



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036806
(43) 공개일자 2020년04월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 236/10 (2006.01) *B60C 11/00* (2006.01)
C08C 19/26 (2006.01) *C08F 4/48* (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01) *C08L 9/00* (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01) *C08L 91/00* (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 236/10 (2013.01)
B60C 1/0016 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7031265
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월16일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년10월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/069234
- (87) 국제공개번호 WO 2019/020419
 국제공개일자 2019년01월31일
- (30) 우선권주장
 17183495.5 2017년07월27일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
 트린세오 유럽 게엠베하
 스위스 8810 호르젠 주게르스트라쎄 231
- (72) 발명자
 에베르트 헬가르트
 독일 06114 할레 비테킨드슈트라쎄 8
 하이덴라이히 다니엘
 독일 06110 할레 루돌프-하임-슈트라쎄 11
 티레 스벤 케이 에이치
 독일 06120 할레 괴우첸베크 2
- (74) 대리인
 양영준, 조윤성

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **타이어용 인-시츄 중합체 혼합물**

(57) 요약

본 발명은 합성 고무 혼합물의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 혼합물은 높은 트랜스 함량의 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 고분자량 디엔 중합체 (A) 및 250 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 저분자량 디엔 중합체 (B)를 포함한다. 본 발명은 또한 여기에 개시된 방법에 따라 획득가능한 합성 고무 혼합물; 뿐만 아니라 상기 혼합물 및 타이어와 같은 물품을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08C 19/26 (2013.01)
C08F 4/48 (2013.01)
C08K 3/06 (2013.01)
C08K 3/36 (2013.01)
C08L 7/00 (2013.01)
C08L 9/00 (2013.01)
C08L 9/06 (2013.01)
C08L 91/00 (2019.08)
C08L 91/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

합성 고무 혼합물의 제조 방법으로서, 상기 혼합물은

부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래하는 고분자량 디엔 중합체 (A),

중합체 (A)는 부타디엔 단량체로부터 유래하는 단위체 55-100 중량% 및 방향족 비닐 단량체, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래하는 단위체 0-45 중량%를 가지며,

중합체 (A)는 또한 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 가지며,

여기서 부타디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체 형태로 중합체 사슬 내에 혼입됨;

및 250 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 저분자량 디엔 중합체 (B)를 포함하며,

여기서 상기 방법은 다음 단계를 포함하는, 방법:

유기 용매 중의 적어도 하나의 중합 개시제의 존재 하에서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 단량체, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 음이온 중합시키는 단계,

여기서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 단량체, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체를 중합시키는 단계는 다음을 포함함:

(i) 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 단량체, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체, 그리고 유기리튬 화합물, IIa족 금속 염, 및 유기알루미늄 화합물을 포함하는 중합 개시제의 제1 부분을 제공하고, 상기 부타디엔 단량체를 80 %, 바람직하게는 90 %의 최대 전환율까지 중합시켜 고분자량 디엔 중합체(A)를 수득하는 제1 단계, 여기서 부타디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체 형태로 상기 중합체 사슬 내에 혼입됨;

및 (ii) 유기리튬 화합물을 포함하는 중합 개시제의 제2 부분을 첨가하고

그리고 중합시켜 고분자량 디엔 중합체 (A) 및 저분자량 디엔 중합체 (B)의 혼합물을 수득하는 후속 제2 단계.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 단계 (i)에서 사용되는 상기 중합 개시제는 유기리튬 화합물로서 n-부틸리튬, IIa족 금속 염으로서 디(에틸렌글리콜)에틸 에테르의 바륨 염, 및 유기알루미늄 화합물로서 트리-n-옥틸알루미늄을 포함하는, 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 부타디엔 단량체 및/또는 상기 선택사항인 추가 공액 디엔 단량체는 1,3-부타디엔, 2-알킬-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-헵타디엔, 1,3-옥타디엔, 2-메틸-2,4-펜타디엔, 사이클로펜타디엔, 2,4-헥사디엔 및/또는 1,3-사이클로옥타디엔, 바람직하게는 1,3-부타디엔, 및/또는 2-메틸-1,3-부타디엔으로부터 선택되며; 및/또는 상기 비닐 방향족 단량체는 스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, α-메틸스티렌, 스틸벤, 2,4-디이소프로필스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 비닐 벤질 디메틸 아민, (4-비닐벤질)디메틸 아미노에틸 에테르, N,N-디메틸아미노에틸 스티렌, N,N-bis-(트리알킬실릴)아미노스티렌, tert-부톡시스티렌, 비닐피리딘 및/또는 디비닐벤젠으로부터 선택되는, 방법.

청구항 4

앞선 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체 (A) 및/또는 중합체 (B)는 적어도 하나의 관능기 성분의 첨가 및 반응에 의해 개질되는, 방법.

청구항 5

앞선 청구항 중 어느 한 항에 있어서, 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 1종 이상의 방향족 비닐 단량체, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체를 중합시키는 단계의 제1 및/또는 제2 단계는 60-150 °C의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 따라 획득가능한 합성 고무 혼합물.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 혼합물은 다음을 포함하는 합성 고무 혼합물:

(c) 부타디엔 단량체 및 선택사항으로 방향족 비닐 단량체, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래된 단위체를 갖고, 또한 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 가지며, 여기서 디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체의 형태로 중합체 사슬 내에 혼입되는, 100 중량부의 고분자량 디엔 중합체 (A);

및

(d) 부타디엔 단량체 및 선택사항으로 방향족 비닐 단량체, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래하는 단위체를 갖고, 또한 250 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는, 0.01 내지 20 중량부의 저분자량 디엔 중합체 (B).

청구항 8

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서, 디엔 중합체 (A)는 100,000 내지 180,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn), 및/또는 280,000 내지 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량, 및/또는 2.8-3.8의 다분산성 Mw/Mn을 갖는, 합성 고무 혼합물.

청구항 9

청구항 6 내지 청구항 8 중 어느 한 항의 혼합물을 포함하는 고무 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 스티렌 부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 합성 이소프렌 고무 및 천연 고무로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 추가 고무를 더욱 포함하는, 고무 조성물.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서, 충전제, 바람직하게는 실리카를 더욱 포함하는, 고무 조성물.

청구항 12

가교결합된 고무 조성물의 제조 방법으로서, 상기 방법은 1종 이상의 가황제를 청구항 6 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 따르는 합성 고무 혼합물 또는 청구항 9 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 따르는 고무 조성물에 첨가하고 상기 조성물을 가교결합시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 13

청구항 12의 방법에 따라 획득가능한 경화 고무 조성물.

청구항 14

청구항 13에 따르는 경화 고무 조성물을 포함하는 물품.

청구항 15

청구항 14에 있어서, 상기 물품은 타이어, 타이어 트레드(tire tread), 타이어 측벽(tire side wall), 컨베이어

벨트, 씰(seal) 또는 호스(hose)인, 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 합성 고무 혼합물의 제조 방법에 관한 것이며, 상기 혼합물은 높은 트랜스 함량의 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 고분자량 디엔 중합체 (A) 및 250 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 저분자량 디엔 중합체 (B)를 포함한다. 본 발명은 또한 여기에 개시된 방법에 따라 획득가능한 합성 고무 혼합물; 뿐만 아니라 상기 혼합물 및 타이어와 같은 물품을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 부타디엔 성분 내에 높은 트랜스 함량을 갖는 합성 고무는 우수한 기계적 물성을 갖고 따라서 트럭용 타이어 제조에 사용되어 온 것으로 알려져 있다. 높은 트랜스 함량을 갖는 중합체는 특히 음이온 중합에 의해 수득될 수 있다.

[0003] 과거에는, 개선된 타이어 성능을 갖는 자동차 및 트럭 산업용 타이어 제조용 중합체 조성물을 제공하는 요구가 증가하였다.

[0004] 그러나, 종래 기술의 조성물은 연료 소비 및 이산화탄소 방출의 감소(두 가지 모두 타이어의 구름 저항에 의해 영향을 받는다) 및 안전 요구(그립 성능 및 내마모성과 관련됨)와 같은 환경 측면에서 더더욱 많은 제한을 받기 때문에 개선의 여지가 있다.

[0005] 본 발명의 발명자들은 본 발명의 독립 청구항 1에 개시된 바와 같이 음이온 중합에 의해 획득가능한 합성 고무 혼합물,

[0006] 즉, 유기 용매 중의 적어도 하나의 중합 개시제의 존재 하에서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 음이온 중합시키는 단계, 여기서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체를 중합시키는 단계는 다음을 포함함: (i) 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체, 그리고 유기리튬 화합물, IIa족 금속 염, 및 유기알루미늄 화합물을 포함하는 중합 개시제의 제1 부분을 제공하고, 상기 부타디엔 단량체를 80 %, 바람직하게는 90 %의 최대 전환율까지 중합시켜 고분자량 디엔 중합체(A)를 수득하는 제1 단계, 여기서 부타디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체 형태로 상기 중합체 사슬 내에 혼입됨; 및 (ii) 적어도 유기리튬 화합물을 포함하는 중합 개시제의 제2 부분을 첨가하고 중합시켜 고분자량 디엔 중합체(A)와 저분자량 디엔 중합체 (B)의 혼합물을 수득하는 후속 제2 단계

[0007] 에 의해 획득가능한 합성 고무 혼합물이 개선된 제품 성능과 관련된 타이어, 바람직하게는 트럭 타이어와 같은 물품의 제조를 가능하게 하는 특히 우수한 특성과 관련이 있다는 것을 밝혀냈다. 이들 특성은 가교 중합체 제제의 감소된 DIN 마모, 및 60°C 값에서 상대적으로 낮은 tan δ를 포함하는 반면 인장 강도 및 파단 연신율은 충분한 값으로 유지된다.

발명의 내용

발명의 개요

[0008] 하나의 양상에서, 본 발명은 합성 고무 혼합물의 제조 방법에 관한 것이며,

[0009] 상기 혼합물은 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래하는 고분자량 디엔 중합체 (A), 여기서

[0010] 중합체 (A)는 부타디엔 단량체로부터 유래하는 단위체 55-100 중량% 및 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래하는 단위체 0-45 중량%를 가지며,

[0011] 중합체 (A)는 또한 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 가지며,

[0012] 여기서 부타디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체 형태로 중합체 사슬 내에 혼입됨;

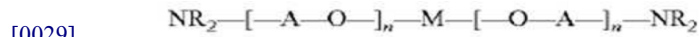
- [0014] 및 250 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 저분자량 디엔 중합체 (B)를 포함하며,
- [0015] 여기서 상기 방법은 다음 단계를 포함함:
- [0016] 유기 용매 중의 적어도 하나의 중합 개시제의 존재 하에서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 음이온 중합시키는 단계, 여기서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체를 중합시키는 단계는 다음을 포함함: (i) 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서,
- [0017] 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체, 그리고 유기리튬 화합물, IIa족 금속 염, 및 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 중합 개시제의 제1 부분을 제공하고, 상기 부타디엔 단량체를 80 %, 바람직하게는 90 %의 최대 전환율까지 중합시켜 고분자량 디엔 중합체(A)를 수득하는 제1 단계, 여기서 부타디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체 형태로 상기 중합체 사슬 내에 혼입됨; 및 (ii) 적어도 유기리튬 화합물을 포함하는 중합 개시제의 제2 부분을 첨가하고 중합시켜 고분자량 디엔 중합체(A)와 저분자량 디엔 중합체 (B)의 혼합물을 수득하는 후속 제2 단계.
- [0018] 본 발명은 따라서 인-시츄(in-situ) 방법, 즉 고분자량 디엔 중합체 (A) (이하에서는 또한 고분자량 성분이라 칭함) 뿐만 아니라 저분자량 디엔 중합체 (B) (이하에서는 또한 저분자량 성분이라 칭함)가, 개별적으로 제조되고 이후 물리적 혼합에 의해 개별 성분들을 혼합시키는 대신에, 단일 중합 과정에서 제조되는 방법을 개시한다.
- [0019] 여기에 개시된 바와 같이 유기 용매 중의 중합 개시제의 존재 하에서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 선택되는 1종 이상의 단량체의 음이온 중합 방법은 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래하는 고분자량 디엔 중합체 (A)를 산출하여, 여기서 중합체 (A)는 부타디엔 단량체로부터 유래하는 단위체 55-100 중량% 및 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래하는 단위체 0-45 중량%를 가진다. 중합체 (A)는 또한 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 가지며, 중합체 (A) 내에 혼입된 부타디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체 형태로 상기 중합체 사슬 내에 혼입된다.
- [0020] 상기 방법은 또한 250 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 저분자량 디엔 중합체 (B)를 산출한다. 이러한 저분자량 성분 (B) 및 고분자량 성분 (A)는 본 명세서에 기재된 혼합물에 함유된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

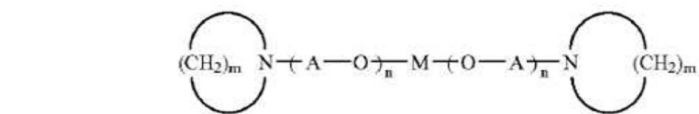
- [0021] **발명의 상세한 설명**
- [0022] 합성 고무 혼합물의 제조 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0023] 유기 용매 중의 적어도 하나의 중합 개시제의 존재 하에서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 선택되는 1종 이상의 단량체를 음이온 중합시키는 단계, 여기서 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체를 중합시키는 단계는 다음을 포함함: (i) 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서,
- [0024] 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체, 그리고 유기리튬 화합물, IIa족 금속 염, 및 유기 알루미늄 화합물을 포함하는 중합 개시제의 제1 부분을 제공하고, 상기 부타디엔 단량체를 80 %, 바람직하게는 90 %의 최대 전환율까지 중합시켜 고분자량 디엔 중합체(A)를 수득하는 제1 단계, 여기서 부타디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체 형태로 상기 중합체 사슬 내에 혼입됨; 및 (ii) 적어도 유기리튬 화합물을 포함하는 중합 개시제의 제2 부분을 첨가하고 중합시켜 고분자량 디엔 중합체(A)와 저분자량 디엔 중합체 (B)의 혼합물을 수득하는 후속 제2 단계.
- [0025] 임의의 특정 이론에 구속되기를 바라지 않으면서, 본 발명자는 특정 중합 개시제의 사용 및 단계 (i) 및 단계 (ii) 동안의 중합 개시제의 단계적 첨가가 고분자량 및 저분자량 성분 (A) 및 (B)의 혼합물을 산출하며 이러한 혼합물은 전통적인 물리적 혼합물과는 다르다고 판단한다. 구체적으로, 여기에 기재된 바와 같이 2 단계로 음이온 중합을 수행하면 표준적인 중래 기술 절차에 의해서는 수득될 수 없는 특별히 가치 있는 특성을 혼합물에 제공할 수 있음을 밝혔다.
- [0026] 본 발명의 방법의 단계 (i)에 사용되는 중합 개시제는 유기리튬 화합물, IIa족 금속 염 및 유기알루미늄 화합물을 포함한다.

[0027] 유기리튬 화합물은 공액 디올레핀 단량체를 중합하기 위한 공지된 일작용성 또는 다작용성 개시제 유형을 포함할 수 있으며; 유기리튬 개시제는 또한 관능화된 화합물일 수 있다. 바람직한 유기리튬 화합물은 에틸 리튬, 이소프로필 리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, n-헵틸리튬, tert-옥틸 리튬, n-에이코실 리튬, 페닐 리튬, 2-나프틸리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨일-리튬, 4-페닐부틸리튬, 사이클로헥실 리튬을 포함하며; n-부틸리튬이 특히 바람직한 유기리튬 화합물이다.

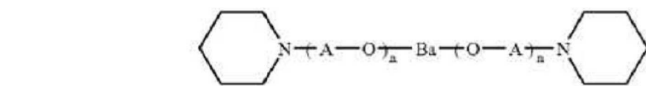
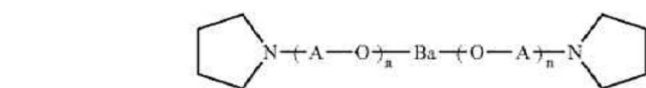
[0028] 여기에 개시된 방법의 제1 단계 동안 중합 개시제의 일부를 형성하는 IIa족 금속 염은 아미노 글리콜의 IIa족 금속 염 또는 글리콜 에테르의 IIa족 금속 염으로부터 선택될 수 있다. 아미노 글리콜의 IIa족 금속 염은 아래 구조식으로 표현될 수 있으며:



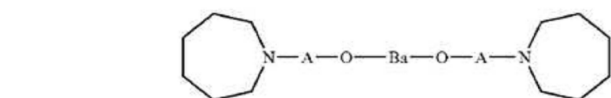
[0030] 여기서 R 그룹은 동일하거나 상이할 수 있으며 알킬 그룹(사이클로알킬 그룹 포함), 아릴 그룹, 알크아릴 그룹 또는 아릴알킬 그룹을 나타내며; 상기 구조식에서 M은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨으로부터 선택되는 IIa족 금속을 나타내며; 여기서 n은 2 내지 약 10의 정수를 나타내며; 여기서 A는 약 1 내지 약 6개 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 그룹을 나타낸다. 하나의 예에서, M은 스트론튬 또는 바륨을 나타낸다. 또 다른 예에서, M은 바륨을 나타낸다. 하나의 예에서, A는 2 내지 약 4개 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 그룹을 나타낸다. 또 다른 예에서, A는 2 내지 약 4개 탄소 원자를 함유하는 에틸렌 그룹을 나타낸다. R이 알킬 그룹을 나타내는 경우, 상기 알킬 그룹은 전형적으로 1 내지 약 12개 탄소 원자를 함유할 것이다. 하나의 예에서, R은 약 1 내지 약 8개 탄소 원자를 함유하는 알킬 그룹 또는 약 4 내지 약 8개 탄소 원자를 함유하는 사이클로알킬 그룹을 나타낸다. 또 다른 예에서, R은 약 1 내지 약 4개 탄소 원자를 함유하는 알킬 그룹을 나타낸다. 또 다른 예에서, n은 약 2 내지 약 4의 정수를 나타낸다. R이 아릴 그룹, 알크아릴 그룹, 또는 아릴알킬 그룹을 나타내는 경우, 상기 아릴 그룹, 알크아릴 그룹, 또는 아릴알킬 그룹은 전형적으로 약 6 내지 12개 탄소 원자를 함유할 것이다. R이 사이클로알킬 그룹을 나타내는 경우, IIa족 금속 염은 다음 구조식일 것이며:



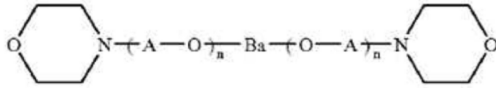
[0032] 여기서 m은 4 내지 약 8의 정수를 나타내며; n은 2 내지 약 10의 정수를 나타내며; M은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 또는 바륨으로부터 선택되는 IIa족 금속을 나타내며; A는 약 1 내지 약 6개 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 그룹을 나타내며, 여기서 A 그룹은 동일하거나 상이할 수 있다. 하나의 예에서, m은 5 내지 약 7의 정수를 나타내며, n은 약 2 내지 약 4의 정수를 나타내며, A는 2 내지 약 4개 탄소 원자를 함유하는 알킬렌 그룹을 나타낸다. 또 다른 예에서, M은 스트론튬 또는 바륨을 나타낸다. 또 다른 예에서, M은 바륨을 나타낸다. R이 사이클로알킬 그룹을 나타내는 바륨 염의 일부 예시적인 예는 다음을 포함하며:



[0034] 및



[0036] 여기서 A는 에틸렌 그룹을 나타내며, 여기서 A 그룹은 동일하거나 상이할 수 있으며, 그리고 n은 정수 2를 나타낸다. 바륨 염은 또한 산소 원자를 함유하는 사이클로알킬 그룹을 함유할 수 있다. 예를 들어, 바륨 염은 아래 구조식일 수 있으며:

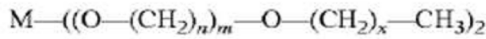


[0037]

[0038]

여기서 A는 에틸렌 그룹을 나타내며, 여기서 A 그룹은 동일하거나 상이할 수 있으며, 그리고 n은 정수 2를 나타낸다. 글리콜 에테르의 IIa족 금속 염은 아래 구조식으로 표현될 수 있으며:

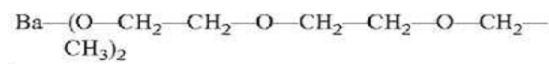
[0039]



[0040]

여기서 M은 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 또는 바륨으로부터 선택되는 IIa족 금속을 나타내며; n은 2 내지 10의 정수를 나타내며; m은 1 내지 6의 정수를 나타내며; 그리고 x는 1 내지 12의 정수를 나타낸다. 하나의 예에서, n은 2 내지 약 4의 정수를 나타내며, m은 2 내지 8의 정수를 나타내며, 그리고 x는 1 내지 8의 정수를 나타낸다. 또 다른 예에서, n은 2 내지 3의 정수를 나타내며, m은 2 내지 4의 정수를 나타내며, 그리고 x는 1 내지 4의 정수를 나타낸다. 또 다른 예에서, M은 스트론튬 또는 바륨을 나타내며, 바람직하게는 M은 바륨을 나타낸다. 또 다른 구체예에서, IIa족 금속 염은 아래 구조식의 디(에틸렌글리콜)에틸 에테르의 바륨 염이다:

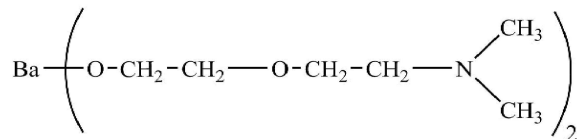
[0041]



[0042]

또 다른 구체예에서, IIa족 금속 염은 아래 구조식이다:

[0043]



[0044]

또 다른 구체예에서, IIa족 금속 염은 트리(에틸렌글리콜)에틸 에테르의 바륨 염 및 테트라(에틸렌글리콜)에틸 에테르의 바륨 염을 포함한다.

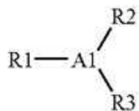
[0045]

유기리튬 화합물 대 IIa족 금속 염의 몰 비율은 전형적으로 약 0.1:1 내지 약 20:1의 범위 이내일 것이다. 하나의 예에서, 상기 몰 비율은 0.5:1 내지 약 15:1의 범위 이내이다. 또 다른 예에서, 유기리튬 화합물 대 IIa족 금속 염의 몰 비율은 약 1:1 내지 약 6:1의 범위 이내이다. 또 다른 예에서, 상기 몰 비율은 약 2:1 내지 약 4:1의 범위 이내이다.

[0046]

유기리튬 화합물은 일반적으로 단량체 100 g 당 약 0.1 내지 약 2 mmol의 범위 이내의 양으로 단계 (i) 동안 중합 매질에 존재할 것이다. 하나의 예에서, 단량체 100 g 당 약 0.4 mmol 내지 단량체 100 g 당 약 0.17 mmol의 유기리튬 화합물이 사용될 수 있다. 또 다른 예에서, 중합 매질 내에서 단량체 100 g 당 약 0.8 mmol 내지 단량체 100 g 당 약 1.4 mmol의 유기리튬 화합물이 사용될 수 있다. 촉매계의 유기알루미늄 화합물은 하기 구조식으로 나타낼 수 있으며:

[0047]



[0048]

여기서 R1은 알킬 그룹(사이클로알킬 포함), 아릴 그룹, 알크아릴 그룹, 아릴알킬 그룹, 또는 수소로부터 선택되며; R2 및 R3는 알킬 그룹(사이클로알킬 포함), 아릴 그룹, 알크아릴 그룹, 또는 아릴알킬 그룹으로부터 선택된다. R1, R2, 및 R3는, 예를 들어, 1 내지 8개 탄소 원자를 함유하는 알킬 그룹을 나타낼 수 있다. 사용될 수 있는 유기알루미늄 화합물의 일부 예시적인 예는 디에틸 알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필 알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸 알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드, 디페닐 알루미늄 하이드라이드, 디-p-톨일 알루미늄 하이드라이드, 디벤질 알루미늄 하이드라이드, 페닐 에틸 알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필 알루미늄 하이드라이드, p-톨일 에틸 알루미늄 하이드라이드, p-톨일 n-프로필 알루미늄 하이드라이드, p-톨일 이소프로필 알루미늄 하이드라이드, 벤질 에틸 알루미늄 하이드라이드, 벤질 n-프로필 알루미늄 하이드라이드 및 벤질 이소프로필 알루미늄 하이드라이드, 트리메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 트리-n-프로필 알루미늄, 트리이소프로필 알루미늄, 트리-n-부틸 알루미늄, 트리이소부틸 알루미늄, 트리펜틸 알루

미늄, 트리헥실 알루미늄, 트리사이클로헥실 알루미늄, 트리옥틸 알루미늄, 트리페닐 알루미늄, 트리-p-톨일 알루미늄, 트리벤질 알루미늄, 에틸 디페닐 알루미늄, 에틸 디-p-톨일 알루미늄, 에틸 디벤질 알루미늄, 디에틸 페닐 알루미늄, 디에틸 p-톨일 알루미늄, 디에틸 벤질 알루미늄 및 또 기타 트리유기알루미늄 화합물이다. 바람직한 유기알루미늄 화합물은 트리도데실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리-n-데실알루미늄, 트리에틸 알루미늄 (TEAL), 트리-n-프로필 알루미늄, 트리아소부틸 알루미늄 (TIBAL), 트리헥실 알루미늄, 및 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드 (DIBA-H)를 포함한다.

- [0049] 하나의 예에서, 유기알루미늄 화합물은 13개 미만의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 이러한 유기알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리-이소-프로필알루미늄, 트리-이소부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 및 트리-n-부틸알루미늄을 포함한다. 유기알루미늄 화합물 대 IIa족 금속 염의 몰 비율은 약 0.1:1 내지 약 20:1의 범위 이내이다. 또 다른 예에서, 상기 몰 비율은 약 0.5:1 내지 약 15:1이다. 또 다른 예에서, 유기알루미늄 화합물 대 IIa족 금속 염의 몰 비율은 약 1:1 내지 약 8:1의 범위 이내이다. 또 다른 예에서, 상기 몰 비율은 약 2:1 내지 약 6:1의 범위 이내이다. 유기알루미늄 화합물은 일반적으로 단량체 100 g 당 약 0.01 mmol 내지 단량체 100 g 당 약 20 mmol의 범위 이내의 양으로 중합 매질 내에 존재할 것이다. 또 다른 예에서, 단량체 100 g 당 약 0.133 mmol 내지 단량체 100 g 당 약 2.66 mmol의 유기알루미늄 화합물이 사용될 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따르는 중합 과정의 제1 단계 (i) 동안 바람직하게 사용될 수 있는 특히 바람직한 중합 개시제는 n-부틸리튬, 트리-n-옥틸알루미늄 및 디(에틸렌글리콜)에틸 에테르의 바륨 염을 포함한다.
- [0051] 중합 개시제의 제2 부분으로서 여기에 개시된 방법의 단계 (ii) 동안 첨가되는 중합 개시제(이하에서 또한 단계 (ii) 개시제로 칭함)는 적어도 유기리튬 화합물을 포함한다. 이러한 유기리튬은 본 방법의 제1 단계 (i) 동안 사용되는 중합 개시제의 제1 부분과 관련하여 본 명세서에 개시된 유기리튬 화합물의 목록으로부터 선택된다.
- [0052] 바람직한 구체예에서, 단계 (ii) 동안 첨가되는 중합 개시제는 유기리튬 성분으로 구성된다. 바람직하게는, 이러한 단계 (ii) 개시제는 에틸 리튬, 이소프로필 리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, n-헵틸리튬, tert-옥틸리튬, n-에이코실 리튬, 페닐 리튬, 2-나프틸리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨일-리튬, 4-페닐부틸리튬, 사이클로헥실 리튬으로부터 선택되며; n-부틸리튬이 특히 바람직한 유기리튬 화합물이다.
- [0053] 대안적인 구체예에서, 단계 (ii) 개시제는 단계 (i)에서 사용되는 개시제에 상응한다. 본 발명의 이러한 구체예에서, 단계 (ii) 개시제는 따라서 또한 유기리튬 화합물 및 유기리튬 화합물에 부가하여 IIa족 금속 염을 포함한다. 특히 바람직한 구체예에서, 단계 (ii) 개시제의 조성은 단계 (i) 동안 중합 개시제의 제1 부분으로서 사용되는 중합 개시제의 조성 과 동일하다.
- [0054] 바람직하게는, 제2 단계 (ii) 동안 사용되는 중합 개시제의 양은 단량체 100 g 당 약 10 내지 약 400 mmol의 범위 이내이다.
- [0055] 전형적으로, 전술한 바와 같이, 단량체, 즉 부타디엔 단량체 및 선택사항으로서 하나 이상의 알파 올레핀 및 선택사항으로 추가 공액 단량체의 중합화는 0°C 초과 온도에서 수행된다. 바람직한 구체예에서, 중합화 온도는 20°C-170°C의 범위이며, 더욱 바람직하게는 60°C-150°C의 범위이며, 가장 바람직하게는 90°C-110°C의 범위이다.
- [0056] 임의의 불활성 유기 용매가 여기에 개시된 중합 반응에 적합하게 사용될 수 있다. 하나의 구체예에서, 비제한적으로, 부탄, 부텐, 펜탄, 사이클로헥산, 톨루엔, 헥산, 헵탄 및 옥탄을 포함하는, 비극성 방향족 및 비-방향족 용매로부터 선택된다. 바람직한 구체예에서, 용매는 부탄, 부텐, 사이클로헥산, 헥산, 헵탄, 톨루엔 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0057] 바람직하게는, 중합화되는 단량체의 고체 함량은 단량체와 용매의 전체 중량에 기초하여, 5 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30 중량%, 및 가장 바람직하게는 15 내지 25 중량%이다. 용어 "단량체의 전체 고체 함량"(여기서 TSC로 약칭함), "단량체의 고체 함량", 또는 유사한 용어는, 여기서 사용되듯이, 용매와 단량체(예컨대, 1,3-부타디엔 및 스티렌)의 전체 중량에 기초하여, 단량체의 전체 질량(또는 중량) 백분율을 의미한다.
- [0058] 여기에 개시된 방법의 일부를 형성하는 음이온 중합화 단계는, 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가로 선택적인 공액 디엔 단량체, 뿐만 아니라 중합 개시제의 제1 부분을 제공하고; 그리고 상기 부타디엔 단량체 및, 선택사항으로서, 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가로 선택적인 공액 디엔 단량체를 적어도 80%의 최대 전환율까지 중합시켜 고분자량 성분 (A)를 수득하는 제1 단계 (i)를 포함한다. 용어 "적어도 80%의 최대 전환율" 또는 이와 유사한 표현은 제공된 단량체의 양에 기초한 전환에 관한 것이다. 바람직한 구체예에서, 전환율은 제공된 단량체의 양에 기초하여 90 중량%, 바람직하게는 94 중량%이다.

용어 "전환율"은, 여기에 사용되듯이, 중합 개시제의 제2 부분을 첨가하는 후속 제2 단계 (ii)를 수행하기 이전에 제1 단계 (i)의 종점에서 주어진 중합 반응기에서의 단량체 전환(예를 들어 스티렌과 1,3-부타디엔의 전환의 합)을 의미한다.

[0059] 중합 개시제의 제2 부분을 첨가하고 중합화하는 제2 단계 (ii)는 저분자량 성분을 산출하고 제공된 단량체의 완전한 전환까지 수행된다. 본 발명의 내용에서 완전한 전환은 각 단량체의 1000 ppm, 더욱 바람직하게는 500 ppm 또는 그 미만의 최대 잔류 단량체 양을 의미한다.

[0060] 여기에 개시된 바와 같이 두 단계에서 음이온 중합의 단계를 수행하는 것은 높은 트랜스 함량을 갖는 고분자량 디엔 중합체 (A)의 제공을 가능하게 하고 따라서 65 중량% 또는 그 이상의 부타디엔 단량체가 트랜스 이성질체 형태로 중합체 사슬 내에 혼입되고, 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 가지며; 동시에, 250 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 저분자량 디엔 중합체(B)를 제공한다. 저분자량 중합체(B)는 전형적으로 50 중량% 또는 그 이상의 트랜스 함량을 가진다. 즉, 중합체 (B)의 중합체 사슬에 존재하는 부타디엔 단량체의 50 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체 형태로 중합체 사슬 내에 혼입된다.

[0061] 개시제의 양, 온도 및 중합 개시제의 제2 부분의 첨가시에 도달하는 전환율에 의존하여, 혼합물 내의 고분자량 성분의 분자량(Mn)뿐만 아니라 저분자량 성분의 분자량뿐만 아니라 두 성분의 함량이 조절될 수 있다.

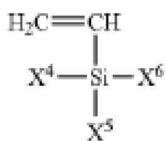
[0062] 부타디엔 단량체 및 선택사항인 공액 디엔 단량체의 예시적인 예는, 비제한적으로, 1,3-부타디엔, 2-알킬-1,3-부타디엔, 이소프렌 (2-메틸-1,3-부타디엔), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 1,3-헥사디엔, 1,3-헵타디엔, 1,3-옥타디엔, 2-메틸-2,4-펜타디엔, 사이클로펜타디엔, 2,4-헥사디엔, 1,3-사이클로옥타디엔, 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 공액 디엔 단량체는, 비제한적으로, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0063] 부타디엔 단량체 및 선택사항인 추가적인 공액 디엔 단량체에 부가하여, 하나 이상의 알파 올레핀 단량체(들)이 중합 단계를 위하여 선택사항으로서 제공될 수도 있다.

[0064] α-올레핀 단량체의 적절한 예는, 비제한적으로, 비닐 실란, 바람직하게는 스티렌 및 그 유도체로부터 선택되는 비닐 방향족 단량체를 포함하며, 비제한적으로, C1-4 알킬 치환 스티렌, 예컨대 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 2,4,6-트리메틸스티렌, α-메틸스티렌, 및 스티벤, 2,4-디이소프로필스티렌, 4-tert-부틸스티렌, 비닐 벤질 디메틸아민, (4-비닐벤질)디메틸 아미노에틸 에테르, N,N-디메틸아미노에틸 스티렌, N,N-bis-(트리알킬실릴)아미노스티렌, tert-부톡시스티렌, 비닐피리딘, 1,2-디비닐벤젠, 1,3-디비닐벤젠 및 1,4-디비닐벤젠을 포함하는 디비닐벤젠을 포함한다.

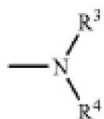
[0065] 비닐 실란의 바람직한 예는 아래에 정의된 화학식 (VI), 화학식 (IA), 화학식 (IB), 화학식 (4) 및 화학식 (2)의 비닐 실란 화합물 또는 화학식 (5)의 멀티비닐아미노실란 화합물, 및/또는 그 조합이다.

[0066] (i) 화학식 (VI)에 따르는 비닐 실란:



[0067]

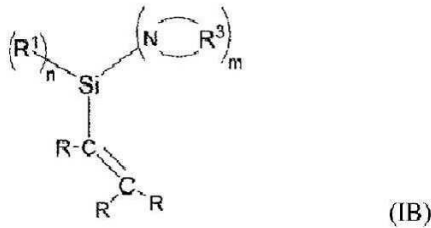
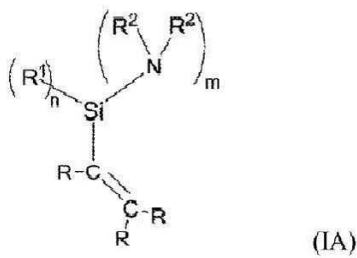
[0068] 여기서 X⁴, X⁵, 및 X⁶는 독립적으로 화학식 (VIa) 그룹, 하이드로카르빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카르빌 그룹을 의미하며, X⁴, X⁵, 및 X⁶ 중 적어도 하나는 화학식 (VIa)의 그룹이며,



[0069]

[0070] 여기서 R³ 및 R⁴는 독립적으로 1 내지 10개 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 그룹, 1 내지 10개 탄소 원자를 갖는 치환된 하이드로카르빌 그룹, 실릴 그룹, 또는 치환된 실릴 그룹을 의미하며, R³ 및 R⁴는 질소 원자와 함께, 고리를 형성하도록 결합될 수도 있으며, 그리고

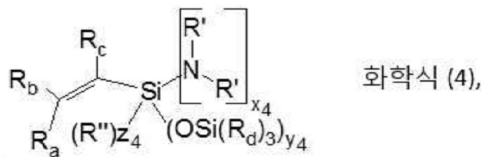
[0071] (ii) 화학식 (1A) 및 화학식 (1B)에 따르는 비닐 실란



[0072]

[0073] 여기서 n은 0-2로 구성된 군으로부터 선택되는 정수이며, m은 1-3으로 구성된 군으로부터 선택되는 정수이며, 단 m과 n의 합은 3이며; 여기서 각각의 R은 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴 그룹이며; 여기서 각각의 R¹은 독립적으로 하이드로카르빌 그룹이며; 여기서 각각의 R²는 독립적으로 2 내지 12개 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 그룹이며; 여기서 각각의 R³는 독립적으로 2 내지 12개 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌렌 그룹이며; 그리고 여기서 하나 이상의 R²는 m이 1보다 큰 경우 2개의 질소 원자 사이에서 다리를 형성하며; 그리고

[0074] (iii) 화학식 (4)에 따르는 비닐 실란



[0075]

[0076] 여기서 Rd는 독립적으로 C1-C18 하이드로카르빌로부터 선택되며; R'는 C1-C6 하이드로카르빌로부터 선택되며; Ra, Rb 및 Rc는 독립적으로 수소, 메틸, 에틸 및 비닐로부터 선택되며; x4 및 y4는 독립적으로 1 및 2로부터 선택되는 정수이며; z4는 0 및 1로부터 선택되는 정수이며; 그리고 x4+y4+z4=3이며; R'는 독립적으로 C1-C12 알킬, C2-C12 알켄일, C6-C18 아릴, C7-C18 알킬아릴, 및 트리(C1-C6 알킬, C6-C12 아릴 또는 C7-C18 (알킬아릴)실릴)로부터 선택되며, 여기서 2개의 R' 그룹은 연결되어 고리를 형성할 수도 있고 상기 고리는, Si-결합된 질소 원자에 추가하여, 하나 이상의 산소 원자, 질소 원자, >N(C1-C6 알킬) 그룹 및 황 원자를 함유할 수도 있으며; 그리고 하나의 R'은 -Si(CRc=CRaRb)(OSi(Rd)3)y4(R'')z4일 수 있으며, 여기서 Ra, Rb, Rc, Rd, R'', y4 및 z4는 독립적으로 앞서 정의된 바와 같으며 y4+z4=2이다.

[0077] 화학식 (4)의 비닐실란 화합물의 바람직한 구체예에서, 파라미터 및 치환체는 아래 값들을 취한다:

[0078] a) (Rd)₃는 (메틸, 메틸, t-부틸) 또는 (페닐, 페닐, 페닐) 또는 (t-부틸, 페닐, 페닐) 또는 (헥실, 헥실, 헥실)이며; R'은 독립적으로 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 및 벤질(메틸 그룹을 통하여 결합됨)로부터 선택되거나, 또는 -NR'R'은 모르폴린 그룹, 피롤리딘 그룹, 피페리딘 그룹, C1-C6 알킬피페라진 또는 옥사졸리딘 그룹을 형성하며; R''은 메틸이며; Ra, Rb 및 Rc는 각각 수소이며; 그리고 x4=y4=z4=1이며;

[0079] b) (Rd)₃는 (메틸, 메틸, t-부틸) 또는 (헥실, 헥실, 헥실)이며; R'은 독립적으로 메틸 및 에틸로부터 선택되거나, 또는 -NR'R'은 모르폴린 그룹, 피롤리딘 그룹, 피페리딘 그룹, C1-C6 알킬피페라진 또는 옥사졸리딘 그룹을 형성하며; R''은 메틸이며; Ra, Rb 및 Rc는 각각 수소이며; 그리고 x4=2, y4=1 및 z4=0이며;

[0080] c) (Rd)₃는 (메틸, 메틸, t-부틸) 또는 (헥실, 헥실, 헥실)이며; R'은 독립적으로 메틸 및 에틸로부터 선택되거나

나, 또는 -NR'R'은 모르폴린 그룹, 피롤리딘 그룹, 피페리딘, C1-C6 알킬피페라진 그룹 및 옥사졸리딘 그룹을 형성하며; R"은 메틸이며; Ra 및 Rb는 각각 수소이고 Rc는 비닐이며; 그리고 x4=y4=z4=1이다.

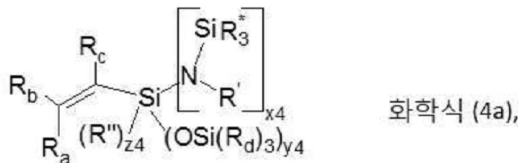
[0081] 화학식 (4)의 비닐실란 화합물의 바람직한 구체예는 다음과 같다:

[0082] (tert-부틸디메틸실록시)(피페리딘일)-메틸(비닐)실란, (tert-부틸디메틸실록시) -4-(N-메틸피페라진일)-메틸(비닐)실란 ,

[0083] (tert-부틸디메틸실록시)-4-(N-에틸피페라진일)-메틸(비닐)실란 , (tert-부틸디메틸실록시-4-(N-프로필피페라진일)-메틸(비닐)실란, (tert-부틸디메틸실록시)-4-(N-부틸피페라진일)-메틸(비닐)실란 , (tert-부틸디메틸실록시) -4-(N-헥실피페라진일)-메틸(비닐)실란 , (tert-부틸디메틸실록시)(디벤질아미노)-메틸(비닐)실란 , (tert-부틸디메틸실록시)(디사이클로헥실아미노)-메틸(비닐)실란 및/또는 (tert-부틸디메틸실록시)(디부틸아미노)-메틸(비닐)실란.

[0084] (iv) 화학식 (4a)에 따르는 비닐 실란

[0085] 또 다른 바람직한 구체예에서, 화학식 (4)의 비닐실란 화합물은 아래에 정의된 바와 같이, 화학식 (4a)로 제시된다.



[0086]

[0087] 여기서 R*은 독립적으로 C1-C6 알킬, C6-C12 아릴 및 C7-C18 알킬아릴로부터 선택되며, 나머지 그룹 및 파라미터는 화학식 (4)에 대한 정의와 같다.

[0088] 화학식 (4a)의 비닐실란 화합물의 바람직한 구체예는 (tert-부틸디메틸실록시)[(트리메틸실릴)-프로필아미노]메틸(비닐)실란(tert-부틸디메틸실록시)-[(트리메틸실릴)메틸아미노]메틸(비닐)실란, (tert-부틸디메틸실록시)[(트리메틸실릴)에틸아미노]메틸(비닐)실란, (tert-부틸디메틸실록시)[(트리메틸실릴)-부틸아미노]메틸(비닐)실란, (tert-부틸디메틸실록시)-[(디메틸페닐실릴)프로필아미노]메틸(비닐)실란, (tert-부틸디메틸실록시)[(디메틸페닐실릴)에틸아미노]메틸(비닐)실란, 및 (tert-부틸디메틸실록시)[(디메틸-페닐실릴)메틸아미노]메틸(비닐)실란이다.

[0089] 비닐실란 화합물은, 앞서 기술된 바와 같이, 대만(R.O.C.) 특허 출원 제103128797호에 더욱 상세하게 기재되어 있으며, 이는 그 전체가 참조로 수록된다.

[0090] (v) 화학식 (5)에 따르는 비닐 실란

[0091] 화학식 (5)의 멀티비닐아미노실란 화합물은 아래와 같이 정의되며:

[0092] (A1)—Bn1 화학식 (5),

[0093] 여기서 A1은 적어도 2개의 아미노 그룹을 갖는 유기 그룹이며; 각각의 B는 독립적으로 그룹

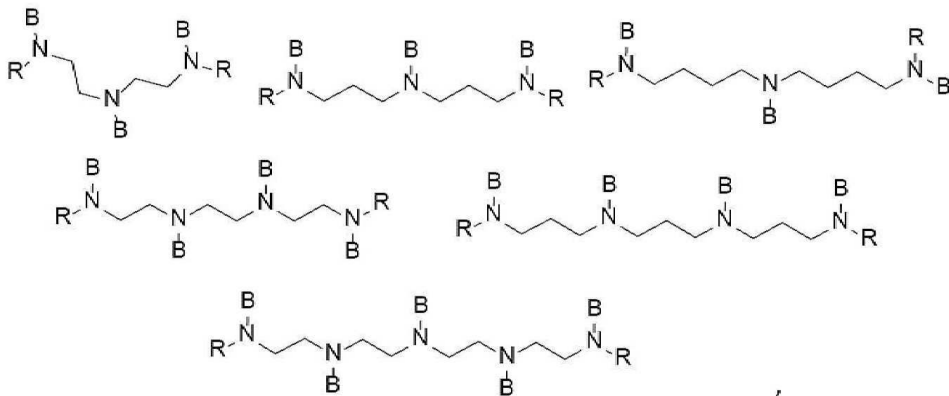
[0094] -Si(R51)(R52)(R53)로부터 선택되며, 여기서 R51, R52 및 R53은 각각 독립적으로 비닐, 부타디엔일, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸 및 페닐로부터 선택되며, R51, R52 및 R53 중 적어도 하나가 비닐 및 부타디엔일로부터 선택되는 경우, 각각의 그룹 B는 그룹 A1의 아미노 그룹의 치환체이고, 그룹 A1의 아미노 그룹의 적어도 2개는 각각 적어도 하나의 그룹 B에 의해 치환되며; 그리고 n1은 적어도 2의 정수, 바람직하게는 2 내지 6으로부터 선택되는 정수이며; 그리고 그룹 A1 중의 모든 아미노 그룹은 3차 아미노 그룹이다.

[0095] 화학식 (5)의 멀티비닐아미노실란은 적어도 하나의 에틸렌계 불포화 실릴 그룹 B로 치환된 적어도 2개의 아미노 그룹을 갖는다. 표현 "그룹 B는 아미노 그룹의 치환체이다" 또는 "그룹 B로 치환된 아미노 그룹"은 여기서 아미노 그룹의 질소 원자에 대한 그룹 B의 결합, 즉 >N-Si(R51)(R52)(R53)를 기술하기 위하여 사용된다. 그룹 A1의 아미노 그룹은 0, 1 또는 2개 그룹 B로 치환될 수 있다. 그룹 A1의 모든 아미노 그룹은 3차 아미노 그룹, 즉 수소 원자를 갖지 않는 아미노 그룹이다. 유기 그룹 A1은 바람직하게는 중합 수소를 갖지 않는 그룹이다. 용어 "중합 수소(polymerization hydrogen)"는 여기서 본 발명과 관련하여 불활성이 아닌 수소 원자, 즉 공액 디엔, 예컨대 부타디엔 또는 이소프렌의 음이온 중합에서 반응할 것인 수소 원자를 지시하도록 사용된다. 유기 그룹

A1은 또한 바람직하게는 친전자성 그룹을 갖지 않는 그룹이다. 용어 "친전자성 그룹"은 본 발명과 관련하여 모델 개시체로서 n-부틸리튬과 반응할 것이거나 및/또는 공액 디엔, 예컨대 부타디엔 또는 이소프렌의 음이온 중합에서 리빙 사슬(living chain)과 반응할 것인 그룹을 지시하도록 사용된다. 친전자성 그룹은 알킬, (카르보) 양이온, 할로겐 원자, Si-O, Si-S, Si-할로겐 그룹, 금속-C-그룹, 니트릴, (티오)-카르복실레이트, (티오)카르복실릭 에스테르, (티오)안하이드라이드, (티오)케톤, (티오)알데히드, (티오)시아네이트, (티오)-이소시아네이트, 알코올, 티올, (티오)설페이트, 설포네이트, 설파메이트, 설피온, 설피록사이드, 이민, 티오케탈, 티오아세탈, 옥심, 카르바존, 카르보디이미드, 우레아, 우레탄, 디아조늄 염, 카바메이트, 아마이드, 니트론, 니트로 그룹, 니트로사민, 크산토게네이트, 포스판, 포스페이트, 포스핀, 포스포네이트, 보론산, 보론산 에스테르, 등을 포함한다.

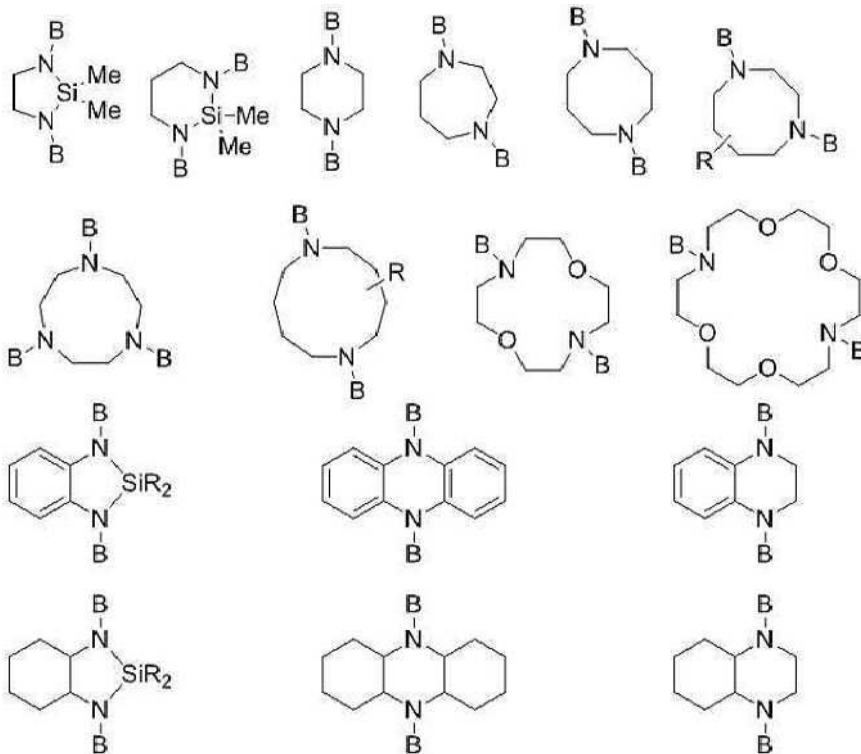
[0096] 더욱 바람직하게는, 유기 그룹 A1은 중합 수소 뿐만 아니라 친전자성 그룹도 포함하지 않는 그룹이다.

[0097] 바람직한 구체예에서, 화학식 (5)의 멀티비닐아미노실란은 아래 화합물들로부터 선택된다:



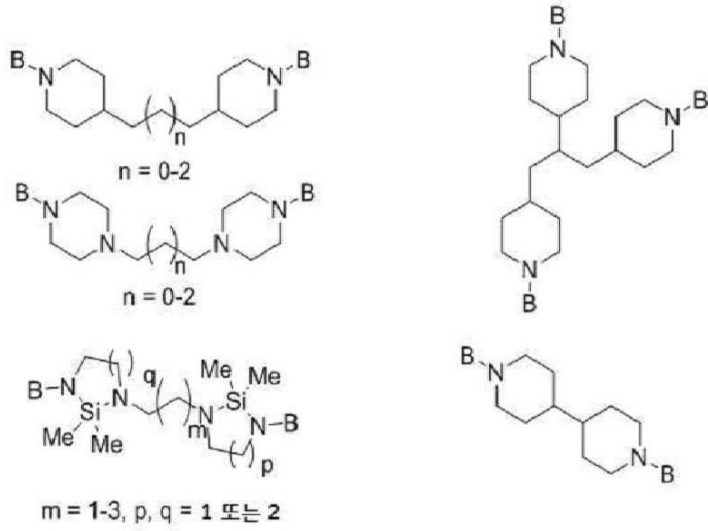
[0098]

[0099] 여기서 각각의 R은 독립적으로 B 및 C1-C6 알킬, 또는 벤질로부터 선택되며, 화학식 (5)의 동일한 제한 및 단서가 그룹 B에 적용된다.

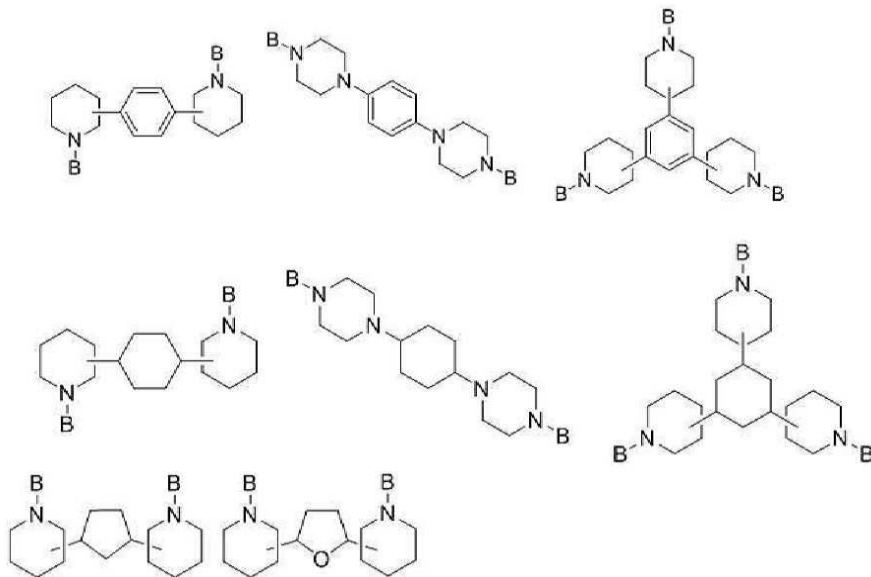


[0100]

[0101] 여기서 R은 C1-C6 알킬 그룹이며, 화학식 (5)의 동일한 제한 및 단서가 그룹 B에 적용된다.

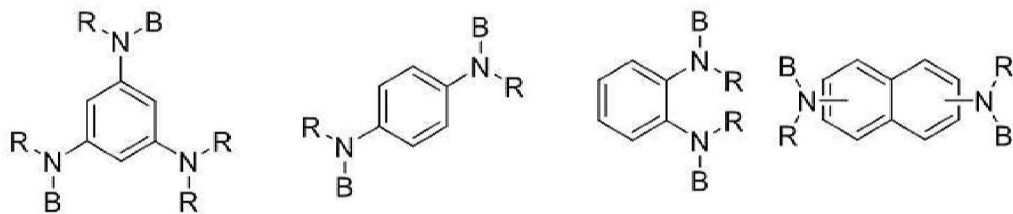


[0102]

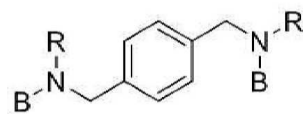


[0103]

[0104] 여기서 화학식 (5)의 동일한 제한 및 단서가 그룹 B에 적용된다.

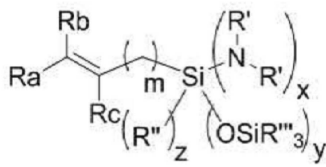


[0105]



[0106] 여기서 각각의 R은 독립적으로 B, C1-C4 알킬 및 페닐로부터 선택되며, 화학식 (5)의 동일한 제한 및 단서가 그룹 B에 적용된다.

[0107] (v) 화학식 (2)에 따르는 비닐 실란



(화학식 2)

[0108]

[0109] 여기서

[0110] R'은 독립적으로 C₁-C₁₂ 알킬, C₂-C₁₂ 알켄일, C₆-C₁₈ 아릴 및 C₇-C₁₈ 알킬아릴로부터 선택되며, 여기서 2개의 R' 그룹은 연결되어 고리를 형성할 수도 있고 상기 고리는, Si-결합된 질소 원자에 추가하여, 하나 이상의 산소 원자, 질소 원자, >N(C₁-C₆ 알킬, C₆-C₁₈ 아릴, C₇-C₁₈ 알킬아릴) 그룹 및 황 원자를 함유할 수도 있으며;

[0111] R''은 C₁-C₆ 하이드로카르빌로부터 선택되며;

[0112] R'''은 독립적으로 C₁-C₁₈ 하이드로카르빌로부터 선택되며;

[0113] R_a, R_b 및 R_c는 독립적으로 수소, 메틸, 에틸 및 비닐로부터 선택되며;

[0114] x는 1 및 2로부터 선택되는 정수이고; y는 0, 1 및 2로부터 선택되는 정수이고; z는 0, 1 및 2로부터 선택되는 정수이고; 그리고 x+y+z=3이며;

[0115] m은 0 및 1로부터 선택되는 정수이고; 단, R_a, R_b 및 R_c 중 어느 것도 비닐이 아닌 경우, m=0이다.

[0116] 바람직하게는, 단량체의 전체 양이 단계 (i)의 시작에서 제공된다. 대안적인 구체예에서, 중합 반응을 위해 사용되는 단량체의 적어도 25 중량%의 최소량을 단계 (i)의 시작에서 제공하고 단량체의 나머지 부분, 즉 0 내지 75 중량%를 추후 시점에서 첨가하는 것도 가능하다. 개별 단량체의 양, 즉 부타디엔 단량체, 선택사항인 방향족 비닐 화합물, 선택사항인 알파 올레핀 및 선택사항인 또 다른 공액 디엔 단량체의 양은 여기에 개시된 중합 과정이 55 내지 100 중량%의 부타디엔 단량체로부터 유래된 단위체를 갖는 중합체 (A)를 산출하는 한편 나머지 0-45 중량%의 구조 단위체는 선택사항인 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 선택사항인 또 다른 공액 디엔 단량체로부터 유래되도록 결정된다.

[0117] 단계 (i)에서 제공되는 바람직한 단량체 조성물은 다음을 포함한다: 100 : 0 내지 55 : 45 wt%의 함량 비율의 1,3-부타디엔, 및 스티렌; 대안적인 구체예에서, 바람직한 단량체 조성물은 1,3-부타디엔, 이소프렌 및 스티렌을 포함한다.

[0118] 본 발명의 바람직한 구체예에서, 방법은 고분자량 디엔 중합체 (A) 및/또는 저분자량 디엔 중합체 (B)의 관능기화(functionalization)를 더욱 포함한다. 이러한 관능기화는 적절한 관능기를 도입하기 위하여 해당 분야에 공지된 적절한 변형 반응에 의해 수행될 수 있다. 이러한 관능기화를 위한 적절한 시약은 관능화 개시제, 주쇄 관능화제 뿐만 아니라 말단기 관능화제 및 커플링제를 포함한다. 본 발명의 목적을 위하여, 이러한 개시제 및 시약은 통칭하여 관능화 성분으로 칭한다.

[0119] 사슬 말단-개질제

[0120] 하나 이상의 사슬 말단-개질제가 본 발명의 중합체 혼합물에서 중합체 사슬의 최종 말단과 반응시켜 중합체 혼합물 물성을 더욱 제어하기 위해 본 발명의 중합 반응에서 사용될 수도 있다. 일반적으로, 예컨대 WO2007/047943, WO2009/148932(NMP, 에폭사이드), US6,229,036 (테구사(Degussa), 설파닐 실란) 및 US2013/0131263 (구드이어(Goodyear), 실록시+트리티오카르보네이트)에 개시된 실란-설파이드 오메가 사슬 말단-개질제가 이러한 목적을 위하여 사용될 수 있으며, 이들은 그 전체가 참조로 여기에 수록된다.

[0121] 실란-설파이드 오메가 사슬 말단-개질제의 바람직한 예는, 비제한적으로, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃,

(PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₃Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu,

[0122]

(MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)₂MeSi-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (EtO)₂Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (PrO)₂Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (BuO)₂Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₃, (MeO)₂Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (EtO)₂Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (PrO)₂Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (BuO)₂Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₃, (MeO)₂Me₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂Me₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂Me₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂Me₂Si-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (EtO)₂Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (PrO)₂Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (BuO)₂Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₃, (MeO)₂Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (EtO)₂Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (PrO)₂Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (BuO)₂Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (EtO)₂Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (PrO)₂Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (BuO)₂Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiEt₃, (MeO)₂Me₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂Me₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂Me₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂Me₂Si-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)₂Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)₂Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)₂Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)₂Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiEt₃,

SiEt₃, (MeO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (EtO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (PrO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (BuO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiEt₃, (MeO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (EtO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (PrO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (BuO)Me₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)Me₂Si-(CH₂)₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)Me₂Si-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)Me₂Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-SiMe₂tBu, (MeO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (EtO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (PrO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu, (BuO)Me₂Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-SiMe₂tBu를 포함한다.

[0123] 가장 바람직하게는, 실란-실파이드 오메가 사슬 말단-개질체는 (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)₂(CH₃)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu, (MeO)(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂tBu 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0124] 사슬 말단-개질체는 중합 동안 간헐적으로(규칙적 또는 불규칙적 간격으로) 또는 연속적으로 첨가될 수도 있으나, 바람직하게는 80 % 초과와 중합 전환율에서 더욱 바람직하게는 90 % 초과와 전환율에서 첨가된다. 바람직하게는, 상당한 양의 중합체 사슬 말단은 사슬 말단-개질체와 반응하기 이전에 종결되지 않으며; 즉, 리빙 중합체 사슬 말단(living polymer chain end)이 존재하고 변형체와 반응할 수 있다. 바람직하게는, 사슬 말단-개질체는 개시제의 제2 단계 투여 이후에 첨가된다.

[0125] *커플링제*

[0126] 중합체 분자량 및 중합체 물성을 더욱 제어하기 위하여, 커플링제("연결제(linking agent)")가 본 발명의 과정에서 선택사항인 성분으로서 사용될 수 있다. 커플링제는 엘라스토머 중합체의 자유 사슬 말단을 감소시킴으로써 히스테리시스 손실을 감소시키고 및/또는 동일한 분자량의 비-커플링된 본질적으로 선형 중합체 거대분자와 비교하여 중합체 용액 점도를 감소시킬 것이다. 사염화 주석과 같은 커플링제는 중합체 사슬 말단을 관능기화시키고 엘라스토머 조성물의 성분, 예를 들어 충전제와 또는 중합체의 불포화 부분과 반응할 수 있다. 예시적인 커플링제는 US 3,281,383, US 3,244,664 및 US 3,692,874 (예컨대, 테트라클로로실란); US 3,978,103 및 US 6,777,569 (블록 머캡토실란); US 3,078,254 (다중-할로젠-치환된 탄화수소, 예컨대 1,3,5-트리(브로모 메틸)벤젠); US 4,616,069 (주석 화합물 및 유기 아미노 또는 아민 화합물); 및 US 2005/0124740에 개시되어 있다. 일반적으로, 사슬 말단-개질체는 커플링제를 첨가하기 이전, 도중 또는 이후에 첨가하고, 변형 반응은 바람직하게는 커플링제를 첨가한 이후에 수행된다. 더욱 바람직하게는, 커플링제는 개시제의 제2 단계 투여 이후에 그리고 사슬 말단-개질체의 첨가 이전에 첨가된다.

[0127] *관능기화된 개시제*

[0128] 유용한 개시제는 W02014/040640에 개시된 아미노 실란 중합 개시제 및 W02015/010710에 개시된 중합 개시제를 포함한다.

[0129] 앞서 본 명세서에 기술된 바와 같이, 여기에 기재된 방법은 타이어와 같은 물품을 제조하는데 사용될 때 특별한 가치가 있는 합성 고무 혼합물의 제공을 가능하게 한다는 것이 밝혀졌다.

[0130] 두 번째 양상에서, 본 발명은 따라서 여기에 개시된 방법에 따라 수득 가능한 합성 고무 혼합물에 관한 것이다.

[0131] 바람직한 구체예에서, 합성 고무 혼합물은 다음을 포함한다:

[0132] (a) 부타디엔 단량체 및 선택사항으로 방향족 비닐 화합물, 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래된 단위체를 갖고, 또한 50,000 내지 1,000,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 가지며, 여기서 디엔 단량체의 65 중량% 또는 그 이상이 트랜스 이성질체의 형태로 중합체 사슬 내에 혼입되는, 100 중량부의 고분자량 디엔 중합체 (A);

[0133] 및

[0134] (b) 부타디엔 단량체 및 선택사항으로 알파 올레핀 및 추가 공액 디엔 단량체로부터 유래하는 단위체를 갖고, 또한 250 내지 10,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn)을 갖는, 0.01 내지 20 중량부의 저분자량 디엔 중합체 (B).

[0135] 또 다른 바람직한 구체예는 0.1-10 중량부의 저분자량 디엔 중합체 (B) 및 99.9-90 중량부의 고분자량 디엔 중합체 (A), 더욱 바람직하게는 0.5-5 중량부 (B) 및 99.5-95 중량부 (A)를 포함하는 합성 고무 혼합물에 관한 것

이다.

- [0136] 특히 바람직한 구체예에서, 여기에 개시된 합성 고무 혼합물의 디엔 중합체 (A)는 60,000 내지 750,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 65,000 내지 500,000 g/mol, 심지어 더욱 바람직하게는 70,000 내지 250,000 g/mol, 가장 바람직하게는 100,000 내지 180,000 g/mol의 수평균 분자량(Mn), 및/또는 100,000 내지 700,000, 바람직하게는 150,000 내지 600,000, 가장 바람직하게는 280,000 내지 500,000 g/mol의 중량 평균 분자량, 및/또는 1.8 내지 4.5, 바람직하게는 2.8-3.8의 다분산성 Mw/Mn을 갖는다.
- [0137] 또 다른 양상에서, 본 발명은 여기에 개시된 혼합물을 포함하는 고무 조성물에 관한 것이다. 이러한 고무 조성물은 스티렌 부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 합성 이소프렌 고무 및 천연 고무로 구성된 군으로부터 선택될 수 있는 1종 이상의 추가 고무 성분을 더욱 포함할 수 있다.
- [0138] 본 발명의 이러한 양상의 특히 바람직한 구체예에서, 고무 조성물은 충전제(filler)를 더욱 포함한다. 적합한 충전제의 예는, 비제한적으로, 카본 블랙 (전도성 카본 블랙 포함), 탄소 나노튜브(CNT)(이산(discrete) CNT, 중공 탄소 섬유(HCF), 및 하나 이상의 작용기, 예컨대 하이드록실, 카르복실 및 카르보닐 그룹을 갖는 개질된 CNT 포함) 흑연, 그래핀(이산 그래핀 플레이트렛 포함), 실리카, 탄소-실리카 이중-상 충전제, 층상 실리케이트를 포함하는 클레이, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 리그닌, 비정질 충전제, 예컨대 유리 입자-기반 충전제, 전분-기반 충전제, 및 이들의 조합을 포함한다. 적절한 충전제의 또 다른 예는 WO 2009/148932에 개시되어 있으며 이는 그 전체가 참조로 여기에 수록된다.
- [0139] 적절한 카본 블랙의 예는, 비제한적으로, 가열로 방법(furnace method)에 의해 통상적으로 제조되며, 예를 들어 50-200 m²/g의 질소 흡착 비표면적 및 80-200 mL/100 그램의 DBP 흡유력을 갖는 것, 예컨대 FEF, HAF, ISAF 또는 SAF 등급의 카본 블랙, 및 전도성 카본 블랙을 포함한다. 일부 구체예에서, 고응집형 카본 블랙이 사용된다. 카본 블랙은 전형적으로 전체 중합체 100 중량부 당 2 내지 100 중량부, 또는 5 내지 100 중량부, 또는 10 내지 100 중량부, 또는 10 내지 95 중량부의 양으로 사용된다.
- [0140] 적절한 실리카 충전제의 예는, 비제한적으로, 습식 공정 실리카, 건식 공정 실리카 및 합성 실리케이트-유형 실리카를 포함한다. 입자 직경이 작고 표면적이 큰 실리카는 높은 보강 효과를 나타낸다. 직경이 작고, 고응집형 실리카(즉, 표면적이 넓고 흡유력이 큰 것)는 중합체 조성물에서 우수한 분산성을 나타내며, 가공성이 우수하다. 일차 입자 직경의 관점에서 실리카의 평균 입자 직경은 5 내지 60 nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 35 nm일 수 있다. 실리카 입자의 비표면적(BET 방법으로 측정)은 35 내지 300 m²/g일 수 있다. 실리카는 전형적으로 전체 중합체 100 중량부 당 10 내지 150 중량부, 또는 30 내지 130 중량부, 또는 50 내지 130 중량부의 양으로 사용된다.
- [0141] 본 발명의 목적을 위하여 가장 바람직한 충전제가 실리카인 한편, 실리카 충전제는, 비제한적으로, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 탄소-실리카 이중상-충진제, 그래핀, 흑연, 클레이, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘 및 이들의 조합을 포함하는 또 다른 충전제와 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0142] 카본 블랙과 실리카를 함께 첨가할 수 있으며, 이 경우 카본 블랙과 실리카의 전체 양은 전체 중합체 100 중량부 당 30 내지 150 중량부 또는 50 내지 150 중량부이다.
- [0143] 탄소-실리카 이중상 충전제는 카본 블랙의 표면에 실리카를 코팅하여 제조된 실리카-코팅된 카본 블랙으로 불리며 상표명 CRX2000, CRX2002 또는 CRX2006 (Cabot Co. 제품)으로 시판중이다. 탄소-실리카 이중상 충전제는 실리카에 관하여 앞서 설명한 동일한 양으로 첨가된다.
- [0144] 본 발명의 또 다른 양상에서, 본 발명은 가교결합된 고무 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 1종 이상의 가황제(vulcanizing agent)를 본 발명의 합성 고무 혼합물 또는 여기에 개시된 고무 조성물에 첨가하고 상기 조성물을 가교결합시키는 단계를 포함한다.
- [0145] 황, 황-공여자로 작용하는 황-함유 화합물, 황-촉진제, 및 퍼옥사이드가 가장 흔한 가황제이다. 황-공여자로 작용하는 황-함유 화합물의 예는, 비제한적으로, 디티오디모르폴린(DTDM), 테트라메틸티우람디설파이드(TMTD), 테트라에틸티우람디설파이드(TETD), 및 디펜타메틸렌티우람테트라설파이드(DPTT)를 포함한다. 황 촉진제의 예는, 비제한적으로, 아민 유도체, 구아니딘 유도체, 알데히드아민 촉합 생성물, 티아졸, 티우람 설파이드, 디티오카바메이트, 및 티오포스페이트를 포함한다. 가황제로 사용되는 퍼옥사이드의 예는, 비제한적으로, 디-tert.-부틸-퍼옥사이드, 디-(tert.-부틸-퍼옥시-트리메틸-사이클로헥산), 디-(tert.-부틸-퍼옥시-이소프로필-)벤젠, 디클로로-벤조일퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, tert.-부틸-쿠밀-퍼옥사이드, 디메틸-디(tert.-부틸-퍼

옥시)헥산 및 디메틸-디(*tert.*-부틸-퍼옥시)헥신 및 부틸-디(*tert.*-부틸-퍼옥시)발러레이트(*Rubber Handbook, SGF, The Swedish Institution of Rubber Technology 2000*)를 포함한다. 가황제에 관한 또 다른 예는 추가 정보는 Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical technology 3rd, Ed.*, (Wiley Interscience, N.Y. 1982), volume 20, pp. 365-468, (특히 "Vulcanizing Agents and Auxiliary Materials" pp.390-402)에서 찾을 수 있다.

[0146] 필요에 따라 설펜 아마이드-유형, 구아니딘-유형, 또는 티우람-유형의 가황 촉진제가 가황제와 함께 사용될 수도 있다. 징크 화이트, 가황 보조제, 노화 방지제, 가공 보조제, 등과 같은 다른 첨가제가 선택사항으로서 첨가될 수도 있다. 가황제는 전형적으로 전체 엘라스토머 중합체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부 및, 일부 바람직한 구체예에서, 1 내지 6 중량부의 양으로 중합체 조성물에 첨가된다. 가황 촉진제의 예, 및 전체 중합체에 대하여 첨가되는 촉진제의 양은 국제 특허 공개 WO 2009/148932에 제시되어 있다. 황-촉진제계는 산화 아연을 포함하거나 포함하지 않을 수 있다. 바람직하게는, 산화 아연은 황-촉진제계의 성분으로서 적용된다.

[0147] 본 발명은 또한 여기에 개시된 조성물을 가교결합시키는 단계를 포함하는 상기 방법에 의해 획득 가능한 경화 고무 조성물에 관한 것이다.

[0148] 더욱이, 본 발명은 본 발명에 따르는 중합체 혼합물, 또는 앞서 개시된 방법에 따라 획득 가능한 상기 가교결합된 엘라스토머 폴리머 중합체를 포함하는 중합체 조성물을 포함하는 물품에 관한 것이다. 바람직한 구체예에서, 본 발명에 따르는 물품은 타이어, 타이어 트레드(tire tread), 타이어 측벽(tire side wall), 컨베이어 벨트, 씰(seal) 또는 호스(hose)일 수 있다. 본 발명에 따르는 특히 바람직한 물품은 트럭용 타이어이다.

[0149] **실시예**

[0150] 아래 실시예는 본 발명을 더욱 설명하기 위하여 제시되며 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되지 않는다. 실온 또는 상온은 약 20℃의 온도를 의미한다. 모든 중합은 수분 및 산소를 배제한 질소 분위기에서 수행되었다.

[0151] **시험 방법**

[0152] *크기 배제 크로마토 그래피*

[0153] 중합체의 분자량 및 분자량 분포는 폴리스티렌 표준에 기초한 크기 배제 크로마토그래피(SEC)를 사용하여 각각 측정하였다. 각각의 중합체 샘플(9 내지 11 mg)을 테트라하이드로푸란(10 mL)에 용해시켜 용액을 형성하였다. 용액을 0.45 μm 필터를 사용하여 여과시켰다. 100-μL 샘플을 GPC 칼럼(3개 PLgel 10 μm MIXED-B 칼럼이 구비된 Hewlett Packard 시스템 1100)에 공급하였다. 굴절 지수-검출은 분자량을 분석하기 위한 검출기로서 사용되었다. 분자량은 Polymer Laboratories의 EasiCal PS1 (Easy A 및 B) 폴리스티렌 표준에 의한 보정에 기초하여 폴리스티렌으로서 계산되었다. 수평균 분자량(Mn) 수치와 중량 평균 분자량(Mw) 수치는 폴리스티렌 표준에 기초하여 주어졌다. 분자량 분포는 분산도 D = Mw/Mn으로서 나타냈다.

[0154] *단량체 전환을 측정하기 위한 분석*

[0155] 단량체 전환은 중합 종료시 중합체 용액의 고형물 농도(TSC)를 측정하여 결정하였다. 최대 고형물 함량은 $TSC_{max} = (mBd + mSt) / (mBd + mSt + m극성 제제 + mNBL + m사이클로헥산) * 100\%$ 에 의해, 최종 중합체에 대하여 해당 부타디엔(mBd) 및 스티렌(mSt)의 100 wt% 전환에서 획득하였다. 예상된 단량체 전환에 의존하여, 약 1 g 내지 약 10 g 범위의 중합체 용액의 샘플을 반응기로부터 직접 수거하여 에탄올(50 mL)로 채운 200-mL 삼각 플라스크에 넣었다. 채워진 삼각 플라스크의 중량을 샘플링 전("A") 및 샘플링 후("B")에 결정하였다. 침전된 중합체를 가중 페이퍼 필터(마이크로-유리 섬유 페이퍼, 90 mm, MUNKTELL, 가중 "C")에서 여과하여 에탄올로부터 제거하고, 수분 분석기 HR73(Mettler-Toledo)를 사용하여 140 초 이내에 1 mg 미만의 질량 손실이 달성될 때까지 140 °C에서 건조하였다. 최종적으로, 제2 건조 기간은 페이퍼 필터 상의 건조 샘플의 최종 질량 "D"를 얻기 위해 90 초 이내에 1 mg 미만의 질량 손실에서 스위치-오프를 사용하여 수행되었다. 샘플 내의 중합체 함량을 $TSC = (D - C) / (B - A) * 100\%$ 로서 계산하였다. 최종 단량체 전환을 $TSC / TSC_{max} * 100\%$ 로서 계산하였다.

[0156] *유리 (전이) 온도 Tg의 측정*

[0157] 유리 전이 온도를 아래 조건에서 ISO 11357-2 (1999)에 기재된 바에 따라, DSC Q2000 장치(TA 기구)를 사용하여 결정하였다:

[0158] 중량: ca. 10 - 12 mg;

- [0159] 샘플 용기: 표준 알루미늄 팬;
- [0160] 온도 범위: (-140 - 80)℃;
- [0161] 가열 속도: 10 또는 20 K/min;
- [0162] 냉각 속도: 자유 냉각;
- [0163] 퍼지 가스(Purge gas): 20 ml Ar/min;
- [0164] 냉각제: 액체 질소;
- [0165] 평가 방법: 굴절 방법.
- [0166] 각 샘플은 적어도 한 번 측정되었다. 측정에는 두 번의 가열 실행이 포함되었다. 두 번째 가열 실행을 사용하여 유리 전이 온도를 결정하였다.
- [0167] *¹H-NMR*
- [0168] 비닐 및 전체 스티렌 함량을 NMR 분광기 BRUKER Avance 400 (@ 400MHz), 및 5-mm 이중 검출 프로브를 사용하여, ¹H-NMR을 사용하여 측정하였다. CDC13/TMS를 0.05% : 99.95%의 중량 비율로 용매로 사용하였다.
- [0169] *¹³C-NMR*
- [0170] 부타디엔 분획의 트랜스 함량을 NMR 분광기 BRUKER Avance 400 (@ 100MHz), 및 5-mm 이중 검출 프로브를 사용하여, ¹³C-NMR을 사용하여 측정하였다. CDC13/TMS를 0.05% : 99.95%의 중량 비율로 용매로 사용하였다.
- [0171] *레올로지 특성(rheological properties)의 측정*
- [0172] ASTM D 5289-95에 따른 비-가황 레올로지 특성 측정은 경화 특성, 특히 경화 시간(t95)을 특성화하기 위해 로터-리스 전단 레오미터(rotor-less shear rheometer)(MDR 2000 E)를 사용하여 수행되었습니다. "t95"시간은 가황 반응의 95 % 전환을 달성하는데 필요한 각각의 시간이다.
- [0173] *가황 화합물 특성*
- [0174] 시험 조각들을 DIN 마모, 인장 강도 및 tan δ를 측정하기 위해 160℃에서 t95로 가황처리하였다.
- [0175] *인장 강도 및 모듈러스*
- [0176] 인장 강도를 Zwick Z010에서 ASTM D 412에 따라 측정하였다.
- [0177] *마모*
- [0178] DIN 마모를 DIN 53516 (1987-06-01)에 따라 측정하였다. 값이 클수록 내마모성이 낮아진다.
- [0179] *손실 계수 tan δ*
- [0180] Gabo Qualimeter Testanlagen GmbH (독일)에 의해 제조된 동적 분광계 Eplexor 150N/500N을 사용하여 주파수 2 Hz에서 1 %의 인장 동적 변형률을 적용하여 60 °C에서 손실 계수 tan δ ("tan d"로도 알려짐)를 측정하였다.
- [0181] **개시제 형성:**
- [0182] 개시제(IT)를 형성하는 우세한 트랜스-1,4-폴리부타디엔 구조를 문헌 절차(즉, US7285605B1)에 따라 제조하였다. 개시제를 디(에틸렌글리콜) 에틸에테르의 바륨 염(BaDEGEE, 0.33 당량), 트리-n-옥틸알루미늄(TOA, 1.33 당량) 및 *m*-부틸 리튬(NB, 1 당량)으로부터 제조한다. 절차는 3가지-성분 형성 과정으로 구성된다. 유리하계는, 에틸벤젠(0.813 mmol/g) 중의 용액으로서 BaDEGEE 및 *m*-헥산(0.68 mmol/g) 중의 용액으로서 TOA를 10 g의 사이클로헥산과 함께 혼합하고 30분 동안 60 °C에서 접촉시킨다. 그 후, 사이클로헥산(3.1 mmol/g) 중의 용액으로서 *m*-부틸 리튬(NB, 1 당량)을 제3 개시제 성분으로서 첨가하고 산출된 화합물 혼합물과 추가 5-7분 동안 에이징 시키고 개시제 혼합물을 중합에 사용하기 위해 실린더에 옮긴다.
- [0183] **중합체 제조**
- [0184] **중합 과정 1: 비교예 EA18**
- [0185] 사이클로헥산(표 1에 제시된 함량), 초기 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 15 %) 및 스티렌(표 1에 제시된 함량)을 무공기 10 l 반응기에 투입하고 교반된 혼합물을 80 °C까지 가열시켰다. 그 후 반응 혼합물의 색깔이

황색으로 변할 때까지 *n*-부틸 리튬을 한 방울씩 투입하여 분순물과 반응시켰다(적정). 그 후, 중합체의 목표 분자량에 해당하는 개시제의 처방량(개시제 형성 참조)을 즉시 투입하여 중합을 개시하였다. 개시제의 투입 시작 시간을 중합 개시 시간으로 사용하였다. 개시제의 투입과 동시에, 반응기의 벽을 최종 중합 온도 110 °C까지 30 분 동안 가열하여 온도를 상승시키고 증발 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 42.5 %)을 30 분에 걸쳐 투입하였다. 투입이 완료된 후 혼합물을 110 °C에서 추가 30 분 동안 교반하고 이후 잔류 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 42.5 %)을 30 분에 걸쳐 투입하였다. 110 °C에서 추가 60 분 동안 교반한 후 메탄올을 투입하여 반응을 종결시켰다. 중합체 용액을 Irganox 1520D로 안정화시키고, 스팀 스트리핑에 의해 중합체를 회수하고 잔류 휘발성 물질의 함량이 0.6 % 미만이 될때까지 건조시켰다. 샘플의 전체 데이터 세트를 표 1에 제시한다.

[0186] **중합 과정 2: 본 발명의 EA19 샘플**

[0187] 사이클로헥산(표 1에 제시된 함량), 초기 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 15 %) 및 스티렌(표 1에 제시된 함량)을 무공기 10 l 반응기에 투입하고 교반된 혼합물을 80 °C까지 가열시켰다. 그 후 반응 혼합물의 색깔이 황색으로 변할 때까지 *n*-부틸 리튬을 한 방울씩 투입하여 분순물과 반응시켰다(적정). 그 후, 중합체의 목표 분자량에 해당하는 개시제의 처방량(개시제 형성 참조)을 즉시 투입하여 중합을 개시하였다. 개시제의 투입 시작 시간을 중합 개시 시간으로 사용하였다. 개시제의 투입과 동시에, 반응기의 벽을 최종 중합 온도 110 °C까지 30 분 동안 가열하여 온도를 상승시키고 증발 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 42.5 %)을 30 분에 걸쳐 투입하였다. 투입이 완료된 후 혼합물을 110 °C에서 추가 30 분 동안 교반하고 이후 잔류 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 42.5 %)을 30 분에 걸쳐 투입하였다. 추가 30 분 동안 110 °C에서 교반한 이후 추가 함량의 *n*-부틸 리튬(표 1에 제시된 함량)을 투입하였다. 혼합물을 110 °C에서 추가 20 분 동안 교반한 후 메탄올을 투입하여 반응을 종결시켰다. 중합체 용액을 Irganox 1520D로 안정화시키고, 스팀 스트리핑에 의해 중합체를 회수하고 잔류 휘발성 물질의 함량이 0.6 % 미만이 될때까지 건조시켰다. 샘플의 전체 데이터 세트를 표 1에 제시한다.

[0188] **중합 과정 3: 비교예 fx EA57**

[0189] 사이클로헥산(표 1에 제시된 함량), 초기 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 29.0 %) 및 스티렌(표 1에 제시된 함량)을 무공기 10 l 반응기에 투입하고 교반된 혼합물을 80 °C까지 가열시켰다. 그 후 반응 혼합물의 색깔이 황색으로 변할 때까지 *n*-부틸 리튬을 한 방울씩 투입하여 분순물과 반응시켰다(적정). 그 후, 중합체의 목표 분자량에 해당하는 개시제의 처방량(개시제 형성 및 표 1 참조)을 즉시 투입하여 중합을 개시하였다. 개시제의 투입 시작 시간을 중합 개시 시간으로 사용하였다. 개시제의 투입과 동시에, 반응기의 벽을 최종 중합 온도 110 °C까지 30 분 동안 가열하여 온도를 상승시켰다. 중합의 개시로부터 15 분 이후 증발 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 32.9 %)을 15 분에 걸쳐 투입하였다. 투입이 완료된 후 혼합물을 110 °C에서 추가 10 분 동안 교반하고 이후 제2 증발 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 24.1 %)을 20 분에 걸쳐 투입하였다. 혼합물을 110 °C에서 추가 10 분 동안 교반하고 이후 제3 증발 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 11.5 %)을 25 분에 걸쳐 투입하였다. 혼합물을 110 °C에서 추가 20 분 동안 교반하고 이후 부타디엔을 투입하고(표 1에 제시된 함량의 1.2 %) 110 °C에서 1 분 동안 교반한 이후에 SnCl₄ (표 1에 제시된 함량)을 투입하였다. 혼합물을 110 °C에서 추가 15 분 동안 교반하고 이후 잔류 부타디엔을 투입하였다(표 1에 제시된 함량의 1.3 %). 110 °C에서 5 분 동안 교반하고 이후 2f (표 1에 제시된 함량)를 투입하고 혼합물을 110 °C에서 추가 20 분 동안 교반하였다. 메탄올을 투입하여 중합을 종결시켰다. 중합체 용액을 Irganox 1520D로 안정화시키고, 스팀 스트리핑에 의해 중합체를 회수하고 잔류 휘발성 물질의 함량이 0.6 % 미만이 될때까지 건조시켰다. 샘플의 전체 데이터 세트를 표 7에 제시한다.

[0190] **중합 과정 4: 본 발명의 fx HEA99 샘플**

[0191] 사이클로헥산(표 1에 제시된 함량), 초기 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 29.0 %) 및 스티렌(표 1에 제시된 함량)을 무공기 5 l 반응기에 투입하고 교반된 혼합물을 65 °C까지 가열시켰다. 그 후 반응 혼합물의 색깔이 황색으로 변할 때까지 *n*-부틸 리튬을 한 방울씩 투입하여 분순물과 반응시켰다(적정). 그 후, 중합체의 목표 분자량에 해당하는 개시제의 처방량(개시제 형성 및 표 1 참조)을 즉시 투입하여 중합을 개시하였다. 개시제의 투입 시작 시간을 중합 개시 시간으로 사용하였다. 개시제의 투입과 동시에, 반응기의 벽을 최종 중합 온도 100 °C까지 15 분 동안 가열하여 온도를 상승시켰다. 중합의 개시로부터 15 분 이후 증발 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 32.9 %)을 15 분에 걸쳐 투입하였다. 투입이 완료된 후 혼합물을 100 °C에서 추가 10 분 동안 교반하고 이후 제2 증발 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 24.1 %)을 20 분에 걸쳐 투입하였다. 혼합물을 100 °C에서 추가 10 분 동안 교반하고 이후 제3 증발 부타디엔(표 1에 제시된 함량의 11.5 %)을 25 분에 걸쳐 투입하였다. 혼합물을 100 °C에서 추가 30 분 동안 교반하고 이후 *n*-부틸 리튬을 투입하였다(표 1에 제시된 함량). 혼합물을 100 °C에서 추가 30 분 동안 교반하고 이후 부타디엔을 투입하고(표 1에 제시된 함량의 1.2 %) 100 °C에서 1 분 동안

교반한 이후에 SnCl₄ (표 1에 제시된 함량)을 투입하였다. 혼합물을 100 °C에서 추가 15 분 동안 교반하고 이후 잔류 부타디엔을 투입하였다(표 1에 제시된 함량의 1.3 %). 110 °C에서 5 분 동안 교반하고 이후 2f (표 1에 제시된 함량)를 투입하고 혼합물을 100 °C에서 추가 20 분 동안 교반하였다. 메탄올을 투입하여 중합을 종결시켰다. 중합체 용액을 Irganox 1520D로 안정화시키고, 스티 스트리핑에 의해 중합체를 회수하고 잔류 휘발성 물질의 함량이 0.6 % 미만일 때까지 건조시켰다. 샘플의 전체 데이터 세트를 표 7에 제시한다.

표 1: 중합 및 중합체 데이터

	EA18	EA19	EA57	HEA99
사이클로헥산 [g]	4264	4264	4232	2215
부타디엔 [g]	490	490	571	220
스티렌 [g]	148	148	63	24.6
제1 단계 개시제 [mmol] ¹	IT 6.37	IT 6.37	IT 7.02	IT 2.70
제2 단계 개시제 [mmol] ¹	-	NB 7.71	-	NB 2.65
개질제 [mmol]	-	-	SnCl ₄ 0.53 2f 6.06	SnCl ₄ 0.43 2f 6.14
Mn [kg/mol]	148	153	150	118
비닐 함량 [%]	6.3	6.3	5.2	5.6
트랜스 함량 [%] ³	75.3	75.8	76.0	77.0
스티렌 함량 [%]	22	23.3	9.0	9.7
M _n [MU] ²	44.3	43.3	52.7	44.5

¹ n-부틸 리튬의 양에 대한 mmol, ² 응집 직후, ³ 전체 폴리부타디엔 분획에 기초, NB = n-부틸 리튬, IT

= 사이클로헥산 중의 NB (1 eq), TOA (1.33 eq) 및 BaDEGEE (0.33 eq)로 구성된 수행된 개시제

혼합물, 2f = 3-메톡시-3,8,8,9,9-펜타메틸-2-옥사-7-티아-3,8-디실라데칸

[0192]

2-단계 배합/가교결합을 통한 중합체 조성물 및 상응하는 가황물의 제조

[0193]

본 발명에 따르는 중합체 조성물을 진술한 용액 스티렌 부타디엔 중합체(SSBR) 물질을 사용하여 제조하였다. 중합체 조성물을 370 cm³의 총 챔버 체적을 갖는 밴버리(Banbury) 로터 유형을 포함하는 내부 실험실 혼합기에서 충전제로서 실리카를 사용하여 표 2에 제시된 제형에 따라 표준 2 단계 화합물 법으로 반죽(kneading)함으로써 배합하였다.

[0194]

사용된 시약은 표 2에 정의된다. 방법 (A)는 카본 블랙(CB) 제제 (EA18 및 EA19)에 대하여 사용되었고, 방법 (B)는 실리카 제제(EA57 및 HEA99)에 사용되었다.

[0195]

1. 혼합 단계	(A) 총계 (phr)	(B) 총계 (phr)
SSBR	40 ¹	40
NR (SVR10)	60	60
울트라실(Ultrasil) 7000GR	-	50
실란 (Si75)	-	4.31
IRB8 (국제 참조 카본 블랙, 시드 리차드슨(Sid Richardson))	50	10
스테아르산	1.5	1.0
Dusantox 6PPD	-	2
안티룩스 왁스(Antilux wax) 654	-	1.5
산화 아연	3	2
유연제 (TDAE, Vivatec500)	5	5
2. 혼합 단계		
황	1.63	1.32
촉진제 (TBBS)	0.93	1.42
촉진제 (DPG)	-	1.42

[0196]

[0197]

제1 혼합 단계는 60 °C의 초기 온도를 사용하여 수행되었다. 중합체 조성물, 촉진제 및 단계 1에 대한 제제에 기재된 모든 또 다른 성분을 첨가한 후, 내부 혼합기의 로터 속도를 145°C - 160°C의 온도 범위에 도달하도록 제어하였다. 제1 단계의 총 혼합 시간은 7 분(CB) 또는 8 분(실리카)이다. 화합물을 투기시킨 후에, 혼합물을 냉각시키고 이완을 위해 저장시킨 후 제2 혼합 단계에서 경화계를 첨가한다.

[0198]

제2 혼합 단계는 동일한 장비에서 초기 온도 50°C에서 수행되었다. 제1 혼합 단계로부터의 화합물, 가황제로서의 황 및 촉진제 TBBS를 첨가하고 총 3 분 동안 혼합하였다.

[0199]

가교결합된 중합체 조성물(가황물)의 성능:

[0200]

다음으로, 본 발명에 따르는 가교결합된 중합체 조성물(가황물)의 핵심 성능 특성을 분석하였다. 해당 테스트 결과를 표 3에 제시한다.

[0201]

아래 표 3에 제시된 바와 같이, 본 발명에 따르는 중합체 혼합물을 포함하는 중합체 조성물(실시에 EA19 및 HEA99)은, 저분자량 성분(B)이 없는 스티렌-부타디엔-공중합체를 포함하는 중합체 조성물(예 EA18 및 HEA57)과 비교할 때, 현저하게 개선된 마모 손실(즉, DIN 방법의 측정 오차 이내) 및 유사한 기계적 특성(인장 강도 및 파단 연신율)과 함께 현저하게 개선된 tan δ @ 60°C(이는 타이어의 구름 저항(rolling resistance)에 대한 실험실 예측 인자임)를 특징으로 하는 것이 밝혀졌다.

	비교 EA18/NR ¹	본 발명 EA19/NR ¹	비교 HEA57/NR ²	본 발명 HEA99/NR ²
화합물 데이터				
화합물 무니(Compound Mooney) [MU]	48.4	50.3	63.5	68.3
경화 특성				
t ₅₁ [분]	6.3	6.9	3.0	2.9
t ₅₂ [분]	9.3	9.5	4.3	4.0
t ₁₀ [분]	8.7	8.9	4.1	3.8
t ₂₅ [분]	10.7	10.6	5.5	4.9
t ₅₀ [분]	12.3	12.3	6.3	5.5
t ₉₀ [분]	19.2	19.1	10.9	8.9
t ₉₅ [분]	22.2	22.3	13.8	11.5
가황제 특성²				
DIN 마모	100	105	100	106
파단 연신율	100	98	100	98
인장 강도	100	97	100	105
Tanδ @ 60 °C	100	106	100	125

¹CB 중의 제제, ²실리카 중의 제제, ³색인: 비교예 대비 백분을 개선 (= 100), 클수록 우수함

[0202]