체 I 실시예 4	-	-	-	10	-	-	-
각용기화-분지화 중합체 II 실시예 5	-	-	-	-	10	-	-
각용기화-분지화 중합체 III 실시예 6	-	-	-	-	-	10	-
다-분지화-결합된 별형, 실시예 10	-	-	-	-	-	-	10
ML 1+4 @ 130°C:	39.9	40.1	40.1	44.0	39.5	41.6	36.1
분쇄 가공성	3	5	9	9	9	9	9
습태 강도 M50% (MPa)	0.235	0.262	0.329	0.388	0.331	0.388	0.317
점착성 (0일/5일)(g):	131/124	202/229	339/364	289/297	341/330	318/328	372/371
300% 모듈러스 @ 23°C (MPa):	6.47	6.74	6.90	6.82	6.68	6.31	6.49
인장 파단 응력 @ 23°C (MPa):	13.1	13.8	14.7	13.1	13.7	13.2	13.8
파단 신도 @ 23°C (%):	457	460	476	442	462	469	472
200% 모듈러스 @ 100°C (MPa):	3.18	3.22	3.29	3.27	3.24	3.13	3.09
인장 파단 응력 @ 100°C (MPa):	5.64	6.55	6.92	5.88	6.38	6.46	6.77
파단 신도 @ 100°C (%):	292	303	328	292	310	320	334
고리 인열, 인열 강도 @ 171°C (kPa):	14.7	14.2	13.1	13.9	13.9	14.9	14.5
고리 인열, 인열시 이동 @ 171°C (%):	438	405	383	395	389	422	413
펄보른 마모 계수 [65% 미끄럼]:	100	98	94	103	105	100	98
tan δ [비틀림 조각; 0°C; 5 Hz, 2%]:	0.172	0.173	0.170	0.166	0.174	0.178	0.194
G'(MPa) [비틀림 조각; 0°C; 5 Hz, 2%]:	4.23	4.19	4.03	4.05	3.98	3.88	3.98
G''(MPa) [비틀림 조각; 50°C; 5Hz, 2%]:	0.148	0.146	0.142	0.130	0.144	0.141	0.160
G'(MPa) [비틀림 조각; 50°C; 5Hz, 2%]:	3.07	2.97	2.86	2.92	2.80	2.78	2.70

실시예 26-34

[0270] 상기 샘플에서와 유사한 방식으로, 실시예 11 내지 13의 수지상그래프트 중합체를 사용함으로써 고무 조성물 및 가황물을 제조하였다. 각각의 샘플의 중합체 성분을 샘플에 대해 수행된 다양한 시험 결과와 함께 표 IV에 나타낸다.

[0268]

[0269]

표 IV

샘플 번호	26	27	28	29	30	31	32	33	34
부타디엔 고무	100	90	80	80	80	80	80	80	80
천연 고무(gphr):	-	10	20	10	10	10	-	-	-
수지상그라프트 BR (8% 비닐):	-	-	-	10	-	-	20	-	-
실시에 11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
수지상그라프트 BR (27% 비닐):	-	-	-	-	10	-	-	20	-
실시에 12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
수지상그라프트 BR (53% 비닐):	-	-	-	-	-	10	-	-	20
실시에 13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ML1+4 @ 130°C:	39.9	40.2	39.1	44.9	38.8	34.4	55.6	41.2	30.3
분쇄 가공성	3	5	9	8	9	9	4	5	8
슬래 경도 M50% (MPa):	0.228	0.238	0.311	0.289	0.305	0.292	0.269	0.287	0.269
점착성 (O일/5일) (g):	115/109	211/237	316/353	288/290	305/327	327/344	206/199	299/204	201/193
50% 모듈러스 @23°C (MPa):	0.96	0.95	0.92	0.97	0.95	0.94	1.13	0.92	0.97
300% 모듈러스 @23°C (MPa):	5.75	5.69	5.68	6.06	5.80	5.67	7.63	5.55	5.88
인장 파단 응력 @23°C (MPa):	13.5	13.3	13.3	13.5	12.3	12.6	14.2	12.7	11.7
인장 신도 @23°C (%):	5.87	5.14	5.13	5.03	4.74	4.98	4.55	5.05	4.66
인장 파단 응력 @100°C (MPa):	5.87	6.02	5.97	6.68	7.40	5.33	7.13	5.57	5.84
인장 신도 @100°C (%):	324	320	334	340	368	335	301	314	317
펄보론 마모 지수 [65% 미크론]:	100	99	94	101	96	82	106	92	77
Tan δ [비틀림 조각; 0°C; 5 Hz, 2%]:	0.190	0.188	0.181	0.184	0.185	0.187	0.197	0.191	0.200
G'(MPa) [비틀림 조각; 0°C; 5 Hz, 2%]:	4.13	4.16	4.19	4.06	4.01	4.27	4.70	4.13	4.35
Tan δ [비틀림 조각; 50°C; 5 Hz, 2%]:	0.158	0.154	0.150	0.154	0.152	0.154	0.162	0.162	0.166
G'(MPa) [비틀림 조각; 50°C; 5 Hz, 2%]:	2.92	2.96	2.96	3.03	2.81	2.96	3.30	2.81	2.96

[0271]

[0272]

[0273]

**실시에 35-36**

2-궤린 반응기에 3.05 lbs의 헥산 및 6.45 lbs의 부타디엔 배합물 (헥산 중 22 중량%)을 넣었다. 반응기의 외피를 80 °F로 가열하였다. 회분이 74 °F로 이르면 때, 11 mL의 1 M의 디이소부틸 알루미늄 수소화물 (DIBAH), 1.87 mL의 0.588 M 네오디움 베프사테이트, 0.24 mL의 0.09M 니켈 옥토에이트 및 3.3 mL의 1M 디에틸 알루미늄 클로라이드를 연속하여 첨가하고, 약 20 mL의 헥산으로 희석하였다. 반응기의 외피를 150 °F로 가열하였다. 35분의 반응 후에 188.1 °F에서 증합이 발열반응을 일으켰다. 30분 후에, 회분을 210 °F로 가열하였다. 분석을 위해 샘플을 적하하였다. 라우로일 퍼옥시드 용액 (0.044 g/mL에서 203 mL)을 반응기에 첨가하였다. 1시간 후에, 회분을 냉각시키고, 부틸화 히드록시 톨루엔 (BHT)을 함유하는 이소프로판올에 적하하였다. 생성물을 단리하고 드럼-건조시켰다. 하기 GPC 결과는 선형 중합체에 대해서만 타당하다; 따라서 Mw 및 Mn 값은 단지 근사 값이다.

**표 VII**

실시예 35	기초	최종
ML <sub>1,4</sub> @100°C	18.6	33.7
t80 @100°C (s)	5.3	22.1
묶은 용액 점도	2.33	2.35
겔%	2.3	0.5
GPC Mn (g/몰)	71,700	69,200
GPC Mw (g/몰)	291,200	276,100
GPC Mw/Mn	4.06	3.99
시스-1,4 부가	96.0	동일
트랜스-1,4 부가	3.4	동일
1,2 (비닐) 부가	0.6	동일

[0274]

[0275]

2-겔런 반응기에 2.85 lbs의 헥산 및 6.65 lbs의 부타디엔 배합물 (헥산 중 22 중량%)을 넣었다. 반응기의 외피를 80 °F로 가열하였다. 회분이 77 °F로 이르면 때, 35 mL의 0.68 M 트리이소부틸 알루미늄 (TIBA), 2.15 mL의 0.498 M 네오디움 베르사테이트, 0.24 mL의 0.09M 니켈 옥토에이트 및 3.2 mL의 1M 디에틸 알루미늄 클로라이드를 연속하여 첨가하고, 약 20 mL의 헥산으로 희석하였다. 반응기의 외피를 180 °F로 가열하였다. 24분의 반응 후에 216.3 °F에서 중합이 발열반응을 일으켰다. 30분 후에, 회분을 210 °F로 가열하였다. 분석을 위해 샘플을 적하하였다. 라우로일 퍼옥시드 용액 (0.044 g/mL에서 115 mL)을 반응기에 첨가하였다. 1시간 후에, 회분을 냉각시키고, BHT를 함유하는 이소프로판올에 적하하였다. 생성물을 단리하고 드럼-건조시켰다. 하기 GPC 결과는 선형 중합체에 대해서만 타당하다; 따라서 Mw 및 Mn 값은 단지 근사값이다.

**표 VIII**

실시예 36	기초	최종
ML <sub>1,4</sub> @100°C	18.8	46.6
t80 @100°C (s)	5.3	34.7
묶은 용액 점도	2.17	2.30
겔%	2.5	0.8
GPC Mn (g/몰)	56,300	56,800
GPC Mw (g/몰)	280,800	253,400
GPC Mw/Mn	4.98	4.46
시스-1,4 부가	95.8	동일
트랜스-1,4 부가	3.6	동일
1,2 (비닐) 부가	0.6	동일

[0276]

[0277]

가황물로 경화되는 고무 조성물을 제조하기 위하여 실시예 35 내지 36의 분지화 중합체를 사용하였다. 고무 조성물을 위한 배합비를 표 IX에 제공한다.

표 IX

배합비	
주 회분	(phr)
중합체	100
CB-N343	50
블랙 오일	10
스테아르산	2
왁스 배합물	1
산화아연	2.5
산토폴렉스 A.O.	0.95
최종 회분	(phr)
주 회분	166.45
황	1.3
DPG 촉진제	0.2
CBS 촉진제	1.7

[0278]

[0279]

300 그램 회분을 배합하기 위하여 브라베티 내부 혼합기를 사용하였다. 주 회분의 경우에, 110 °C의 내부 온도와 함께 60 RPM의 혼합기 속도를 사용하였다. 5분의 총 혼합 시간이 사용되고, 적하 온도는 160 내지 170 °C의 범위이었다. 주 회분 후 즉시 혼합물을 60 °C의 온도로 작동하는 분쇄기로 옮기고, 이곳에서 이것을 분쇄/시트화하고 이어서 실온으로 냉각하였다. 각각의 주 회분의 분쇄 처리 거동을 분쇄 배경, 이형성, 표면 조도 및 가장자리 품질 특징을 기초로 하여 등급을 매겼다. 주 회분과 경화제를 혼합기에 동시에 첨가함으로써 최종 회분을 혼합하였다. 초기 혼합기 온도는 70 °C이고, 혼합 속도는 40 RPM이었다. 혼합기로부터 2.5분 후에 최종 물질을 꺼내고 이 시간에 물질 온도는 90 내지 100 °C이었다. 최종 회분을 60 °C에서 분쇄기를 사용하여 분쇄하고 시트화하였다. 각각의 최종 회분의 분쇄 처리 거동은 분쇄 배경, 이형성, 표면 조도 및 가장자리 품질을 기초로 하여 등급을 매겼다. 주 회분 및 최종 회분으로부터의 등급 평균을 기초로 하여 각각의 원료에 대해 0 (불량) 내지 10 (우수) 범위의 분쇄 처리 등급을 매겼다. 습태 강도, 점착성, 결합된 고무, 무니 점도 및 유동학적 경화 거동을 포함하여, 생 (비경화) 화합물의 성질을 시험하였다. 고온 프레스에 놓여진 표준 금형에서 171 °C에서 15분 동안 경화함으로써 시트화 원료로부터 버튼 샘플 (9.4 mm 직경 × 15 mm 길이) 및 시트 (15.24 cm × 15.24 cm × 0.19 cm; 15.24 cm × 15.24 cm × 0.25 cm)을 형성하였다. 경화된 샘플의 기계적 및 점탄성 성질을 평가하였다. 이러한 시험의 결과를 표 X에 기재한다. 니켈-기재 촉매를 사용하여 고-시스 폴리부타디엔 중합체를 제조하기 위해 공지된 기술을 사용함으로써 합성된, 통상적으로 입수가능한 니켈 중합체 (Ni-BR)에 대하여, 그리고 네오디뮴 베르사테이트, 트리아이소부틸알루미늄 및 디에틸알루미늄 클로라이드를 촉매 성분으로서 사용하여 고-시스-폴리부타디엔을 제조하기 위해 공지된 기술을 사용함으로써 합성된 네오디뮴 중합체 (Nd-BR)에 대하여 비교를 수행하였다.

표 X

	Nd-BR	Ni-BR	샘플35	샘플36
기본 중합체 $ML_{1+4}$ @100°C:			18.6	18.8
기본 중합체 t80 @100°C (s):			5.3	5.3
최종 중합체 $ML_{1+4}$ @100°C:	39.2	45.8	33.7	46.6
최종 중합체 t80 @100°C (s)	4.7	6.8	22.1	34.7
Mw (kb/몰):	250	253	276	253
Mw/Mn:	2.40	3.05	3.99	4.45
화합물 $ML_{1+4}$ @130°C:	50.7	53.1	37.5	49.2
피크마 점착성(g):	240	207	518	366
생 자기 점착성 평균 박리하중(N):	4.1	-	15.3	-
습태 강도, M50% (MPa):	0.208	0.206	0.178	0.219
분쇄 가공성 불량률[1] → 우수[10]	6.5	8.5	9	9
50% 모듈러스 @23°C (MPa):	1.30	1.12	1.11	1.01
300% 모듈러스 @23°C (MPa):	9.56	8.36	8.34	8.22
인장 파단 응력 Tb @23°C (MPa):	13.1	12.6	13.1	12.4
파단 신도 Eb @23°C (%):	367	390	402	386
50% 모듈러스 @100°C (MPa):	1.24	1.02	1.08	1.11
200% 모듈러스 @100°C (MPa):	4.34	3.69	3.96	3.88
인장 파단 응력 Tb @100°C (MPa):	6.70	6.64	6.45	6.30
파단 신도 Eb @100°C (%):	269	298	283	258
고리 인열, 인열 강도 @171°C (kN/m):	39.2	36.4	38.9	35.2
고리 인열, 인열시 이동 @171°C (%):	398	467	482	413
램보른 마모 지수 (65% 미끄럼):	100	92	94	96
tan δ (비틀림 조각; -20°C; 5Hz, 2%):	0.198	0.230	0.232	0.220
G'(MPa) (비틀림 조각; -20°C; 5Hz, 2%):	5.87	5.61	6.25	5.97
tan δ (비틀림 조각; 0°C; 5Hz, 2%):	.0171	0.207	0.212	0.209
G'(MPa) (비틀림 조각; 0°C; 5Hz, 2%):	5.04	4.70	5.00	5.06
tan δ (비틀림 조각; 50°C; 5Hz, 2%):	0.134	0.766	0.170	1.169
G'(MPa) (비틀림 조각; 50°C; 5Hz, 2%):	4.03	3.62	3.76	3.62

[0280]

[0281]

본 발명의 범위 및 범주에서 벗어나지 않는 다양한 변형 및 변화가 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 여기에 기재된 예증을 위한 구현양태로만 제한되지 않는다.