(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월28일
(11) 등록번호 10-1933751
(24) 등록일자 2018년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 236/06 (2006.01) *B60C 1/00* (2006.01)
C08F 279/00 (2006.01) *C08F 36/06* (2006.01)
C08F 4/52 (2006.01) *C08F 8/30* (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01) *C08G 18/83* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7018596
(22) 출원일자(국제) 2012년12월10일
심사청구일자 2017년11월27일
(85) 번역문제출일자 2014년07월04일
(65) 공개번호 10-2014-0100566
(43) 공개일자 2014년08월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/068681
(87) 국제공개번호 WO 2013/086480
국제공개일자 2013년06월13일
(30) 우선권주장
61/568,920 2011년12월09일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040098437 A*
US03838108 A1*
KR100792414 B1
JP2010006945 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 브리지스톤
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 3쵸메 1반 1고
(72) 발명자
맥컬리 케빈
미국 44313 오하이오주 애크런 에임즈베리 로드 2390
호건 테렌스
미국 44685 오하이오주 유니언타운 캐슬게이트 블러바드 4393
헤르젠로더 윌리엄
미국 44313 오하이오주 애크런 도체스터 로드 195
(74) 대리인
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 김영국

(54) 발명의 명칭 **감소된 저온 유동을 갖는 폴리디엔 및 폴리디엔 공중합체를 생산하는 방법**

(57) 요 약

하기 단계를 포함하는 커플링된 중합체를 제조하는 방법: (i) 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 형성하는 단계; (ii) 상기 반응성 중합체를 X의 관능기를 갖는 폴리이소시아네이트와 반응시켜 중간체 중합체 생성물을 형성하는 단계; 및 (iii) 상기 중간체 중합체 생성물을 Y의 관능기를 갖는 폴리올과 반응시켜 커플링된 중합체 생성물을 형성하는 단계, 여기서 $X+Y \geq 5$.

명 세 서

청구범위

청구항 1

(ⅰ) 단량체를 중합하여 중합 혼합물 내의 반응성 중합체를 형성하는 단계;

(ii) X의 관능기를 갖는 폴리이소시아네이트를 상기 중합 혼합물에 첨가함으로써, 상기 반응성 중합체를 X의 관능기를 갖는 폴리이소시아네이트와 반응시켜 중간체 중합체 생성물을 형성하는 단계; 및

(iii) Y의 관능기를 갖는 폴리올을 상기 중간체 중합체를 포함하는 중합 혼합물에 첨가함으로써, 상기 중간체 중합체 생성물을 Y의 관능기를 갖는 폴리올과 반응시켜 커플링된 중합체 생성물을 형성하는 단계를 포함하고, X+Y≥5인, 커플링된 중합체를 제조하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, X≥2이고 Y≥2인 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이트 또는 트리이소시아네이트인 방법.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이토 하이드로카르빌이고 상기 폴리올은 트리올 또는 4 개 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 폴리올인 방법.

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트는 디이소시아네이토알킬, 디이소시아네이토사이클로알킬, 디이소시아네이토아릴, 디이소시아네이토알케닐, 및 디이소시아네이토알키닐로 이루어진 그룹으로부터 선택된 디이소시아네이토 하이드로카르빌인 방법.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 폴리이소시아네이트는 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트, 톨루엔 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 및 4,4'-메틸렌비스(사이클로헥실 이소시아네이트)로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 폴리올은 알킬디올, 사이클로알킬디올, 아릴디올, 알케닐디올, 및 알키닐디올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 디올인 방법.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 폴리올은 알킬트리올, 사이클로알킬트리올, 아릴트리올, 알케닐트리올, 및 알키닐트리올로 이루어진 그룹으로부터 선택된 트리올인 방법.

청구항 9

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 폴리올은 글리세롤인 방법.

청구항 10

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 단계 (i)은 콘주게이트화된 디엔 단량체 및 이와 공중합가능한 단량체를 중합하는 것을 포함하는 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 단계 (i)은 유기리튬 개시제를 사용하여 일어나는 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 유기리튬 개시제는 리튬 양이온을 포함하고, 단계 (ii)에서 첨가되는 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 관능기와 상기 리튬 양이온의 몰 비는 10:1 내지 1:1인 방법.

청구항 13

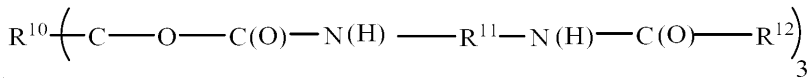
청구항 1에 있어서, 상기 단계 (i)은 배위 촉매계를 사용하여 일어나는 방법.

청구항 14

청구항 1, 2, 및 11-13 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응성 중합체가 반응성 사슬 말단을 갖는 방법.

청구항 15

하기 식으로 규정된 커플링된 중합체:



여기서 R^{10}은 트리올로부터 유래된 다가 유기 그룹이고, R^{11}은 디이소시아네이트로부터 유래된 2가 유기 그룹이고, 각각의 R^{12}는 중합체 사슬이다.

청구항 16

청구항 15의 커플링된 중합체로부터 제조된 타이어 구성요소.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명의 하나 이상의 구현예는 폴리디엔 또는 폴리디엔 공중합체를 커플링하는 방법에 관한 것이다. 어떤 구현예의 그 결과로 생긴 커플링된 중합체는 유리한 저온-유동 저항성 및 개선된 역학적 특성을 나타낸다.

배 경 기 술

[0002] 선형 골격을 갖는 합성 엘라스토머는 타이어 구성요소, 예컨대 측벽 및 트레드의 제조에서 종종 이용된다. 이들 중합체는 유리한 인장 특성, 내마모성, 낮은 이력현상, 및 내피로성을 제공하는 것으로 여겨진다. 예를 들면, 시스-1,4-폴리디엔은 타이어에서 사용되고 있다. 이들 중합체는 선형 골격을 특징으로 하는 중합체가 형성되는 란타나이드-기반 촉매 시스템을 사용하여 생산될 수 있다. 낮은 또는 중간 시스-1,4-결합 함량을 갖는 폴리디엔 및 폴리디엔 공중합체, 예컨대 부타디엔, 스티렌, 및 선택적으로 이소프렌의 랜덤 공중합체가 타이어에서 종종 또한 이용된다. 이들 중합체는 선형 골격을 갖는 중합체를 산출하는 n-부틸리튬과 같은 음이온성 개시제를 이용하여 일반적으로 생산될 수 있다.

[0003] 선형 골격을 갖는 합성 엘라스토머는, 특히 타이어에서 사용하기 위해 수많은 유리한 특성을 실증하지만, 이들 중합체는 그의 선형 골격 구조로 인해 저온 유동을 나타낸다. 환언하면, 선형 골격을 갖는 중합체는, 중합체를

수송 또는 보관할 때 문제를 야기하는 그들 자신 중량 하에서 흐른다. 종래에, 특히 음이온성으로-중합된 중합체에 의해, 저온 유동 사안은 중합체 커플링을 통해 완화될 수 있다. 그러나 중합체 커플링은 몇 개의 기술적 도전을 제공한다. 예를 들면, 저온 유동의 감소와 연관된 이점은 화합 동안에 중합체의 가공성과 균형을 맞추어야 한다. 또한, 어떤 화합물 또는 시약을 중합체 사슬, 특히 중합체 사슬의 반응성 말단과 반응시키는 능력은 예측할 수 없다. 게다가, 임의의 특정한 커플링제가 특정 조성물, 예컨대 타이어 구성요소의 제조에서 이용된 것 내의 중합체 및/또는 그의 용도로부터 추구되는 특성 중 하나 이상에 대한 유해한 영향을 가질 수 있는 지를 예측하는 것은 어려울 수 있다.

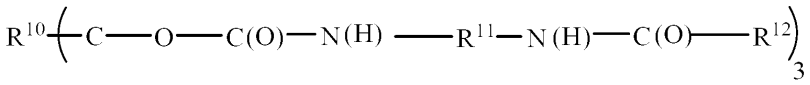
[0004] 특히 타이어 구성요소의 제조에서 중합체의 가공성 및/또는 용도에 대한 유해한 영향을 갖지 않으면서, 합성 엘라스토머의 저온 유동을 감소시키기 위한 필요성이 있기 때문에, 중합체를 커플링하기 위한 신규 커플링제 및 방법을 개발하기 위한 필요성이 존재한다.

[0005] **발명의 요약**

[0006] 본 발명의 하나 이상의 구현예는 하기 단계를 포함하는 커플링된 중합체를 제조하는 방법을 제공한다: (ⅰ) 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 형성하는 단계; (ii) 상기 반응성 중합체를 X의 관능기를 갖는 폴리이소시아네이트와 반응시켜 중간체 중합체 생성물을 형성하는 단계; 및 (iii) 상기 중간체 중합체 생성물을 Y의 관능기를 갖는 폴리올과 반응시켜 커플링된 중합체 생성물을 형성하는 단계, 여기서 $X+Y \geq 5$.

[0007] 본 발명의 하나 이상의 구현예는 추가로, 하기 단계를 포함하는 커플링된 중합체를 제조하는 방법을 제공한다: (ⅰ) 콘주게이트화된 디엔 단량체, 및 선택적으로 이와 공중합가능한 단량체를 중합하여, 반응성 사슬 말단을 갖는 중합체를 형성하는 단계; (ii) 상기 중합체의 반응성 사슬 말단을 X의 관능기를 갖는 폴리이소시아네이트와 반응시켜 중간체 중합체 생성물을 형성하는 단계; 및 (iii) 상기 중간체 중합체 생성물을 Y의 관능기를 갖는 폴리올과 반응시켜 커플링된 중합체 생성물을 형성하는 단계, 여기서 $X+Y \geq 5$.

[0008] 본 발명의 하나 이상의 구현예는 추가로, 하기 식으로 규정된 커플링된 중합체를 제공한다:

[0009] 

[0010] 여기서 R^{10}은 트리올로부터 유래된 다가 유기 그룹이고, R^{11}은 디이소시아네이트로부터 유래된 2가 유기 그룹이고, 각각의 R^{12}는 중합체 사슬이다.

[0011] **예시적인 구현예의 상세한 설명**

[0012] 본 발명의 하나 이상의 구현예에 따르면, 반응성 중합체는 콘주게이트화된 디엔 단량체 및 선택적으로 이와 공중합가능한 단량체 공중합성를 중합하여 제조되고, 그 다음 이 반응성 중합체는 폴리이소시아네이트와 반응하여 중간체 중합체 생성물을 형성하고, 이어서 폴리올과 반응하여 커플링된 중합체를 형성한다. 환언하면, 본 발명의 방법은 순차적인 반응을 포함하고, 이 반응은 결국 커플링된 중합체를 생산한다. 그 결과로 생긴 커플링된 중합체는 타이어 구성요소의 제조에 사용될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 그 결과로 생긴 커플링된 중합체는 유리한 저온 유동 저항성을 나타내고, 유리한 역학적 특성을 갖는 가황물을 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0013] **중합체 형성**

[0014] 콘주게이트화된 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. 2 이상의 콘주게이트화된 디엔의 혼합물은 공중합에서 또한 이용될 수 있다.

[0015] 콘주게이트화된 디엔 단량체와 공중합가능한 단량체의 예는 비닐-치환된 방향족 화합물 예컨대 스티렌, *p*-메틸스티렌, α-메틸스티렌, 및 비닐나프탈렌을 포함한다.

[0016] **배위 중합**

[0017] 하나 이상의 구현예에서, 반응성 중합체는 배위 중합으로 제조되고, 여기서 단량체는 배위 촉매계를 사용하여 중합된다. 배위 중합의 주요 기계론적인 특징은 하기에서 논의되었다: 서적 (예를 들면, Kuran, W., *Principles of Coordination Polymerization*; John Wiley & Sons: New York, 2001) 및 검토 논문 (예를 들면, Mulhaupt, R., *Macromolecular Chemistry and Physics* 2003, volume 204, 페이지 289-327). 배위 촉매는 단량체의 성장하는 중합체 사슬로의 삽입 전에 활성 금속 중심에 대한 단량체의 배위 또는 착화를 수반하는 기전에 의해 단량체

의 중합을 개시하는 것으로 여겨진다. 배위 촉매의 유리한 특징은 중합의 입체화학적 조절을 제공하고 그렇게 함으로써 입체규칙적 중합체를 생산하는 배위 촉매의 능력이다. 당해기술에 공지된 바와 같이, 배위 촉매를 만드는 수많은 방법이 있지만, 모든 방법은 결국, 단량체와 배위할 수 있고 단량체를, 활성 금속 중심과 성장하는 중합체 사슬 사이의 공유 결합에 삽입할 수 있는 활성 중간체를 생산한다. 콘주게이트화된 디엔의 배위 중합은 중간체로서 π-알릴 착물을 통해 진행하는 것으로 여겨진다. 배위 촉매는 1-, 2-, 3- 또는 다중-성분 시스템일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 배위 촉매는 중금속 화합물 (예를 들면, 전이금속 화합물 또는 란타나이드-함유 화합물), 알킬화제 (예를 들면, 유기알루미늄 화합물), 및 선택적으로 다른 공촉매 성분 (예를 들면, 루이스산 또는 루이스 염기)을 조합하여 형성될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 중금속 화합물은 배위 금속 화합물로 불릴 수 있다.

[0018] 다양한 절차는 배위 촉매를 제조하기 위해 사용될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 배위 촉매는 촉매 성분을 중합될 단량체에 단계적인 또는 동시 방식으로 별도로 부가하여 원위치에서 형성될 수 있다. 다른 구현예에서, 배위 촉매는 미리형성될 수 있다. 즉, 촉매 성분은 임의의 단량체의 부재 하에서 또는 소량의 단량체의 존재 하에서 중합 시스템 외부에서 사전-혼합된다. 수득한 미리형성된 촉매 조성물은 원한다면 숙성될 수 있고, 그 다음 중합될 단량체에 부가될 수 있다.

[0019] 유용한 배위 촉매계는 란타나이드-기반 촉매 시스템을 포함한다. 이들 촉매계는 유익하게는, 켄칭 전에, 반응성 사슬 말단을 갖는 시스-1,4-폴리디엔을 생산할 수 있고 가성-리빙 중합체로 불릴 수 있다. 다른 배위 촉매계가 또한 이용될 수 있지만, 란타나이드-기반 촉매는 특히 유리한 것으로 발견되었고, 따라서, 본 발명의 범위를 제한하지 않으면서, 더 상세히 논의될 것이다.

[0020] 본 발명의 실시는 임의의 특정한 란타나이드-기반 촉매 시스템의 선택에 의해 반드시 제한되는 것은 아니다. 하나 이상의 구현예에서, 이용된 촉매계는 하기를 포함한다: (a) 란타나이드-함유 화합물, (b) 알킬화제, 및 (c) 할로겐 공급원. 다른 구현예에서, 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체를 함유하는 화합물은 할로겐 공급원 대신에 이용될 수 있다. 이들 또는 다른 구현예에서, 다른 유기금속 화합물, 루이스 염기, 및/또는 촉매 개질제가 전술된 구성요소 또는 성분에 더하여 이용될 수 있다. 예를 들면, 일 구현예에서, 니켈-함유 화합물은 하기에서 개시된 분자량 조절물질로서 이용될 수 있다: 미국 특허 번호 6,699,813 (이것은 본원에 참조로 포함되어 있다).

[0021] 상기에서 언급된 바와 같이, 본 발명에서 이용된 란타나이드-기반 촉매 시스템은 란타나이드-함유 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명에서 유용한 란타나이드-함유 화합물은 하기 중 적어도 하나의 원자를 포함하는 화합물이다: 란탄, 네오디뮴, 세륨, 프라세오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 및 디다이뮴. 일 구현예에서, 이들 화합물은 네오디뮴, 란탄, 사마륨, 또는 디다이뮴을 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "디다이뮴"은 모나자이트 모래로부터 수득된 희토류 원소의 상업적 혼합물을 나타낼 것이다. 또한, 본 발명에서 유용한 란타나이드-함유 화합물은 원소 란타나이드의 형태일 수 있다.

[0022] 란타나이드-함유 화합물 중 란타나이드 원자는 0, +2, +3, 및 +4 산화 상태를 비제한적으로 포함하는 다양한 산화 상태일 수 있다. 일 구현예에서, 3가 란타나이드-함유 화합물 (상기 란타나이드 원자는 +3 산화 상태임)이 이용될 수 있다. 적당한 란타나이드-함유 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 란타나이드 카복실레이트, 란타나이드 오르가노포스페이트, 란타나이드 오르가노포스포네이트, 란타나이드 오르가노포스피네이트, 란타나이드 카바메이트, 란타나이드 디티오카바메이트, 란타나이드 크산테이트, 란타나이드 β-디케토네이트, 란타나이드 알콕사이드 또는 아릴옥사이드, 란타나이드 할라이드, 란타나이드 가성-할라이드, 란타나이드 옥시할라이드, 및 유기란타나이드 화합물.

[0023] 하나 이상의 구현예에서, 란타나이드-함유 화합물은 탄화수소 용매 예컨대 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 또는 지환족 탄화수소에서 용해성이 있을 수 있다. 그러나 탄화수소-불용성 란타나이드-함유 화합물이 본 발명에서 또한 유용할 수 있는 것은, 중합 매질에서 현탁되어 촉매적 활성 종을 형성할 수 있기 때문이다.

[0024] 예시의 편의상, 유용한 란타나이드-함유 화합물의 추가 논의는, 당해분야의 숙련가가 다른 란타나이드 금속을 기반으로 하는 유사한 화합물을 선택할 수 있지만 네오디뮴 화합물에 초점이 맞춰질 것이다.

[0025] 적당한 네오디뮴 카복실레이트는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 포르메이트, 네오디뮴 아세테이트, 네오디뮴 아크릴레이트, 네오디뮴 메타크릴레이트, 네오디뮴 발레레이트, 네오디뮴 글루코네이트, 네오디뮴 시트레이트, 네오디뮴 푸마레이트, 네오디뮴 락테이트, 네오디뮴 말레에이트, 네오디뮴 옥살레이트, 네오디뮴 2-

에틸헥사노에이트, 네오디뮴 네오데카노에이트 (네오디뮴 베르세이테이트로도 알려짐), 네오디뮴 나프테네이트, 네오디뮴 스테아레이트, 네오디뮴 올레이트, 네오디뮴 벤조에이트, 및 네오디뮴 피콜리네이트.

[0026] 적당한 네오디뮴 오르가노포스페이트는 하기를 비제한적으로 포함한다: 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) 포스페이트.

[0027] 적당한 네오디뮴 오르가노포스포네이트는 하기를 비제한적으로 포함한다: 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, 네오디뮴 (2-에틸헥실) (1-메틸헵틸)포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) (p-노닐페닐)포스포네이트, 및 네오디뮴 (p-노닐페닐) (2-에틸헥실)포스포네이트.

[0028] 적당한 네오디뮴 오르가노포스피네이트는 하기를 비제한적으로 포함한다: 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, 및 네오디뮴 (2-에틸헥실)(p-노닐페닐)포스피네이트.

[0029] 적당한 네오디뮴 카바메이트는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 디메틸카바메이트, 네오디뮴 디에틸카바메이트, 네오디뮴 디이소프로필카바메이트, 네오디뮴 디부틸카바메이트, 및 네오디뮴 디벤질카바메이트.

[0030] 적당한 네오디뮴 디티오카바메이트는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 디메틸디티오카바메이트, 네오디뮴 디에틸디티오카바메이트, 네오디뮴 디이소프로필디티오카바메이트, 네오디뮴 디부틸디티오카바메이트, 및 네오디뮴 디벤질디티오카바메이트.

[0031] 적당한 네오디뮴 크산테이트는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 메틸크산테이트, 네오디뮴 에틸크산테이트, 네오디뮴 이소프로필크산테이트, 네오디뮴 부틸크산테이트, 및 네오디뮴 벤질크산테이트.

[0032] 적당한 네오디뮴 β-디케토네이트는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 아세틸아세토네이트, 네오디뮴 트리플루오로아세틸아세토네이트, 네오디뮴 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 네오디뮴 벤조일아세토네이트, 및 네오디뮴 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트.

[0033] 적당한 네오디뮴 알콕사이드 또는 아릴옥사이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 메톡사이드, 네오디뮴 에톡사이드, 네오디뮴 이소프로폭사이드, 네오디뮴 2-에틸헥속사이드, 네오디뮴 펜옥사이드, 네오디뮴 노닐펜옥사이드, 및 네오디뮴 나프톡사이드.

[0034] 적당한 네오디뮴 할라이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 플루오라이드, 네오디뮴 클로라이드, 네오디뮴 브로마이드, 및 네오디뮴 아이오다이드. 적당한 네오디뮴 가성-할라이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 시아나이드, 네오디뮴 시아네이트, 네오디뮴 티오시아네이트, 네오디뮴 아자이드, 및 네오디뮴 페

로시아나이드. 적당한 네오디뮴 옥시할라이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 네오디뮴 옥시플루오라이드, 네오디뮴 옥시클로라이드, 및 네오디뮴 옥시브로마이드. 루이스 염기, 예컨대 테트라하이드로푸란 ("THF")은, 불활성 유기 용매에서 이들 클래스의 네오디뮴 화합물을 용해시키는 조제로서 이용될 수 있다. 여기서 란타나이드 할라이드, 란타나이드 옥시할라이드, 또는 할로겐 원자를 함유하는 다른 란타나이드-함유 화합물이 이용되고, 란타나이드-함유 화합물은 상기-언급된 촉매계 중 할로겐 공급원의 모두 또는 일부로서 또한 쓰일 수 있다.

[0035] 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 유기란타나이드 화합물은 적어도 하나의 란타나이드-탄소 결합을 함유하는 임의의 란타나이드-함유 화합물을 의미한다. 이들 화합물은 주로, 배타적이지 않지만, 사이클로펜타디에닐 ("Cp"), 치환된 사이클로펜타디에닐, 알릴, 및 치환된 알릴 리간드를 함유하는 것이다. 적당한 유기란타나이드 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: Cp_3Ln, Cp_2LnR, Cp_2LnCl, $CpLnCl_2$, CpLn(사이클로옥타테트라엔), $(C_5Me_5)_2LnR$, LnR_3, Ln(알릴)$_3$, 및 Ln(알릴)$_2$Cl, 여기서 Ln은 란타나이드 원자를 나타내고, R은 하이드로카르빌 그룹을 나타낸다. 하나 이상의 구현예에서, 본 발명에서 유용한 하이드로카르빌 그룹은 헤테로원자 예컨대, 질소, 산소, 붕소, 실리콘, 황, 및 인 원자를 함유할 수 있다.

[0036] 상기에서 언급된 바와 같이, 본 발명에서 이용된 란타나이드-기반 촉매 시스템은 알킬화제를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 하이드로카르빌화제로서 또한 언급될 수 있는 알킬화제는, 하나 이상의 하이드로카르빌 그룹을 또 하나의 금속으로 이동시킬 수 있는 유기금속 화합물을 포함한다. 전형적으로, 이들 제제들은 양전기 금속 예컨대 1, 2, 및 3 족 금속 (IA, IIA, 및 IIIA 족 금속)의 유기금속 화합물을 포함한다. 본 발명에서 유용한 알킬화제는 하기를 비제한적으로 포함한다: 유기알루미늄 및 유기마그네슘 화합물. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 유기알루미늄 화합물은 적어도 하나의 알루미늄-탄소 결합을 함유하는 임의의 알루미늄 화합물을 의미한다. 하나 이상의 구현예에서, 탄화수소 용매에서 가용성인 유기알루미늄 화합물이 이용될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 유기마그네슘 화합물은 적어도 하나의 마그네슘-탄소 결합을 함유하는 임의의 마그네슘 화합물을 의미한다. 하나 이상의 구현예에서, 탄화수소에서 가용성인 유기마그네슘 화합물이 이용될 수 있다. 하기에서 더 상세히 기재되는 바와 같이, 몇 개의 종의 적당한 알킬화제는 할라이드의 형태일 수 있다. 알킬화제가 할로겐 원자를 포함하는 경우, 알킬화제는 상기-언급된 촉매계 중 할로겐 공급원의 모두 또는 일부로서 또한 쓰일 수 있다.

[0037] 하나 이상의 구현예에서, 이용될 수 있는 유기알루미늄 화합물은 일반식 AlR_nX_{3-n}으로 나타낸 것을 포함하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 부착된 1가 유기 그룹일 수 있고, 여기서 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 카복실레이트 그룹, 알콕사이드 그룹, 또는 아릴옥사이드 그룹일 수 있고, 여기서 n은 1 내지 3 범위의 정수일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 각각의 R은 독립적으로 하이드로카르빌 그룹 예컨대, 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알케닐, 아릴, 치환된 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알릴, 및 알키닐 그룹일 수 있고, 각 그룹은 한 개의 탄소 원자, 또는 그룹을 형성하기 위한 적절한 최소 수의 탄소 원자 내지 약 20 개의 탄소 원자의 범위로 탄소 원자를 함유한다. 이들 하이드로카르빌 그룹은 질소, 산소, 붕소, 실리콘, 황, 및 인 원자를 비제한적으로 포함하는 헤테로원자를 함유할 수 있다.

[0038] 일반식 AlR_nX_{3-n}로 나타내는 유기알루미늄 화합물의 유형은 하기를 비제한적으로 포함한다: 트리하이드로카르빌알루미늄, 디하이드로카르빌알루미늄 하이드라이드, 하이드로카르빌알루미늄 디하이드라이드, 디하이드로카르빌알루미늄 카복실레이트, 하이드로카르빌알루미늄 비스(카복실레이트), 디하이드로카르빌알루미늄 알콕사이드, 하이드로카르빌알루미늄 디알콕사이드, 디하이드로카르빌알루미늄 할라이드, 하이드로카르빌알루미늄 디할라이드, 디하이드로카르빌알루미늄 아릴옥사이드, 및 하이드로카르빌알루미늄 디아릴옥사이드 화합물. 일 구현예에서, 알킬화제는 트리하이드로카르빌알루미늄, 디하이드로카르빌알루미늄 하이드라이드, 및/또는 하이드로카르빌알루미늄 디하이드라이드 화합물을 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 알킬화제가 유기알루미늄 하이드라이드 화합물을 포함할 때, 상기-언급된 할로겐 공급원은 하기에서 개시된 바와 같이 주석 할라이드에 의해 제공될 수 있다: 미국 특허 번호 7,008,899 (이는 본원에 그 전체가 참조로 포함되어 있다).

[0039] 적당한 트리하이드로카르빌알루미늄 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리이소부틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리이소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리-n-펜틸알루미늄, 트리네오펜틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리스(2-에틸헥실)알루미늄, 트리사이클로헥실알루미늄, 트리스(1-메틸사이클로펜틸)알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 트리스(2,6-디메틸페닐)알루미늄, 트리벤질알루미늄, 디에틸페닐알루미늄, 디에틸-p-톨릴알루미늄, 디에틸벤질알루미늄, 에틸디페닐알루미늄, 에틸디-p-톨릴알루미늄, 및 에틸디벤

질알루미늄.

[0040] 적당한 디하이드로카르빌알루미늄 하이드라이드 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 디에틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 디이소프로필알루미늄 하이드라이드, 디-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 디이소부틸알루미늄 하이드라이드, 디-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 디페닐알루미늄 하이드라이드, 디-p-톨릴알루미늄 하이드라이드, 디벤질알루미늄 하이드라이드, 페닐에틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐이소프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐이소부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴에틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴이소부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 벤질에틸알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질이소프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 벤질이소부틸알루미늄 하이드라이드, 및 벤질-n-옥틸알루미늄 하이드라이드.

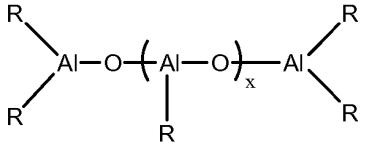
[0041] 적당한 하이드로카르빌알루미늄 디하이드라이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 에틸알루미늄 디하이드라이드, n-프로필알루미늄 디하이드라이드, 이소프로필알루미늄 디하이드라이드, n-부틸알루미늄 디하이드라이드, 이소부틸알루미늄 디하이드라이드, 및 n-옥틸알루미늄 디하이드라이드.

[0042] 적당한 디하이드로카르빌알루미늄 할라이드 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 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 클로라이드.

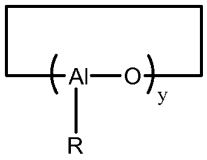
[0043] 적당한 하이드로카르빌알루미늄 디할라이드 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 에틸알루미늄 디클로라이드, n-프로필알루미늄 디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디클로라이드, n-부틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드, 및 n-옥틸알루미늄 디클로라이드.

[0044] 일반식 AlR_nX_{3-n}로 나타낼 수 있는 알킬화제로서 유용한 다른 유기알루미늄 화합물은은 하기를 비제한적으로 포함한다: 디메틸알루미늄 헥사노에이트, 디에틸알루미늄 옥토에이트, 디이소부틸알루미늄 2-에틸헥사노에이트, 디메틸알루미늄 네오데카노에이트, 디에틸알루미늄 스테아레이트, 디이소부틸알루미늄 올레이트, 메틸알루미늄 비스(헥사노에이트), 에틸알루미늄 비스(옥토에이트), 이소부틸알루미늄 비스(2-에틸헥사노에이트), 메틸알루미늄 비스(네오데카노에이트), 에틸알루미늄 비스(스테아레이트), 이소부틸알루미늄 비스(올레이트), 디메틸알루미늄 메톡사이드, 디에틸알루미늄 메톡사이드, 디이소부틸알루미늄 메톡사이드, 디메틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디이소부틸알루미늄 에톡사이드, 디메틸알루미늄 펜옥사이드, 디에틸알루미늄 펜옥사이드, 디이소부틸알루미늄 펜옥사이드, 메틸알루미늄 디메톡사이드, 에틸알루미늄 디메톡사이드, 이소부틸알루미늄 디메톡사이드, 메틸알루미늄 디에톡사이드, 에틸알루미늄 디에톡사이드, 이소부틸알루미늄 디에톡사이드, 메틸알루미늄 디펜옥사이드, 에틸알루미늄 디펜옥사이드, 및 이소부틸알루미늄 디펜옥사이드.

[0045] 본 발명에서 알킬화제로서 사용하기에 적당한 또 하나의 부류의 유기알루미늄 화합물은 알루미녹산이다. 알루미녹산은 하기를 포함할 수 있다: 하기 일반식으로 나타낼 수 있는 올리고머 선형 알루미녹산:

[0046] 

[0047] 및 하기 일반식으로 나타낼 수 있는 올리고머 사이클릭 알루미녹산:



[0048]

[0049] 여기서 x는 1 내지 약 100, 또는 약 10 내지 약 50 범위의 정수일 수 있고; y는 2 내지 약 100, 또는 약 3 내지 약 20 범위의 정수일 수 있고; 여기서 각각의 R은 독립적으로 탄소 원자를 통해 알루미늄 원자에 부착된 1가 유기 그룹일 수 있다. 일 구현예에서, 각각의 R은 독립적으로 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알케닐, 아릴, 치환된 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알릴, 및 알키닐 그룹을 비제한적으로 포함하는 하이드로카르빌 그룹일 수 있고, 각 그룹은 한 개의 탄소 원자, 또는 그룹을 형성하기 위한 적절한 최소 수의 탄소 원자 내지 약 20 개의 탄소 원자의 범위로 탄소 원자를 함유한다. 이들 하이드로카르빌 그룹은 질소, 산소, 붕소, 실리콘, 황, 및 인 원자를 비제한적으로 포함하는 헤테로원자를 또한 함유할 수 있다. 본원에서 사용된 알루미녹산의 몰수는 올리고머 알루미녹산 분자의 몰수보다는 알루미늄 원자의 몰수를 의미한다는 것에 주목해야 한다. 이러한 관습은 알루미녹산을 이용하는 촉매계의 분야에서 통상적으로 이용된다.

[0050] 알루미녹산은 트리하이드로카르빌알루미늄 화합물을 물과 반응시켜서 제조될 수 있다. 이러한 반응은 하기와 같은 공지된 방법에 따라 수행될 수 있다: (1) 상기 트리하이드로카르빌알루미늄 화합물을 유기 용매에서 용해시키고 그 다음 물과 접촉하는 방법, (2) 상기 트리하이드로카르빌알루미늄 화합물을 예를 들면, 금속 염에서 함유된 결정수, 또는 무기 또는 유기 화합물에 흡착된 물과 반응시키는 방법, 또는 (3) 중합될 단량체 또는 단량체 용액의 존재 하에서 상기 트리하이드로카르빌알루미늄 화합물을 물과 반응시키는 방법.

[0051] 적당한 알루미녹산 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 메틸알루미녹산 ("MAO"), 변형된 메틸알루미녹산 ("MMAO"), 에틸알루미녹산, n-프로필알루미녹산, 이소프로필알루미녹산, 부틸알루미녹산, 이소부틸알루미녹산, n-펜틸알루미녹산, 네오펜틸알루미녹산, n-헥실알루미녹산, n-옥틸알루미녹산, 2-에틸헥실알루미녹산, 사이클로헥실알루미녹산, 1-메틸사이클로펜틸알루미녹산, 페닐알루미녹산, 및 2,6-디메틸페닐알루미녹산. 변형된 메틸알루미녹산은 당해분야의 숙련가에게 공지된 기술을 사용하여, 메틸알루미녹산의 메틸 그룹의 약 20 내지 80 퍼센트를 C_2 내지 C_{12} 하이드로카르빌 그룹, 바람직하게는 이소부틸 그룹으로 치환하여 형성될 수 있다.

[0052] 알루미녹산은 단독으로 또는 다른 유기알루미늄 화합물과 조합하여 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 메틸알루미녹산 및 적어도 하나의 다른 유기알루미늄 화합물 (예를 들면, AlR_nX_{3-n}), 예컨대 디이소부틸 알루미늄 하이드라이드는 조합하여 이용될 수 있다. 미국 공보 번호 2008/0182954 (이는 본원에 그 전체가 참조로 포함되어 있음)는 다른 예를 제공하고, 여기서 알루미녹산 및 유기알루미늄 화합물은 조합하여 이용될 수 있다.

[0053] 상기에서 언급된 바와 같이, 본 발명에서 유용한 알킬화제는 유기마그네슘 화합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 이용될 수 있는 유기마그네슘 화합물은 일반식 MgR_2로 나타낸 것을 포함하고, 여기서 각각의 R은 독립적으로 탄소 원자를 통해 마그네슘 원자에 부착된 1가 유기 그룹일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 각각의 R은 독립적으로 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아랄킬, 알카릴, 및 알키닐 그룹을 비제한적으로 포함하는 하이드로카르빌 그룹일 수 있고, 각 그룹은 한 개의 탄소 원자, 또는 그룹을 형성하기 위한 적절한 최소 수의 탄소 원자 내지 약 20 개의 탄소 원자의 범위로 탄소 원자를 함유한다. 이들 하이드로카르빌 그룹은 질소, 산소, 실리콘, 황, 및 인 원자를 비제한적으로 포함하는 헤테로원자를 또한 함유할 수 있다.

[0054] 일반식 MgR_2로 나타낼 수 있는 적당한 유기마그네슘 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘, 및 디벤질마그네슘.

[0055] 알킬화제로서 이용될 수 있는 또 하나의 부류의 유기마그네슘 화합물은 일반식 RMgX로 나타낼 수 있고, 여기서 R은 탄소 원자를 통해 마그네슘 원자에 부착된 1가 유기 그룹일 수 있고, X는 수소 원자, 할로겐 원자, 카복실레이트 그룹, 알콕사이드 그룹, 또는 아릴옥사이드 그룹일 수 있다. 알킬화제가 할로겐 원자를 포함하는 유기마그네슘 화합물인 경우, 유기마그네슘 화합물은 알킬화제 및 촉매계 중 적어도 일부의 할로겐 공급원 둘 모두로서 쓰일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, R은 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알

케닐, 치환된 사이클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아랄킬, 알카릴, 및 알키닐 그룹을 비제한적으로 포함하는 하이드로카르빌 그룹일 수 있고, 각 그룹은 한 개의 탄소 원자, 또는 그룹을 형성하기 위한 적절한 최소 수의 탄소 원자 내지 약 20 개의 탄소 원자의 범위로 탄소 원자를 함유한다. 이들 하이드로카르빌 그룹은 질소, 산소, 붕소, 실리콘, 황, 및 인 원자를 비제한적으로 포함하는 헤테로원자를 또한 함유할 수 있다. 일 구현예에서, X는 카복실레이트 그룹, 알콕사이드 그룹, 또는 아릴옥사이드 그룹일 수 있고, 각 그룹은 1 내지 약 20 개의 탄소 원자의 범위로 탄소 원자를 함유한다.

[0056] 일반식 RMgX로 나타낼 수 있는 유기마그네슘 화합물의 유형은 하기를 비제한적으로 포함한다: 하이드로카르빌마그네슘 하이드라이드, 하이드로카르빌마그네슘 할라이드, 하이드로카르빌마그네슘 카복실레이트, 하이드로카르빌마그네슘 알콕사이드, 및 하이드로카르빌마그네슘 아릴옥사이드.

[0057] 일반식 RMgX로 나타낼 수 있는 적당한 유기마그네슘 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 메틸마그네슘 하이드라이드, 에틸마그네슘 하이드라이드, 부틸마그네슘 하이드라이드, 헥실마그네슘 하이드라이드, 페닐마그네슘 하이드라이드, 벤질마그네슘 하이드라이드, 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 에톡사이드, 에틸마그네슘 에톡사이드, 부틸마그네슘 에톡사이드, 헥실마그네슘 에톡사이드, 페닐마그네슘 에톡사이드, 벤질마그네슘 에톡사이드, 메틸마그네슘 펜옥사이드, 에틸마그네슘 펜옥사이드, 부틸마그네슘 펜옥사이드, 헥실마그네슘 펜옥사이드, 페닐마그네슘 펜옥사이드, 및 벤질마그네슘 펜옥사이드.

[0058] 상기에서 언급된 바와 같이, 본 발명에서 이용된 란타나이드-기반 촉매 시스템 할로겐 공급원을 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 할로겐 공급원은 적어도 하나의 할로겐 원자를 포함하는 임의의 물질을 의미한다. 하나 이상의 구현예에서, 적어도 일부의 할로겐 공급원은 상기-기재된 란타나이드-함유 화합물 및/또는 상기-기재된 알킬화제 중 하나에 의해 제공될 수 있고, 이때 화합물은 적어도 하나의 할로겐 원자를 함유한다. 환언하면, 란타나이드-함유 화합물은 란타나이드-함유 화합물 및 적어도 일부의 할로겐 공급원 둘 모두로서 쓰일 수 있다. 유사하게, 알킬화제는 알킬화제 및 적어도 일부의 할로겐 공급원 둘 모두로서 쓰일 수 있다.

[0059] 또 하나의 구현예에서, 적어도 일부의 할로겐 공급원은 별개이고 뚜렷이 다른 할로겐-함유 화합물의 형태로 촉매계에서 존재할 수 있다. 하나 이상의 할로겐 원자를 함유하는 다양한 화합물, 또는 그의 혼합물은 할로겐 공급원으로서 이용될 수 있다. 할로겐 원자의 예는 하기를 비제한적으로 포함한다: 불소, 염소, 브롬, 및 요오드. 2 이상의 할로겐 원자의 조합이 또한 이용될 수 있다. 탄화수소 용매에서 가용성인 할로겐-함유 화합물은 본 발명에서 사용하기에 적당하다. 그러나 탄화수소-불용성 할로겐-함유 화합물은 촉매적 활성 종을 형성하기 위해 중합 시스템에서 현탁될 수 있고, 따라서 또한 유용하다.

[0060] 이용될 수 있는 유용한 유형의 할로겐-함유 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 원소 할로겐, 혼합된 할로겐, 할로겐화수소, 유기 할라이드, 무기 할라이드, 금속 할라이드, 및 유기금속 할라이드.

[0061] 본 발명에서 사용하기에 적당한 원소 할로겐은 하기를 비제한적으로 포함한다: 불소, 염소, 브롬, 및 요오드. 적당한 혼합된 할로겐의 일부 구체적인 예는 요오드 모노클로라이드, 요오드 모노브로마이드, 요오드 트리클로라이드, 및 요오드 펜타플루오라이드를 포함한다.

[0062] 할로겐화수소는 하기를 비제한적으로 포함한다: 수소 플루오라이드, 염화수소, 수소 브로마이드, 및 수소 아이오다이드.

[0063] 유기 할라이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 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, 프로피노일 클로라이드, 프로피노일 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 및 메틸 브로모포르메이트.

[0064] 무기 할라이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 삼염화인, 삼브롬화인, 인 펜타클로라이드, 옥시염화인, 옥시브롬화인, 붕소 트리플루오라이드, 붕소 트리클로라이드, 붕소 트리브로마이드, 실리콘 테트라플루오라이드, 실리콘 테트라클로라이드, 실리콘 테트라브로마이드, 실리콘 테트라아이오다이드, 삼염화 비소, 비소 트리브로마이드, 비소 트리아이오다이드, 셀레늄 테트라클로라이드, 셀레늄 테트라브로마이드, 텔루륨 테트라클로라이드,

텔루륨 테트라브로마이드, 및 텔루륨 테트라아이오다이드.

[0065] 금속 할라이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 주석 테트라클로라이드, 주석 테트라브로마이드, 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 트리브로마이드, 안티몬 트리클로라이드, 안티몬 펜타클로라이드, 안티몬 트리브로마이드, 알루미늄 트리아이오다이드, 알루미늄 트리플루오라이드, 갈륨 트리클로라이드, 갈륨 트리브로마이드, 갈륨 트리아이오다이드, 갈륨 트리플루오라이드, 인듐 트리클로라이드, 인듐 트리브로마이드, 인듐 트리아이오다이드, 인듐 트리플루오라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라아이오다이드, 아연 디클로라이드, 아연 디브로마이드, 아연 디아이오다이드, 및 아연 디플루오라이드.

[0066] 유기금속 할라이드는 하기를 비제한적으로 포함한다: 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 아이오다이드, 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 브로마이드.

[0067] 하나 이상의 구현예에서, 상기 기재된 촉매 시스템은 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체를 함유하는 화합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 비-배위 음이온, 또는 비-배위 음이온 전구체를 함유하는 화합물은 상기-기재된 할로겐 공급원 대신에 이용될 수 있다. 비-배위 음이온은 입체 장애로 인해 예를 들면, 촉매계의 활성 중심과 배위 결합을 형성하지 않는 입체적으로 부피가 큰 음이온이다. 본 발명에서 유용한 비-배위 음이온은 하기를 비제한적으로 포함한다: 테트라아릴보레이트 음이온 및 플루오르화된 테트라아릴보레이트 음이온. 비-배위 음이온을 함유하는 화합물은 상대 양이온, 예컨대 카보늄, 암모늄, 또는 포스포늄 양이온을 또한 함유할 수 있다. 예시적인 상대 양이온은 하기를 비제한적으로 포함한다: 트리아릴카보늄 양이온 및 N,N-디알킬아닐리늄 양이온. 비-배위 음이온 및 상대 양이온을 함유하는 화합물의 예는 하기를 비제한적으로 포함한다: 트리페닐카보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카보늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트, 및 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트.

[0068] 비-배위 음이온 전구체는 이 구현예에서 또한 사용될 수 있다. 비-배위 음이온 전구체는 반응 조건 하에서 비-배위 음이온을 형성할 수 있는 화합물이다. 유용한 비-배위 음이온 전구체는 하기를 비제한적으로 포함한다: 트리아릴붕소 화합물, BR_3, 여기서 R은 강한 전자 끄는 아릴 그룹, 예컨대 펜타플루오로페닐 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐 그룹이다.

[0069] 본 발명에서 사용된 란타나이드-기반 촉매 조성물은 전술된 촉매 성분을 조합 또는 혼합하여 형성될 수 있다. 하나 이상의 활성 촉매 종이 란타나이드-기반 촉매 성분의 조합으로부터 얻는 것으로 믿을지라도, 다양한 촉매 성분 또는 구성요소 사이의 상호작용 또는 반응의 정도는 임의의 큰 정도의 확실성으로 공지되어 있지 않다. 따라서, 용어 "촉매 조성물"은 성분의 단순 혼합물, 물리적 또는 화학적 인력에 의해 야기된 다양한 성분의 착물, 성분의 화학적 반응 생성물, 또는 전술된 것의 조합을 포함하도록 이용되고 있었다.

[0070] 전술된 란타나이드-기반 촉매 조성물은 광범위한 촉매 농도 및 촉매 성분 비에 걸쳐 콘주게이트화된 디엔을 시스-1,4-폴리디엔으로 중합하기 위해 높은 촉매적 활성을 가질 수 있다. 몇 개의 인자는 임의의 하나의 촉매 성분의 최적의 농도에 영향을 줄 수 있다. 예를 들면, 촉매 성분은 상호작용하여 활성 종을 형성할 수 있기 때문에, 임의의 하나의 촉매 성분에 대한 최적의 농도는 다른 촉매 성분의 농도에 의존적일 수 있다.

[0071] 하나 이상의 구현예에서, 알킬화제 대 란타나이드-함유 화합물의 몰비 (알킬화제/Ln)는 약 1:1 내지 약 1,000:1, 다른 구현예에서 약 2:1 내지 약 500:1, 및 다른 구현예에서 약 5:1 내지 약 200:1에서 변할 수 있다.

[0072] 알루미녹산 및 적어도 하나의 다른 유기알루미늄 제제 둘 모두가 알킬화제로서 이용되는 구현예에서, 알루미녹산 대 란타나이드-함유 화합물의 몰비 (알루미녹산/Ln)는 5:1 내지 약 1,000:1, 다른 구현예에서 약 10:1 내지 약 700:1, 및 다른 구현예에서 약 20:1 내지 약 500:1에서 변할 수 있고; 적어도 하나의 다른 유기알루미늄 화합물 대 란타나이드-함유 화합물의 몰비 (Al/Ln)는 약 1:1 내지 약 200:1, 다른 구현예에서 약 2:1 내지 약

150:1, 및 다른 구현예에서 약 5:1 내지 약 100:1에서 변할 수 있다.

[0073] 할로겐-함유 화합물 대 란타나이드-함유 화합물의 몰비는 할로겐 공급원 중 할로겐 원자의 몰 대 란타나이드-함유 화합물 중 란타나이드 원자의 몰의 비 (할로겐/Ln)의 면에서 잘 기재된다. 하나 이상의 구현예에서, 할로겐/Ln 몰비는 약 0.5:1 내지 약 20:1, 다른 구현예에서 약 1:1 내지 약 10:1, 및 다른 구현예에서 약 2:1 내지 약 6:1에서 변할 수 있다.

[0074] 또 하나의 구현예에서, 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체 대 란타나이드-함유 화합물의 몰비 (An/Ln)는 약 0.5:1 내지 약 20:1, 다른 구현예에서 약 0.75:1 내지 약 10:1, 및 다른 구현예에서 약 1:1 내지 약 6:1일 수 있다.

[0075] 란타나이드-기반 촉매 조성물은 다양한 방법으로 형성될 수 있다.

[0076] 일 구현예에서, 란타나이드-기반 촉매 조성물은 촉매 성분을 단량체 및 용매를 함유하는 용액에, 또는 벌크 단량체에, 단계적인 또는 동시 방식으로 부가하여 원위치에서 형성될 수 있다. 일 구현예에서, 알킬화제는 먼저 부가될 수 있고, 그 다음 란타나이드-함유 화합물, 및 그 다음 할로겐 공급원 또는 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체를 함유하는 화합물이 부가될 수 있다.

[0077] 또 하나의 구현예에서, 란타나이드-기반 촉매 조성물은 미리형성될 수 있다. 즉, 촉매 성분은 임의의 단량체의 부재 하에서 또는 소량의 적어도 하나의 콘주게이트화된 디엔 단량체의 존재 하에서 약 20 ℃ 내지 약 80 ℃일 수 있는 적절한 온도에서 중합 시스템 외부에서 사전-혼합된다. 촉매를 미리형성하기 위해 사용될 수 있는 콘주게이트화된 디엔 단량체의 양은 약 1 내지 약 500 몰, 다른 구현예에서 약 5 내지 약 250 몰, 및 다른 구현예에서 약 10 내지 약 100 몰/란타나이드-함유 화합물의 몰의 범위일 수 있다. 수득한 촉매 조성물은, 중합될 단량체에 부가되기 전에 원한다면 숙성될 수 있다.

[0078] 또 하나의 구현예에서, 란타나이드-기반 촉매 조성물은 2단계 절차를 사용하여 형성될 수 있다. 제1 단계는 임의의 단량체의 부재 하에서 또는 소량의 적어도 하나의 콘주게이트화된 디엔 단량체의 존재 하에서 약 -20 ℃ 내지 약 80 ℃일 수 있는 적절한 온도에서 알킬화제를 란타나이드-함유 화합물과 조합하는 것을 수반할 수 있다. 제1 단계에서 이용된 단량체의 양은 촉매를 미리형성하기 위해 전술된 것과 유사할 수 있다. 제2 단계에서, 제1 단계에서 형성된 혼합물 및 할로겐 공급원, 비-배위 음이온, 또는 비-배위 음이온 전구체는 단계적인 또는 동시 방식으로 중합될 단량체에 충전될 수 있다.

[0079] **음이온성 중합**

[0080] 하나 이상의 구현예에서, 반응성 중합체는 음이온성 중합에 의해 제조되고, 여기서 단량체는 음이온성 개시제를 사용하여 중합된다. 음이온성 중합의 주요 기계론적인 특징은 하기에서 기재되어 있다: 서적 (예를 들면, Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications; Marcel Dekker: New York, 1996) 및 검토 논문 (예를 들면, Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001, 101(12), 3747-3792). 음이온성 개시제는 유익하게는, 켄칭 전에, 추가 사슬 성장을 위해 추가 단량체와 반응하거나 또는 어떤 커플링제와 반응하여 커플링된 중합체를 얻을 수 있는 리빙 중합체를 생산할 수 있다.

[0081] 본 발명의 실시는 임의의 특정한 음이온성 개시제의 선택에 의해 제한되지 않는다. 하나 이상의 구현예에서, 이용된 음이온성 개시제는 중합체 사슬의 헤드 (즉, 중합체 사슬이 개시되는 위치)에서 관능 그룹을 부여하는 관능성 개시제이다. 특별한 구현예에서, 관능 그룹은 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들면, 질소, 산소, 붕소, 실리콘, 황, 주석, 및 인 원자) 또는 헤테로사이클릭 그룹을 포함한다. 어떤 구현예에서, 관능 그룹은 관능 그룹을 포함하지 않는 중합체로부터 제조된 유사한 카본-블랙이 채워진 가황물과 비교하여 관능 그룹을 함유하는 중합체로부터 제조된 카본-블랙이 채워진 가황물의 50 ℃ 이력 손실을 감소시킨다.

[0082] 예시적인 음이온성 개시제는 유기리튬 화합물을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 유기리튬 화합물은 헤테로원자를 포함할 수 있다. 이들 또는 다른 구현예에서, 유기리튬 화합물은 하나 이상의 헤테로사이클릭 그룹을 포함할 수 있다.

[0083] 유기리튬 화합물의 유형은 알킬리튬, 아릴 리튬 화합물, 및 사이클로알킬리튬 화합물을 포함한다. 유기리튬 화합물의 구체적인 예는 에틸리튬, n-프로필리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, n-아민리튬, 이소아밀리튬, 및 페닐리튬을 포함한다.

[0084] 다른 음이온성 개시제는 알킬마그네슘 할라이드 화합물 예컨대 부틸마그네슘 브로마이드 및 페닐마그네슘 브로

마이드를 포함한다. 또 다른 음이온성 개시제는 유기나트륨 화합물 예컨대 페닐나트륨 및 2,4,6-트리메틸페닐나트륨을 포함한다. 디-리빙 중합체를 생기게 하는 음이온성 개시제가 또한 고려되고, 여기서 중합체 사슬의 두 말단은 리빙 (living)이다. 그와 같은 개시제의 예는 디리티오 개시제 예컨대 1,3-디이소프로페닐벤젠을 sec-부틸리튬과 반응시켜 제조한 것을 포함한다. 이들 및 관련된 2관능성 개시제는 하기에서 개시되어 있다: 미국 특허 번호 3,652,516 (이것은 본원에 참조로 포함되어 있다). 라디칼 음이온성 개시제가 또한 이용될 수 있고, 하기에서 기재된 것을 포함한다: 미국 특허 번호 5,552,483 (이것은 본원에 참조로 포함되어 있다).

[0085] 특별한 구현예에서, 유기리튬 화합물은 사이클릭 아민-함유 화합물 예컨대 리티오헥사메틸렌이민을 포함한다. 이들 및 관련된 유용한 개시제는 하기에서 개시되어 있다: 미국 특허 번호 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, 및 5,786,441 (이는 본원에 참조로 포함되어 있다). 다른 구현예에서, 유기리튬 화합물은 리튬산화된 알킬티오아세탈 예컨대 2-리티오-2-메틸-1,3-디티안을 포함한다. 이들 및 관련된 유용한 개시제는 하기에서 개시되어 있다: 미국 공개 번호 2006/0030657, 2006/0264590, 및 2006/0264589 (이는 본원에 참조로 포함되어 있다). 또 다른 구현예에서, 유기리튬 화합물은 알콕시실릴-함유 개시제, 예컨대 리튬산화된 t-부틸디메틸프로폭시실란을 포함한다. 이들 및 관련된 유용한 개시제는 하기에서 개시되어 있다: 미국 공개 번호 2006/0241241 (이것은 본원에 참조로 포함되어 있다).

[0086] 하나 이상의 구현예에서, 이용된 음이온성 개시제는 트리알킬주석리튬 화합물 예컨대 트리-n-부틸주석리튬이다. 이들 및 관련된 유용한 개시제는 하기에서 개시되어 있다: 미국 특허 번호 3,426,006 및 5,268,439 (이는 본원에 참조로 포함되어 있다).

[0087] 콘주게이트화된 디엔 단량체 및 비닐-치환된 방향족 단량체를 함유하는 엘라스토머 공중합체가 음이온성 중합에 의해 제조될 때, 콘주게이트화된 디엔 단량체 및 비닐-치환된 방향족 단량체는 95:5 내지 50:50, 또는 다른 구현예에서, 90:10 내지 65:35의 중량 비로 사용될 수 있다. 공중합에서 공단량체의 무작위화를 촉진하고 중합체의 미세구조 (예컨대 콘주게이트화된 디엔 단량체의 1,2-연결)를 제어하기 위해, 전형적으로 극성 배위자인 랜더마이저는 음이온성 개시제와 함께 이용될 수 있다.

[0088] 랜더마이저로서 유용한 화합물은 산소 또는 질소 헤테로원자 및 비-결합된 쌍의 전자를 갖는 것을 포함한다. 랜더마이저의 예시적인 유형은 하기를 포함한다: 선형 및 사이클릭 올리고머 옥소라닐 알칸; 모노 및 올리고 알킬렌 글리콜의 디알킬 에테르 (글라임 에테르로도 공지됨); 크라운 에테르; 3차 아민; 선형 THF 올리고머; 알칼리 금속 알콕사이드; 및 알칼리 금속 설포네이트. 선형 및 사이클릭 올리고머 옥소라닐 알칸은 하기에서 기재되어 있다: 미국 특허 번호 4,429,091 (이것은 본원에 참조로 포함되어 있다). 랜더마이저의 구체적인 예는 하기를 포함한다: 2,2-비스(2'-테트라하이드로푸릴)프로판, 1,2-디메톡시에탄, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA), 테트라하이드로푸란 (THF), 1,2-디피페리딜에탄, 디피페리딜메탄, 헥사메틸포스포르아마이드, N,N'-디메틸피페라진, 디아자바이사이클로옥탄, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 트리-n-부틸아민, 칼륨 t-아밀레이트, 칼륨 4-도데실설포네이트, 및 그의 혼합물.

[0089] 이용될 랜더마이저의 양은 다양한 인자 예컨대 중합체의 원하는 미세구조, 단량체 대 공단량체의 비, 중합 온도, 뿐만 아니라 이용된 구체적인 랜더마이저의 본성에 의존할 것이다. 하나 이상의 구현예에서, 이용된 랜더마이저의 양은 0.05 내지 100 몰/음이온성 개시제의 몰의 범위일 수 있다.

[0090] 음이온성 개시제 및 랜더마이저는 다양한 방법에 의해 중합 시스템에 도입될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 음이온성 개시제 및 랜더마이저는 중합될 단량체에 단계적인 또는 동시 방식으로 별도로 부가될 수 있다. 다른 구현예에서, 음이온성 개시제 및 랜더마이저는 임의의 단량체의 부재 하에서 또는 소량의 단량체의 존재 하에서 중합 시스템에서 사전-혼합될 수 있고, 수득한 혼합물은 원한다면 숙성될 수 있고 그 다음 중합될 단량체에 부가될 수 있다.

[0091] 하나 이상의 구현예에서, 배위 촉매 또는 음이온성 개시제가 반응성 중합체를 제조하기 위해 사용되는 지와는 무관하게, 용매는 촉매 또는 개시제의 중합 시스템에의 전달을 촉진하기 위해 촉매 또는 개시제를 용해 또는 현탁시키기 위해 캐리어로서 이용될 수 있다. 다른 구현예에서, 단량체는 캐리어로서 사용될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 촉매 또는 개시제는 임의의 용매 없이 그의 순수한 상태로 사용될 수 있다.

[0092] 하나 이상의 구현예에서, 적당한 용매는 촉매 또는 개시제의 존재 하에서 단량체의 중합 동안에 전파되는 중합체 사슬로의 중합 또는 혼입을 겪지 않을 유기 화합물을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 이들 유기 종은 주위 온도 및 압력에서 액체이다. 하나 이상의 구현예에서, 이들 유기 용매는 촉매 또는 개시제에 대해 불활성이다. 예시적인 유기 용매는 낮은 또는 비교적 낮은 비점을 갖는 탄화수소 예컨대 방향족 탄화수소, 지방족 탄화

수소, 및 지환족 탄화수소를 포함한다. 방향족 탄화수소의 비-제한적인 예는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 및 메시틸렌을 포함한다. 지방족 탄화수소의 비-제한적인 예는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 이소펜탄, 이소헥산, 이소펜탄, 이소옥탄, 2,2-디메틸부탄, 석유 에테르, 등유, 및 경유를 포함한다. 또한, 지환족 탄화수소의 비-제한적인 예는 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 및 메틸사이클로헥산을 포함한다. 상기 탄화수소의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 당해기술에 공지된 바와 같이, 지방족 및 지환족 탄화수소는 바람직하게는 환경적인 이유로 이용될 수 있다. 저비점 탄화수소 용매는 중합의 완료 시 중합체로부터 전형적으로 분리된다.

[0093] 유기 용매의 다른 예는 고분자량의 고비점 탄화수소를 포함하고, 그 용매는 중합체를 오일-확장하기 위해 통상적인 사용된 탄화수소 오일을 포함한다. 이들 오일의 예는 파라핀성 오일, 방향족 오일, 나프텐성 오일, 피마자유 이외의 식물성 오일, 및 MES, TDAE, SRAE, 중질 나프텐성 오일을 포함하는 저급 PCA 오일을 포함한다. 이들 탄화수소는 비-휘발성이기 때문에, 전형적으로 분리할 필요가 없고 중합체에서 포함된 채로 있다.

[0094] 본 발명에 따른 반응성 중합체의 생산은 촉매적으로 유효한 양의 촉매 또는 개시제의 존재 하에서, 선택적으로는 콘주게이트화된 디엔 단량체와 공중합가능한 단량체와 함께 콘주게이트화된 디엔 단량체를 중합하여 달성될 수 있다. 촉매 또는 개시제, 콘주게이트화된 디엔 단량체, 선택적으로 공단량체, 및 이용된다면 임의의 용매의 도입은 상기 반응성 중합체가 형성된 중합 혼합물을 형성한다. 이용될 촉매 또는 개시제의 양은 다양한 인자 예컨대 이용된 촉매 또는 개시제의 유형, 성분의 순도, 중합 온도, 원하는 중합 속도 및 전환율, 원하는 분자량, 및 많은 다른 인자의 상호작용에 의존할 수 있다. 따라서, 구체적인 촉매 또는 개시제 양은, 촉매적으로 효과적인 양의 촉매 또는 개시제가 사용될 수 있다는 언급을 제외하고 결정적으로 제시될 수 없다.

[0095] 하나 이상의 구현예에서, 사용된 배위 금속 화합물 (예를 들면, 란타나이드-함유 화합물)의 양은 약 0.001 내지 약 2 mmol, 다른 구현예에서 약 0.005 내지 약 1 mmol, 및 또 다른 구현예에서 약 0.01 내지 약 0.2 mmol/100 그램의 단량체에서 변할 수 있다.

[0096] 다른 구현예에서, 음이온성 개시제 (예를 들면, 알킬리튬 화합물)가 이용되는 경우, 개시제 부하는 약 0.05 내지 약 100 mmol, 다른 구현예에서 약 0.1 내지 약 50 mmol, 및 또 다른 구현예에서 약 0.2 내지 약 5 mmol/100 그램의 단량체에서 변할 수 있다.

[0097] 하나 이상의 구현예에서, 중합은 실질적인 양의 용매를 포함하는 중합 시스템에서 수행될 수 있다. 일 구현예에서, 용액 중합 시스템이 이용될 수 있고 여기서 중합될 단량체 및 형성된 중합체 둘 모두는 용매에서 가용성이다. 또 하나의 구현예에서, 침전 중합 시스템은 용매를 선택하여 이용될 수 있고, 상기 형성된 중합체는 불용성이다. 둘 경우에, 촉매 또는 개시제의 제조에 사용될 수 있는 용매의 양에 추가하여 용매의 양은 보통 중합 시스템에 부가된다. 추가 용매는 촉매 또는 개시제의 제조에 사용된 용매와 동일 또는 상이할 수 있다. 예시적인 용매는 전술되어 있다. 하나 이상의 구현예에서, 중합 혼합물의 용매 함량은 중합 혼합물의 총 중량을 기준으로 20중량 % 초과, 다른 구현예에서 50중량 % 초과, 및 또 다른 구현예에서 80중량 % 초과일 수 있다.

[0098] 다른 구현예에서, 이용된 중합 시스템은 실질적으로 용매를 포함하지 않거나 최소량의 용매를 포함하는 벌크 중합 시스템인 것으로 일반적으로 고려될 수 있다. 당해분야의 숙련가는 벌크 중합 과정 (즉, 단량체가 용매로서 작용하는 과정)의 이점을 인식할 것이고, 따라서 중합 시스템은 벌크 중합을 수행하여 추구되는 이점에 유해하게 영향을 미치는 것보다 용매를 덜 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 중합 혼합물의 용매 함량은 중합 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 20중량 % 미만, 다른 구현예에서 약 10중량 % 미만, 및 또 다른 구현예에서 약 5중량 % 미만일 수 있다. 또 하나의 구현예에서, 중합 혼합물은 이용된 원료에 고유한 것 이외의 용매를 함유하지 않는다. 또 하나의 구현예에서, 중합 혼합물은 용매가 실질적으로 전혀 없고, 이것은 중합 과정에 대한 주목할 만한 영향을 갖는 용매의 양의 부재를 의미한다. 용매가 실질적으로 전혀 없는 중합 시스템은 실질적으로 용매를 포함하지 않는 것을 의미한다. 특별한 구현예에서, 중합 혼합물은 용매가 전혀 없다.

[0099] 중합은 당해기술에서 공지된 임의의 종래의 중합 용기에서 수행될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 용액 중합은 종래의 교반식-탱크 반응기에서 수행될 수 있다. 다른 구현예에서, 벌크 중합은, 특히 단량체 전환율이 약 60% 미만이면 종래의 교반식-탱크 반응기에서 수행될 수 있다. 또 다른 구현예에서, 특히 벌크 중합 과정의 단량체 전환율이 큰 점성의 시멘트가 생기는 약 60% 초과인 경우, 벌크 중합은 신장된 반응기에서 수행될 수 있고, 여기서 중합 하의 점성 시멘트는 피스톤에 의해, 또는 실질적으로 피스톤에 의해 이동되도록 유도된다. 예를 들면, 시멘트가 자가-세정 단일축 또는 이중축 교반기에 의해 밀려지는 압출기는 이러한 목적을 위해 적당하다. 유용한 벌크 중합 과정의 예는 하기에서 개시되어 있다: 미국 특허 번호 7,351,776 (이것은 본원에 참조로 포함되어 있다).

[0100] 하나 이상의 구현예에서, 중합에 사용되는 모든 성분은 단일 용기 (예를 들면, 종래의 교반식-탱크 반응기) 내에서 조합될 수 있고, 중합 과정의 모든 단계는 이러한 용기 내에서 수행될 수 있다. 다른 구현예에서, 성분 중 2 이상은 하나의 용기에서 사전-조합될 수 있고 그 다음 또 하나의 용기로 이동되고 여기서 단량체 (또는 그의 적어도 주요 부분)의 중합이 수행될 수 있다.

[0101] 중합은 배치식 공정, 연속식 공정, 또는 반-연속식 공정으로서 수행될 수 있다. 반-연속식 공정에서, 단량체는 이미 중합된 단량체를 대체하기 위해 필요에 따라 간헐적으로 충전된다. 하나 이상의 구현예에서, 중합이 진행되는 조건은 약 -10 ℃ 내지 약 200 ℃, 다른 구현예에서 약 0 ℃ 내지 약 150 ℃, 및 다른 구현예에서 약 20 ℃ 내지 약 100 ℃ 범위 내의 중합 혼합물의 온도를 유지하기 위해 조절될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 중합의 열은 열적으로 조절된 반응기 재킷에 의한 외부 냉각, 증발에 의한 내부 냉각 및 반응기에 연결된 환류 콘덴서의 사용을 통한 단량체의 축합, 또는 2 개의 방법의 조합에 의해 제거될 수 있다. 또한, 중합 조건은 약 0.1 대기압 내지 약 50 대기압, 다른 구현예에서 약 0.5 대기압 내지 약 20 대기압, 및 다른 구현예에서 약 1 대기압 내지 약 10 대기압 하에서 중합을 수행하기 위해 조절될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 중합이 수행될 수 있는 압력은, 대다수의 단량체가 액체상인 것을 보장하는 압력을 포함한다. 이들 또는 다른 구현예에서, 중합 혼합물은 혐기성 조건 하에서 유지될 수 있다.

[0102] **폴리이소시아네이트 및 폴리올과의 커플링**

[0103] 중합이 배위 촉매 (예를 들면, 란타나이드-기반 촉매) 또는 음이온성 개시제 (예를 들면, 알킬리튬 개시제)에 의해 촉진 또는 개시되는 지와는 무관하게, 수득한 중합체 사슬의 일부 또는 모두는, 중합 혼합물이 켄칭되기 전에 반응성 사슬 말단을 가질 수 있다. 상기에서 언급 바와 같이, 배위 촉매 (예를 들면, 란타나이드-기반 촉매)로 제조된 반응성 중합체는 가성-리빙 중합체로 불릴 수 있고, 음이온성 개시제 (예를 들면, 알킬리튬 개시제)로 제조된 반응성 중합체는 리빙 중합체로 불릴 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 반응성 중합체를 포함하는 중합 혼합물은 활성 중합 혼합물로 불릴 수 있다. 반응성 말단을 갖는 중합체 사슬의 백분율은 다양한 인자 예컨대 촉매 또는 개시제의 유형, 단량체의 유형, 성분의 순도, 중합 온도, 단량체 전환율, 및 많은 다른 인자에 달려있다. 하나 이상의 구현예에서, 중합체 사슬의 적어도 약 20%는 반응성 말단을 가지며, 다른 구현예에서 중합체 사슬의 적어도 약 50%는 반응성 말단을 가지며, 또 다른 구현예에서 중합체 사슬의 적어도 약 80%는 반응성 말단을 갖는다. 임의의 경우에서, 반응성 중합체는 폴리이소시아네이트와 반응하여 중간체 중합체 생성물을 형성할 수 있고, 그 다음 이 생성물은 폴리올과 반응하여 본 발명의 커플링된 중합체를 형성할 수 있다.

[0104] 하나 이상의 구현예에서, 본 발명의 커플링된 중합체를 제조하는데 사용된 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 총 관능기는 적어도 5개이다. 폴리이소시아네이트 분자 내의 이소시아네이트 그룹의 수를 의미하는 폴리이소시아네이트의 관능기는 변수 X로 나타낼 수 있고 2 이상이다. 폴리이소시아네이트 분자 내의 이소시아네이트 그룹의 수를 나타내는 폴리올의 관능기는 변수 Y로 나타낼 수 있고 2 이상이다. 따라서, 달리 언급하면, $X + Y \geq 5$ ($X \geq 2$ 및 $Y \geq 2$).

[0105] 하나 이상의 구현예에서, 본 발명의 실시에서 이용된 폴리이소시아네이트는 적어도 2 개의 이소시아네이토 관능 그룹을 포함하고, 이 이소시아네이토 관능 그룹은 식 -N=C=O에 의해 규정될 수 있다. 따라서, 폴리이소시아네이트는 식 $R(NCO)_x$에 의해 규정될 수 있고, 여기서 x는 2 내지 20, 다른 구현예에서 2 내지 10, 및 다른 구현예에서 2 내지 3의 정수이고, 여기서 R은 다가 유기 그룹이다. 특별한 구현예에서, x는 3이다.

[0106] 다가 유기 그룹의 예는 2가 유기 그룹을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 2가 유기 그룹은 하이드로카르빌렌 그룹 또는 치환된 하이드로카르빌렌 그룹 예컨대, 비제한적으로, 알킬렌, 사이클로알킬렌, 알케닐렌, 사이클로알케닐렌, 알키닐렌, 사이클로알키닐렌, 또는 아릴렌 그룹을 포함한다. 치환된 하이드로카르빌렌 그룹은 하이드로카르빌렌 그룹을 포함하고, 여기서 하나 이상의 수소 원자는 치환체 예컨대 알킬 그룹에 의해 치환되었다. 하나 이상의 구현예에서, 이들 그룹은 1 개, 또는 그룹을 형성하기 위한 적절한 최소 수의 탄소 원자 내지 약 20 개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 이들 그룹은 하나 이상의 헤테로원자 예컨대, 비제한적으로, 질소, 산소, 붕소, 실리콘, 황, 주석, 및 인 원자를 또한 함유할 수 있다.

[0107] 이들 또는 다른 구현예에서, 다가 유기 그룹은 중합체 종 또는 올리고머 종을 포함한다.

[0108] 하나 이상의 구현예에서, 폴리이소시아네이트는 폴리이소시아네이토 하이드로카르빌로서 규정될 수 있고, 비제한적으로, 디이소시아네이토 하이드로카르빌 및 트리이소시아네이토 하이드로카르빌을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 디이소시아네이토 하이드로카르빌은 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 트리이소시아네이토 하이드로카르빌은 트리이소시아네이토알킬, 트리이소시아네이토사이클로알킬, 트리이소시안토아릴, 트리이소시아네이

토알케닐, 및 트리이소시아네이토알키닐을 포함한다.

[0109] 예시적인 디이소시아네이토 알킬은 하기를 포함한다: 1,8-디이소시아네이토옥탄, 1,6-디이소시아네이토헥산 [또한 소위 헥사메틸렌 디이소시아네이트], 1,5-디이소시아네이토헥산, 1,4-디이소시아네이토헥산, 1,3-디이소시아네이토헥산, 1,2-디이소시아네이토헥산, 1,5-디이소시아네이토펜탄, 1,4-디이소시아네이토펜탄, 1,3-디이소시아네이토펜탄, 1,2-디이소시아네이토펜탄, 1,4-디이소시아네이토부탄, 1,3-디이소시아네이토부탄, 1,2-디이소시아네이토부탄, 1,3-디이소시아네이토프로판, 1,2-디이소시안토프로판, 및 1,3-비스(1-이소시아네이토-1-메틸에틸)벤젠.

[0110] 예시적인 디이소시아네이토 사이클로알킬은 하기를 포함한다: 5-이소시아네이토-1-(이소시아네이토메틸)-1,3,3-트리메틸-사이클로헥산 [또한 소위 이소포론 디이소시아네이트], 1,8-디이소시아네이토사이클로옥탄, 1,6-디이소시아네이토사이클로헥산, 1,5-디이소시아네이토사이클로헥산, 1,4-디이소시아네이토사이클로헥산, 1,3-디이소시아네이토사이클로헥산, 1,2-디이소시아네이토사이클로헥산, 1,5-디이소시아네이토사이클로펜탄, 1,4-디이소시아네이토사이클로펜탄, 1,3-디이소시아네이토사이클로펜탄, 1,2-디이소시아네이토사이클로펜탄, 및 4,4'-메틸렌 비스(사이클로헥실 이소시아네이트).

[0111] 예시적인 디이소시아네이토 아릴은 하기를 포함한다: 1-이소시아네이토-2-[(2-이소시아네이토페닐)메틸]-벤젠 [또한 소위 2,4-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트], 1-이소시아네이토-2-[(4-이소시아네이토페닐)메틸]-벤젠 [또한 소위 2,4-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트], 1-이소시아네이토-4-[(4-이소시아네이토페닐)메틸]-벤젠 [또한 소위 4,4'-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트], 2,4-디이소시아네이토-1-메틸-벤젠 [또한 소위 톨릴렌-2,4-디이소시아네이트], 2,5-디이소시아네이토-1-메틸-벤젠 [또한 소위 톨릴렌-2,5-디이소시아네이트], 2,6-디이소시아네이토-1-메틸-벤젠 [또한 소위 톨릴렌-2,6-디이소시아네이트], 1,4-디이소시아네이토벤젠 [또한 소위 1,4-페닐렌 디이소시아네이트], 1,3-디이소시아네이토벤젠 [또한 소위 1,3-페닐렌 디이소시아네이트], 1,2-디이소시아네이토벤젠 [또한 소위 1,3-페닐렌 디이소시아네이트], 1,5-디이소시안토나프탈렌, 1,6-디이소시안토나프탈렌 [또한 소위 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트], m-크실릴렌 디이소시아네이트, 폴리(프로필렌 글리콜), 2,4-디이소시아네이트 말단 톨릴렌, 폴리(에틸렌 아디페이트), 2,4-디이소시아네이트 말단 톨릴렌, 2,4,6-트리메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 4-클로로-6-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 4-브로모-6-메틸-1,3-페닐렌 디이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-바이페닐렌 디이소시아네이트, 및 4,4'-메틸렌비스(페닐 이소시아네이트).

[0112] 예시적인 트리이소시아네이토 알킬은 하기를 포함한다: 1,4,8-트리이소시아네이토옥탄, 1,3,8-트리이소시아네이토옥탄, 2,4,8-트리이소시아네이토옥탄, 1,3,5-트리이소시아네이토옥탄, 1,3,6-트리이소시아네이토헥산, 1,2,6-트리이소시아네이토헥산, 1,2,5-트리이소시아네이토헥산, 1,3,5-트리이소시아네이토헥산, 1,2,3-트리이소시아네이토헥산, 1,2,5-트리이소시아네이토펜탄, 및 1,2,4-트리이소시아네이토펜탄.

[0113] 예시적인 트리이소시아네이토 사이클로알킬은 하기를 포함한다: 1,4,8-트리이소시아네이토사이클로옥탄, 1,3,8-트리이소시아네이토사이클로옥탄, 2,4,8-트리이소시아네이토사이클로옥탄, 1,3,5-트리이소시아네이토사이클로옥탄, 1,3,6-트리이소시아네이토사이클로헥산, 1,2,6-트리이소시아네이토사이클로헥산, 1,2,5-트리이소시아네이토사이클로헥산, 1,3,5-트리이소시아네이토사이클로헥산, 1,2,3-트리이소시아네이토사이클로헥산, 1,2,5-트리이소시아네이토사이클로펜탄, 및 1,2,4-트리이소시아네이토사이클로펜탄.

[0114] 예시적인 트리이소시아네이토 아릴은 하기를 포함한다: 트리스(4-이소시아네이토페닐)메탄 [또한 소위 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트].

[0115] 하나 이상의 구현예에서, 전술된 폴리이소시아네이트의 2 이상의 혼합물이 이용될 수 있다. 이들 또는 다른 구현예에서, 전술된 폴리이소시아네이트의 하나 이상의 올리고머가 이용될 수 있다. 예를 들면, 디페닐 메탄 디이소시아네이트 (MDI) 및 그의 올리고머의 혼합물은 2.0 초과의, 이소시아네이트 관능기를 갖는 "조" 또는 중합체 MDI로서 당해기술에 공지되어 있다.

[0116] 하나 이상의 구현예에서, 본 발명의 실시에서 이용된 폴리올은 적어도 2 하이드록실 관능 그룹을 포함한다. 폴리올은 식 R(OH)x에 의해 규정될 수 있고, 여기서 x는 2 내지 20, 다른 구현예에서 2 내지 10, 및 다른 구현예에서 2 내지 3의 정수이고, 여기서 R은 다가 유기 그룹이다.

[0117] 하나 이상의 구현예에서, 폴리올은 디올, 트리올, 및 4 개 이상의 하이드록실 그룹을 갖는 폴리올을 포함한다. 이들 폴리올 중에서 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올이 포함된다. 유용한 폴리에스테르 폴리올은 프탈산 무수물 기반 폴리올 및 테라프탈산 기반 폴리올, 뿐만 아니라 그의 배합물을 포함한다. 유용한 폴리에테르 폴리올은 수크로오스 및 글리세린을 기반으로 하는 것을 포함한다.

[0118] 하나 이상의 구현예에서, 폴리올은 하이드로카르빌 디올로도 불릴 수 있는 디올을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 하이드로카르빌 디올은 알킬디올, 사이클로알킬디올, 아릴디올, 알케닐디올, 및 알키닐디올을 포함한다. 다른 구현예에서, 트리올은 알킬트리올, 사이클로알킬트리올, 아릴트리올, 알케닐트리올, 및 알키닐트리올을 포함한다.

[0119] 예시적인 알킬디올은 하기를 포함한다: 1,2-에탄디올, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,3-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,3-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 1,4-헥산디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 및 1,10-도데칸디올.

[0120] 예시적인 아릴디올은 하기를 포함한다: 1,2-벤젠디올 (또한 소위 카테콜), 1,3-벤젠 디올 (또한 소위 레조르시놀), 및 1,4-벤젠디올 (또한 소위 하이드로퀴논).

[0121] 예시적인 사이클로알킬디올은 하기를 포함한다: 1,2-사이클로헥산디올, 1,3-사이클로헥산디올, 1,4-사이클로헥산디올, 1,2-사이클로펜탄디올, 1,3-사이클로펜탄디올, 1,4-사이클로펜탄디올, 1,2-사이클로옥탄디올, 1,3-사이클로옥탄디올, 1,4-사이클로옥탄디올, 1,5-사이클로옥탄디올. 1,3-사이클로도데칸디올, 및 1,4-사이클로도데칸디올.

[0122] 예시적인 알케닐디올은 하기를 포함한다: 2-부텐-1,4-디올, 1-펜텐-3,4-디올, 1-펜텐-3,5-디올, 1-펜텐-4,5-디올, 2-펜텐-1,4-디올, 2-펜텐-1,5-디올, 1-헥센-3,4-디올, 1-헥센-3,5-디올, 1-헥센-3,6-디올, 1-헥센-4,5-디올, 1-헥센-4,6-디올, 1-헥센-5,6-디올, 2-헥센-1,4-디올, 2-헥센-1,5-디올, 2-헥센-1,6-디올, 3-헥센-1,2-디올, 3-헥센-1,5-디올, 3-헥센-1,6-디올, 3-헥센-2,5-디올, 3-헥센-2,6-디올, 3-헵텐-1,7-디올, 4-옥텐-1,8-디올, 2-노넨-1,9-디올, 및 4-도데센-1,10-디올.

[0123] 예시적인 알킬트리올은 하기를 포함한다: 1,2,3-프로판트리올 (또한 소위 글리세린 또는 글리세롤), 1,2,3-부탄트리올, 1,2,4-부탄트리올, 1,2,3-펜탄트리올, 1,2,4-펜탄트리올, 1,2,5-펜탄트리올, 1,3,5-펜탄트리올, 2,3,4-펜탄트리올, 2,3,5-펜탄트리올, 1,2,3-헥산트리올, 1,2,4-헥산트리올, 1,2,5-헥산트리올, 1,2,6-헥산트리올, 2,3,4-헥산트리올, 1,3,7-헵탄트리올, 1,4,8-옥탄트리올, 1,3,9-노난트리올, 및 1,5,10-도데칸트리올.

[0124] 예시적인 아릴트리올은 하기를 포함한다: 1,2,3-벤젠트리올, 1,3,5-벤젠트리올, 및 1,2,4-벤젠트리올.

[0125] 예시적인 사이클로알킬트리올은 하기를 포함한다: 1,2,3-사이클로헥산트리올, 1,3,5-사이클로헥산트리올, 1,2,4-사이클로헥산트리올, 1,2,3-사이클로펜탄트리올, 1,2,4,-사이클코펜탄트리올, 1,2,3-사이클로옥탄트리올, 1,2,4-사이클로옥탄트리올, 1,2,5-사이클로옥탄트리올, 1,2,3-사이클로도데칸트리올, 및 1,2,5-사이클로도데칸트리올.

[0126] 예시적인 알케닐트리올은 하기를 포함한다: 1-펜텐-3,4,5-트리올, 2-펜텐-1,4,5-트리올, 1-헥센-3,4,5-트리올, 1-헥센-3,4,6-트리올, 1-헥센-3,5,6-트리올, 1-헥센-4,5,6-트리올, 2-헥센-1,4,5-트리올, 2-헥센-1,5,6-트리올, 2-헥센-4,5,6-트리올, 3-헵텐트리올-1,2,7, 4-옥텐트리올-1,2,8, 1-노넨트리올-4,5,9, 및 4-도데센트리올-1,3,10.

[0127] **폴리이소시아네이트 및 폴리올의 양**

[0128] 중간체 중합체 생성물을 산출하기 위해 중합 혼합물에 부가될 수 있는 폴리이소시아네이트의 양은 반응성 중합체를 합성하기 위해 사용된 촉매 또는 개시제의 유형 및 양 및 커플링의 원하는 정도를 포함하는 다양한 인자에 달려 있을 수 있다.

[0129] 하나 이상의 구현예에서, 반응성 중합체가 란타나이드-기반 촉매를 이용하여 제조되는 경우, 중간체 중합체 생성물을 제조하기 위해 이용된 폴리이소시아네이트의 양은 폴리이소시아네이트 (즉, 이소시아네이트 관능기의 동등물로서 불릴 수 있는 -NCO 그룹)와 연관된 이소시아네이트 관능기의 몰 및 란타나이드-함유 화합물 (즉 Ln)과 연관된 란타나이드 금속의 몰을 참조로 기재될 수 있다. 예를 들면, 이소시아네이트 관능기 대 란타나이드 금속의 몰비 (-NCO/Ln)는 약 1000:1 내지 약 500:1, 다른 구현예에서 약 500:1 내지 약 100:1, 및 다른 구현예에서 약 100:1 내지 약 1:1일 수 있다.

[0130] 다른 구현예에서, 반응성 중합체가 음이온성 개시제를 사용하여 제조되는 경우와 같이, 중간체 중합체 생성물을 제조하기 위해 이용된 폴리이소시아네이트의 양은 폴리이소시아네이트의 이소시아네이트 관능기 (즉, -NCO 그룹)의 몰 및 개시제와 결합된 금속 양이온 (예를 들면 Li)의 몰을 참조하여 기재될 수 있다. 예를 들면, 유기 리튬 개시제기 이용되는 경우, 이소시아네이트 관능기의 몰 대 리튬 양이온의 몰의 몰비 (-NCO/Li)는 약 50:1

내지 약 10:1, 다른 구현예에서 약 10:1 내지 약 5:1, 및 다른 구현예에서 5:1 내지 약 1:1일 수 있다.

[0131] 중간체 중합체 생성물을 함유하는 중합 혼합물에 부가될 수 있는 폴리올의 양은 폴리올 및/또는 폴리이소시아네이트의 유형 및 커플링의 원하는 정도를 포함하는 다양한 인자에 달려 있을 수 있다.

[0132] 하나 이상의 구현예에서, 반응성 중합체가 란타나이드-기반 촉매를 이용하여 제조되는 경우, 이용된 폴리올의 양은 폴리올의 하이드록실 관능기 (*즉*, 하이드록실 그룹과 동등물로서 불릴 수 있는 -OH)의 몰 및 란타나이드-함유 화합물과 연관된 란타나이드 금속 (*즉* Ln)의 몰을 참조하여 기재될 수 있다. 예를 들면, 하이드록실 관능기 대 란타나이드 금속의 몰비 (-OH/Ln)는 약 1000:1 내지 약 500:1, 다른 구현예에서 약 500:1 내지 약 100:1, 및 다른 구현예에서 약 100:1 내지 약 1:1일 수 있다.

[0133] 다른 구현예에서, 반응성 중합체가 음이온성 개시제를 사용하여 제조되는 경우와 같이, 이용된 폴리올의 양은 몰의 폴리올의 하이드록실 관능기 (*즉* -OH)의 몰 및 개시제와 결합된 금속 양이온 (*예를 들면* Li)의 몰을 참조하여 기재될 수 있다. 예를 들면, 유기리튬 개시제가 이용되는 경우, 폴리올의 관능기 대 리튬 양이온의 비 (-OH/Li)는 약 50:1 내지 약 10:1, 다른 구현예에서 약 10:1 내지 약 5:1, 및 다른 구현예에서 5:1 내지 약 1:1일 수 있다.

[0134] **선택적 관능화 반응**

[0135] 하나 이상의 구현예에서, 폴리이소시아네이트 및 폴리올을 수반하는 커플링 반응에 부가하여, 관능화제는 중합체 사슬의 일부를 관능화시키기 위해 중합 혼합물에 또한 부가될 수 있다. 2 이상의 관능화제의 혼합물이 또한 이용될 수 있다. 관능화제는 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 도입 전에, 그와 함께 또는 그 후에 중합 혼합물에 부가될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 관능화제는 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 도입 적어도 5 분 전, 다른 구현예에서 적어도 10 분 전, 및 다른 구현예에서 적어도 30 분 전에 중합 혼합물에 부가된다. 다른 구현예에서, 관능화제는 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 도입 적어도 5 분 후, 다른 구현예에서 적어도 10 분 후, 및 다른 구현예에서 적어도 30 분 후에 중합 혼합물에 부가된다.

[0136] 하나 이상의 구현예에서, 관능화제는 본 발명에 의해 생산된 반응성 중합체와 반응할 수 있고 그렇게 함으로써 중합체에게, 관능화제와 반응하지 않은 전파되는 사슬로부터 뚜렷이 다른 관능 그룹을 제공할 수 있는 화합물 또는 시약을 포함한다. 관능 그룹은 (전파되는 및/또는 비-전파되는) 다른 중합체 사슬 또는 중합체와 조합될 수 있는 다른 구성요소 예컨대 보강 충전제 (예를 들면 카본블랙)와 반응하거나 상호작용할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 관능화제와 반응성 중합체와의 반응은 부가 또는 치환 반응을 통해 진행된다.

[0137] 유용한 관능화제는 중합체 사슬의 말단에서 관능 그룹을 간단히 제공하는 화합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 관능화제는 헤테로원자를 중합체 사슬에 부가 또는 부여할 화합물을 포함한다. 특별한 구현예에서, 관능화제는 비-관능화된 중합체로부터 제조된 유사한 카본-블랙이 채워진 가황물과 비교하여 관능화된 중합체로부터 제조된 카본-블랙이 채워진 가황물의 50 ℃ 이력 손실을 감소시키는 관능화된 중합체를 형성하기 위해 관능 그룹을 중합체 사슬에 부여할 화합물을 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 이력 손실의 이러한 감소는 적어도 5%, 다른 구현예에서 적어도 10%, 및 다른 구현예에서 적어도 15%이다.

[0138] **공-커플링 시약**

[0139] 다른 구현예에서, 추가 커플링제는 폴리이소시아네이트 및 폴리올와 함께 사용될 수 있다. 공-커플링제로 불릴 수 있는 이들 화합물은, 2 이상의 중합체 사슬을 함께 연결하여 단일 거대분자를 형성할 수 있다. 어떤 관능화제는 중합체에 유용한 관능기를 제공하는 것에 더하여 중합체 사슬을 결합하기 위해 쓰일 수 있기 때문에, 공-커플링제는 본원의 관능화제로서 간단히 언급될 수 있다.

[0140] 하나 이상의 구현예에서, 적당한 관능화제는 본 발명에 따라 생산된 반응성 중합체와 반응할 수 있는 그룹을 함유하는 화합물을 포함한다. 예시적인 관능화제는 하기를 포함한다: 케톤, 퀴논, 알데하이드, 아마이드, 에스테르, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 에폭사이드, 이민, 아미노케톤, 아미노티오케톤, 및 산 무수물. 이들 화합물의 예는 하기에서 개시되어 있다: 미국 특허 번호 4,906,706, 4,990,573, 5,064,910, 5,567,784, 5,844,050, 6838,526, 6977,281, 및 6,992,147; 미국 특허 공보 번호 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1, 및 2004/0147694 A1; 일본 특허 출원 번호 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A, 및 11-035633A (이는 본원에 참조로 포함되어 있다). 관능화제의 다른 예는 하기를 포함한다: 미국 시리즈 번호 11/640,711에서 기재된 아진 화합물, 미국 시리즈 번호 11/710,713에서 개시된 하이드로벤즈아미드 화합물, 미국 시리즈 번호 11/710,845에서 개시된 니트로 화합물, 및 미국 시리즈 번호 60/875,484에서 개시된 보호된 옥

심 화합물 (이들 모두는 본원에 참조로 포함되어 있다).

[0141] 특별한 구현예에서, 이용된 관능화제는 금속 할라이드, 준금속 할라이드, 알콕시실란, 금속 카복실레이트, 하이드로카르빌금속 카복실레이트, 하이드로카르빌금속 에스테르-카복실레이트, 및 금속 알콕사이드일 수 있다.

[0142] 예시적인 할로겐화금속 화합물은 하기를 포함한다: 주석 테트라클로라이드, 주석 테트라브로마이드, 주석 테트라아이오다이드, n-부틸주석 트리클로라이드, 페닐주석 트리클로라이드, 디-n-부틸주석 디클로라이드, 디페닐주석 디클로라이드, 트리-n-부틸주석 클로라이드, 트리페닐주석 클로라이드, 게르마늄 테트라클로라이드, 게르마늄 테트라브로마이드, 게르마늄 테트라아이오다이드, n-부틸게르마늄 트리클로라이드, 디-n-부틸게르마늄 디클로라이드, 및 트리-n-부틸게르마늄 클로라이드.

[0143] 예시적인 준금속 할라이드 화합물은 하기를 포함한다: 실리콘 테트라클로라이드, 실리콘 테트라브로마이드, 실리콘 테트라아이오다이드, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 붕소 트리클로라이드, 붕소 트리브로마이드, 붕소 트리아이오다이드, 인 트리클로라이드, 인 트리브로마이드, 및 인 트리아이오다이드.

[0144] 하나 이상의 구현예에서, 알콕시실란은 에폭시 그룹 및 이소시아네이트 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 그룹을 포함할 수 있다.

[0145] 에폭시 그룹을 포함하는 예시적인 알콕시실란 화합물은 하기를 포함한다: (3-글리시딜옥시프로필)트리메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트리에톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트리페녹시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸디메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸디에톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸디페녹시실란, [2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸]트리메톡시실란, 및 [2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸]트리에톡시실란.

[0146] 이소시아네이트 그룹을 포함하는 예시적인 알콕시실란 화합물은 하기를 포함한다: (3-이소시아네이토프로필)트리메톡시실란, (3-이소시아네이토프로필)트리에톡시실란, (3-이소시아네이토프로필)트리페녹시실란, (3-이소시아네이토프로필)메틸디메톡시실란, (3-이소시아네이토프로필)메틸디에톡시실란 (3-이소시아네이토프로필)메틸디페녹시실란, 및 (이소시아네이토메틸)메틸디메톡시실란.

[0147] 예시적인 금속 카복실레이트 화합물은 하기를 포함한다: 주석 테트라아세테이트, 주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 및 주석 비스(네오데카노에이트).

[0148] 예시적인 하이드로카르빌금속 카복실레이트 화합물은 하기를 포함한다: 트리페닐주석 2-에틸헥사노에이트, 트리-n-부틸주석 2-에틸헥사노에이트, 트리-n-부틸주석 네오데카노에이트, 트리이소부틸주석 2-에틸헥사노에이트, 디페닐주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 디-n-부틸주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 디-n-부틸주석 비스(네오데카노에이트), 페닐주석 트리스(2-에틸헥사노에이트), 및 n-부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트).

[0149] 예시적인 하이드로카르빌금속 에스테르-카복실레이트 화합물은 하기를 포함한다: 디-n-부틸주석 비스(n-옥틸말레에이트), 디-n-옥틸주석 비스(n-옥틸말레에이트), 디페닐주석 비스(n-옥틸말레에이트), 디-n-부틸주석 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실말레에이트), 및 디페닐주석 비스(2-에틸헥실말레에이트).

[0150] 예시적인 금속 알콕사이드 화합물은 하기를 포함한다: 디메톡시주석, 디에톡시주석, 테트라에톡시주석, 테트라-n-프로폭시주석, 테트라이소프로폭시주석, 테트라-n-부톡시주석, 테트라이소부톡시주석, 테트라-t-부톡시주석, 및 테트라페녹시주석.

[0151] 중합 혼합물에 부가될 수 있는 관능화제의 양은 다양한 인자에 의존할 수 있고, 이 인자는 반응성 중합체를 합성하기 위해 사용된 촉매 또는 개시제의 유형 및 양 및 원하는 관능화 정도를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 반응성 중합체가 란타나이드-기반 촉매를 이용하여 제조되는 경우, 이용된 관능화제의 양은 란타나이드-함유 화합물의 란타나이드 금속을 참고하여 기재될 수 있다. 예를 들면, 관능화제 대 란타나이드 금속의 몰비는 약 1:1 내지 약 200:1, 다른 구현예에서 약 5:1 내지 약 150:1, 및 다른 구현예에서 약 10:1 내지 약 100:1일 수 있다.

[0152] 다른 구현예에서, 반응성 중합체가 음이온성 개시제를 사용하여 제조되는 경우와 같이, 이용된 관능화제의 양은 개시제와 결합된 금속 양이온의 양을 참고하여 기재될 수 있다. 예를 들면, 유기리튬 개시제가 이용되는 경우, 관능화제 대 리튬 양이온의 몰비는 약 0.3:1 내지 약 2:1, 다른 구현예에서 약 0.6:1 내지 약 1.5:1, 및 다른 구현예에서 0.8:1 내지 약 1.2:1일 수 있다.

[0153] 이용된 관능화제의 양은 폴리이소시아네이트 및 폴리올을 참고하여 또한 기재될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 관능화제 대 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 10:1, 다른 구현예에서 약 0.2:1 내지 약 5:1, 및 다른 구현예에서 약 0.5:1 내지 약 2:1일 수 있다.

[0154] **커플링 반응**

[0155] 하나 이상의 구현예에서, 폴리이소시아네이트 및 폴리올 (및 선택적으로 관능화제)는, 중합이 수행된 (예를 들면, 용기 내의) 위치에서 중합 혼합물에 도입될 수 있다. 다른 구현예에서, 폴리이소시아네이트 및 폴리올은, 중합이 일어나는 위치와 뚜렷이 다른 위치에서 중합 혼합물에 도입될 수 있다. 예를 들면, 폴리이소시아네이트 및 폴리올은 다운스트림 반응기 또는 탱크, 인-라인(in-line) 반응기 또는 혼합기, 압출기, 또는 탈휘발기를 포함하는 다운스트림 용기에서 중합 혼합물에 도입될 수 있다. 또한, 폴리이소시아네이트 및 폴리올은 별도의 위치에서 도입될 수 있다.

[0156] 하나 이상의 구현예에서, 폴리이소시아네이트 (및 선택적으로 관능화제)는, 원하는 단량체 전환이 달성되지만 중합 혼합물이 켄칭제에 의해 켄칭되기 전에 중합 혼합물에 도입될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 폴리이소시아네이트의 반응성 중합체로의 도입은, 피크 중합 온도에 도달될 후, 30 분 내에, 다른 구현예에서 5 분 내에, 및 다른 구현예에서 1 분 내에 일어날 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 폴리이소시아네이트의 반응성 중합체로의 도입은, 일단 피크 중합 온도에 도달된 경우 일어날 수 있다. 다른 구현예에서, 폴리이소시아네이트의 반응성 중합체로의 도입은, 반응성 중합체가 보관될 후 일어날 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 반응성 중합체의 보관은 불활성 대기 하에서 실온에서 또는 실온 미만에서 일어난다.

[0157] 하나 이상의 구현예에서, 폴리이소시아네이트의 반응성 중합체로의 도입은 약 10 ℃ 내지 약 150 ℃, 및 다른 구현예에서 약 20 ℃ 내지 약 100 ℃의 온도에서 일어날 수 있다. 폴리이소시아네이트와 반응성 중합체와의 반응을 완료하는데 필요한 시간은 다양한 인자 예컨대 반응성 중합체를 제조하는데 사용된 촉매 또는 개시제의 유형 및 양, 폴리이소시아네이트의 유형 및 양, 뿐만 아니라 반응이 수행되는 온도에 달려있다. 하나 이상의 구현예에서, 폴리이소시아네이트와 반응성 중합체와의 반응은 약 1 내지 60 분, 다른 구현예에서 약 1 내지 30 분, 및 다른 구현예에서 약 1 내지 5 분 동안 수행될 수 있다.

[0158] 원하는 시간의 양이 반응성 중합체와 반응시키기 위해 폴리이소시아네이트에 대해 제공되면, 폴리올은 중합 혼합물에 도입될 수 있고, 이 혼합물은 이제 중간체 중합체 생성물을 포함한다. 당해분야의 숙련가가 인식하는 바와 같이, 폴리올은, 순차적인 커플링 반응에서 사용하기 위해 의도된 폴리올에 더하여 켄칭제의 도입 전에 부가된다.

[0159] 하나 이상의 구현예에서, 폴리올의 중합 혼합물에의 도입은 폴리이소시아네이트의 중합 혼합물에의 도입 후 300 분, 다른 구현예에서 150 분, 및 다른 구현예에서 60 분에 일어난다. 이들 또는 다른 구현예에서, 폴리올의 중합 혼합물에의 도입은 폴리이소시아네이트의 중합 혼합물에의 도입으로부터 30 분, 다른 구현예에서 15 분, 및 다른 구현예에서 5 분 내에 일어난다.

[0160] 하나 이상의 구현예에서, 폴리올의, 중간체 중합체 생성물을 함유하는 중합 혼합물에의 도입 은 온도 약 10 ℃ 내지 약 150 ℃, 및 다른 구현예에서 약 20 ℃ 내지 약 100 ℃에서 일어날 수 있다. 폴리올과 중간체 중합체 생성물 사이의 반응을 완료하는데 필요한 시간은 다양한 인자 예컨대 폴리이소시아네이트 및 폴리올의 유형 및 양, 뿐만 아니라 반응이 수행되는 온도에 달려있다. 하나 이상의 구현예에서, 폴리올과 중간체 중합체 생성물 사이의 반응은 약 300 내지 60 분, 다른 구현예에서 약 60 내지 30 분, 및 다른 구현예에서 약 30 내지 1 분 동안 수행될 수 있다.

[0161] **켄칭**

[0162] 하나 이상의 구현예에서, 반응성 중합체와 폴리이소시아네이트 및 폴리올 (및 선택적으로 관능화제) 사이의 반응이 달성 또는 완료된 후, 켄칭제는 임의의 잔류 반응성 중합체 사슬을 양성자화 및/또는 불활성화하고/거나 촉매 또는 촉매 성분을 불활성화하기 위해 중합 혼합물에 임의로 부가될 수 있다. 켄칭제는 양성자성 화합물을 포함할 수 있고,이 화합물은 하기를 비제한적으로 포함한다: 알코올, 카복실산, 무기산, 물, 또는 그의 혼합물. 특정 구현예에서, 상기 방법은 커플링 반응에서 사용된 폴리올에 더하여 켄칭제 사용이 없다. 항산화제 예컨대 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀은 켄칭제의 부가와 함께, 그 전에, 또는 후에 부가될 수 있다. 이용된 항산화제의 양은 중합체 생성물의0.2% 내지 1중량 %의 범위일 수 있다. 추가로, 중합체 생성물은 단량체에서 용해되거나 현탁된 중합체 시멘트 또는 중합체의 형태일 수 있는 중합체에 오일을 부가하여 확장된 오일일 수 있다. 본 발명의 실시는 부가될 수 있는 오일의 양을 제한하지 않고, 따라서 종래의 양이 부가될 수 있다 (예를 들면, 5-50

phr). 이용될 수 있는 유용한 오일 또는 증량제는 하기를 비제한적으로 포함한다: 방향족 오일, 파라핀성 오일, 나프텐성 오일, 피마자유 이외의 식물성 오일, MES, TDAE, 및 SRAE를 포함하는 저급 PCA 오일, 및 중질 나프텐성 오일.

[0163] **중합체 회수**

[0164] 커플링 반응이, 중간체 중합체 생성물과 반응시키기 위해 **폴리올**에 대해 원하는 시간을 제공하여 완료되고/거나, 임의의 차후의 부가물 (*예를 들면,* 오일)이 중합 혼합물에 도입되면, 중합 혼합물의 다양한 성분이 회수될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 하나 이상의 구현예에서, 미반응된 단량체는 중합 혼합물로부터 회수될 수 있다. 예를 들면, 단량체는 당해분야에서 공지된 기술을 사용하여 중합 혼합물로부터 증류될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 탈휘발기는 중합 혼합물로부터 단량체를 제거하기 위해 이용될 수 있다. 단량체가 일단 중합 혼합물로부터 제거되었다면, 단량체는 정제, 보관, 및/또는 중합 과정에 역 재순환될 수 있다.

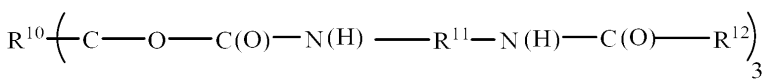
[0165] 중합체 생성물은 당해분야에서 공지된 기술을 사용하여 중합 혼합물로부터 회수될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 탈용매화 및 건조 기술이 사용될 수 있다. 예를 들면, 중합체는 중합 혼합물을 가열된 스크류 장치, 예컨대 탈용매화 압출기에 통과시켜서 회수될 수 있고, 탈용매화 압출기에서 상기 휘발성 물질은 적절한 온도 (예를 들면, 약 100 ℃ 내지 약 170 ℃)에서 및 대기압 또는 아-대기압 하에서 증발로 제거된다. 이러한 처리는 미반응된 단량체 뿐만 아니라 임의의 저비점 용매를 제거하기 위해 쓰인다. 대안적으로, 중합체는 중합 혼합물에 대해 증기 탈용매화를 수행하고, 그 다음 핫 에어 터널에서 수득한 중합체 부스러기를 건조하여 또한 회수될 수 있다. 중합체는 드럼 건조기 상에서 중합 혼합물을 직접적으로 건조하여 또한 회수될 수 있다.

[0166] **중합체 생성물**

[0167] 반응성 중합체 및 폴리이소시아네이트 (및 선택적으로 관능화제)는 중간체 중합체 생성물을 생산하기 위해 반응하는 것으로 여겨지고, 이 생성물은 적어도 하나의 이소시아네이트 말단 관능기를 포함하는 것으로 여겨진다. 구체적으로, 리빙 중합체는 친핵성 부가 반응을 통해 폴리이소시아네이트의 제1 이소시아네이트 관능기에 부가되고, 그렇게 함으로써 폴리이소시아네이트의 잔기를 중합체 사슬의 말단에 부가하는 것으로 여겨진다. 폴리이소시아네이트의 잔기는, 차후에 폴리올과 반응할 수 있는 적어도 하나의 이소시아네이트 관능기를 포함한다. 따라서, 폴리올의, 중간체 중합체 생성물을 포함하는중합 혼합물에의 도입은 적어도 하나의 이소시아네이트 관능기와 반응하여 커플링된 중합체 생성물을 생산하는 것으로 여겨진다. 구체적으로, 폴리올은, 폴리이소시아네이트 잔기 및 폴리올 잔기 사이의 카바메이트 연결을 생산하는 폴리우레탄-유형 반응에서 이소시아네이트와 반응하는 것으로 여겨진다.

[0168] 그럼에도 불구하고, 모든 구현예에서 생산된 커플링된 중합체의 정확한 화학적 구조는, 특히 구조는 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리올 및 선택적으로 관능화제에 의해 중합체 사슬 말단에 부여된 잔기와 관련되기 때문에, 임의의 큰 정도의 확실성으로 공지되어 있지 않다. 사실상, 커플링된 중합체의 구조는 다양한 인자 예컨대 반응성 중합체를 제조하기 위해 이용된 조건 (예를 들면, 촉매 또는 개시제의 유형 및 양) 및 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리올 (및 선택적으로 관능화제)를 반응성 중합체와 반응시키기 위해 이용된 조건(예를 들면, 폴리이소시아네이트 및 폴리올 및 관능화제의 유형 및 양)에 의존할 것으로 추측된다.

[0169] 하나 이상의 구현예에서, 특히 디이소시아네이트가 이용되어 중간체 중합체 생성물을 형성하고 트리올이 이용되어 중간체 중합체 생성물과 쌍을 이루는 경우, 커플링된 중합체 중 하나는 하기 식으로 규정될 수 있다:

[0170] 

[0171] 여기서 R^{10}은 트리올로부터 유래된 다가 유기 그룹이고, R^{11}은 디이소시아네이트로부터 유래된 2가 유기 그룹이며, 각각의 R^{12}는 중합체 사슬이다.

[0172] 하나 이상의 구현예에서, 본 발명에 따라 제조된 커플링된 중합체는 불포화를 함유할 수 있다. 이들 또는 다른 구현예에서, 커플링된 중합체는 가황성이다. 하나 이상의 구현예에서, 커플링된 중합체는 0 ℃ 미만, 다른 구현예에서 -20 ℃ 미만, 및 다른 구현예에서 -30 ℃ 미만인 유리전이온도 (T_g)를 가질 수 있다. 일 구현예에서, 이들 중합체는 단일 유리전이온도를 나타낼 수 있다. 특별한 구현예에서, 중합체는 수소첨가되거나 부분적으로 수소첨가될 수 있다.

[0173] 하나 이상의 구현예에서, 본 발명의 커플링된 중합체는 시스-1,4-결합 함량을 갖는 시스-1,4-폴리디엔일 수 있

고 이 함량은 60% 초과, 다른 구현예에서 약 75% 초과, 다른 구현예에서 약 90% 초과, 및 다른 구현예에서 약 95% 초과이고, 여기서 백분율은 시스-1,4 연결을 채택하는 디엔 mer 단위의 수 대 디엔 mer 단위의 총수를 기준으로 한다. 또한, 이들 중합체는 1,2-결합 함량을 가질 수 있고,이 함량은 약 7% 미만, 다른 구현예에서 5% 미만, 다른 구현예에서 2% 미만, 및 다른 구현예에서 1% 미만이고, 여기서 백분율은 1,2-연결을 채택하는 디엔 mer 단위의 수 대 디엔 mer 단위의 총수를 기준으로 한다. 디엔 mer 단위의 균형은 트랜스-1,4-연결을 채택할 수 있다. 시스-1,4-, 1,2-, 및 트랜스-1,4-결합 함량은 적외선 분광계에 의해 측정될 수 있다. 이들 중합체의 수 평균 분자량 (M_n)은 약 1,000 내지 약 1,000,000, 다른 구현예에서 약 5,000 내지 약 200,000, 다른 구현예에서 약 25,000 내지 약 150,000, 및 다른 구현예에서 약 50,000 내지 약 120,000일 수 있고, 이는 문제의 중합체에 대해 폴리스티렌 표준 및 마크-후윙크 상수로 보정된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 결정된다. 이들 중합체의 분자량 분포 또는 다분산도 (M_w/M_n)은 약 1.5 내지 약 5.0, 및 다른 구현예에서 약 2.0 내지 약 4.0일 수 있다.

[0174] 하나 이상의 구현예에서, 본 발명의 커플링된 중합체는 시스-1,4-결합 함량을 갖는 시스-1,4-폴리디엔일 수 있고 이 함량은 60% 초과, 다른 구현예에서 약 75% 초과, 다른 구현예에서 약 90% 초과, 및 다른 구현예에서 약 95% 초과이고, 여기서 백분율은 시스-1,4 연결을 채택하는 디엔 mer 단위의 수 대 디엔 mer 단위의 총수를 기준으로 한다. 또한, 이들 중합체는 1,2-결합 함량을 가질 수 있고,이 함량은 약 7% 미만, 다른 구현예에서 5% 미만, 다른 구현예에서 2% 미만, 및 다른 구현예에서 1% 미만이고, 여기서 백분율은 1,2-연결을 채택하는 디엔 mer 단위의 수 대 디엔 mer 단위의 총수를 기준으로 한다. 디엔 mer 단위의 균형은 트랜스-1,4-연결을 채택할 수 있다. 시스-1,4-, 1,2-, 및 트랜스-1,4-결합 함량은 적외선 분광계에 의해 측정될 수 있다. 이들 중합체의 수 평균 분자량 (M_n)은 약 1,000 내지 약 1,000,000, 다른 구현예에서 약 5,000 내지 약 200,000, 다른 구현예에서 약 25,000 내지 약 150,000, 및 다른 구현예에서 약 50,000 내지 약 120,000일 수 있고, 이는 문제의 중합체에 대해 폴리스티렌 표준 및 마크-후윙크 상수로 보정된 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)를 사용하여 결정된다. 이들 중합체의 다분산도 (M_w/M_n)은 약 1.5 내지 약 5.0, 및 다른 구현예에서 약 2.0 내지 약 4.0일 수 있다.

[0175] 하나 이상의 구현예에서, 본 발명의 커플링된 중합체는 중간 또는 낮은 시스-1,4-결합 함량을 갖는 폴리디엔 또는 폴리디엔 공중합체 (예를 들면 디엔과 비닐 방향족 단량체와의 공중합체)일 수 있다. 이온성 중합 기술에 의해 제조될 수 있는 이들 중합체는, 약 10% 내지 60%, 다른 구현예에서 약 15% 내지 55%, 및 다른 구현예에서 약 20% 내지 약 50%의 시스-1,4-결합 함량을 가질 수 있다. 이들 폴리디엔은 약 10% 내지 약 90%, 다른 구현예에서 약 10% 내지 약 60%, 다른 구현예에서 약 15% 내지 약 50%, 및 다른 구현예에서 약 20% 내지 약 45%의 1,2-결합 함량을 또한 가질 수 있다. 특별한 구현예에서, 폴리디엔이 관능성 음이온성 개시제를 이용하여 제조되는 경우, 중합체 사슬의 헤드는 관능성 개시제의 잔기인 관능 그룹을 포함한다.

[0176] 특별한 구현예에서, 본 발명의 커플링된 중합체는 1,3-부타디엔, 스티렌, 및 선택적으로 이소프렌의 공중합체이다. 이들은 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 랜덤 폴리디엔 공중합체는 시스렌으로부터 유래된 약 10 내지 약 50 중량 %, 다른 구현예에서 약 15 내지 약 40 중량 %, 및 다른 구현예에서 약 20 내지 약 30 중량 % 단위를 포함할 수 있고, 나머지는 콘주게이트화된 디엔 단량체, 예컨대 상기에서 기재된 바와 같은 낮은 또는 중간 시스 함량을 갖는 1,3-부타디엔으로부터 유래된 단위를 포함한다

[0177] **상업상 이용가능성**

[0178] 유익하게는, 본 발명의 커플링된 중합체는 개선된 저온 유동 저항성을 나타낼 수 있다. 커플링된 중합체는 타이어 구성요소를 제조하기 위해 사용될 수 있는 고무 조성물의 제조 시에 특히 유용하다. 본원에서 사용된 고무 화합 기술 및 첨가물은 일반적으로 하기에서 개시되어 있다: *Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology* (제2 판 1973).

[0179] 고무 조성물은 단독으로 또는 다른 엘라스토머 (즉, 고무 같은 또는 엘라스토머 특성을 갖는 조성물을 형성하기 위해 가황화될 수 있는 중합체)와 함께 커플링된 중합체를 사용하여 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 엘라스토머는 천연 및 합성 고무를 포함한다. 합성 고무는 전형적으로, 콘주게이트화된 디엔 단량체의 중합, 콘주게이트화된 디엔 단량체와 다른 단량체 예컨대 비닐-치환된 방향족 단량체와의 공중합, 또는 에틸렌과 하나 이상의 α-올레핀류 및 선택적으로 하나 이상의 디엔 단량체와의 공중합으로부터 유래된다.

[0180] 예시적인 엘라스토머는 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌-*co*-이소프렌, 네오프렌, 폴리(에틸렌-*co*-프로필렌), 폴리(스티렌-*co*-부타디엔), 폴리(스티렌-*co*-이소프렌), 폴리(스티렌-*co*-이소프렌-

co-부타디엔), 폴리(이소프렌-*co*-부타디엔), 폴리(에틸렌-*co*-프로필렌-*co*-디엔), 폴리설파이드 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, 및 그의 혼합물을 포함한다. 이들 엘라스토머는 선형, 분지형, 및 별 모양의 구조를 포함하는 무수한 거대분자 구조를 가질 수 있다.

[0181] 고무 조성물은 충전제 예컨대 무기 및 유기 충전제를 포함할 수 있다. 유기 충전제의 예는 카본블랙 및 전분을 포함한다. 무기 충전제의 예는 실리카, 알루미늄 하이드록사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 마이카, 탈크 (수화된 마그네슘 실리케이트), 및 점토 (수화된 알루미늄 실리케이트)를 포함한다. 카본블랙 및 실리카는 타이어의 제조에 사용된 가장 공통의 충전제이다. 어떤 구현예에서, 상이한 충전제의 혼합물은 유익하게 이용될 수 있다.

[0182] 하나 이상의 구현예에서, 카본블랙은 퍼니스 블랙, 채널 블랙, 및 램프 블랙을 포함한다. 카본블랙의 더 구체적인 예는 초연삭 퍼니스 블랙, 중간체 초연삭 퍼니스 블랙, 높은 마모 퍼니스 블랙, 빠른 압출 퍼니스 블랙, 미세 퍼니스 블랙, 반-보강 퍼니스 블랙, 매체 가공 채널 블랙, 경성 가공 채널 블랙, 전도성 채널 블랙, 및 아세틸렌 블랙을 포함한다.

[0183] 특별한 구현예에서, 카본블랙은 적어도 20 m^2/g 및 다른 구현예에서 적어도 35 m^2/g의 표면적 (EMSA)을 가질 수 있고; 표면적 값은 세틸트리메틸암모늄 브로마이드 (CTAB) 기술을 사용하여 ASTM D-1765에 의해 결정될 수 있다. 카본블랙은 펠렛화된 형태 또는 비펠렛화된 응집 형태일 수 있다. 카본블랙의 바람직한 형태는 고무 화합물을 혼합하기 위해 사용된 혼합 장비의 유형에 의존할 것이다.

[0184] 고무 조성물에서 이용된 카본블랙의 양은 최대 약 50 중량부/100 중량부의 고무 (phr)일 수 있고, 약 5 내지 약 40 phr가 전형적이다.

[0185] 사용될 수 있는 일부 상업적으로 이용가능한 실리카는 하기를 포함한다: Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233, 및 Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pa.). 상업적으로 이용가능한 실리카의 다른 공급자는 하기를 포함한다: Grace Davison (Baltimore, Md.), Degussa Corp. (Parsippany, N.J.), Rhodia Silica Systems (Cranbury, N.J.), 및 J.M. Huber Corp. (Edison, N.J.).

[0186] 하나 이상의 구현예에서, 실리카는 그의 보강 특성의 측정을 부여하는 그의 표면적을 특징으로 할 수 있다. Brunauer, Emmet 및 Teller ("BET") 방법 (*J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309에서 기재됨, 이하 참조)은 표면적을 측정하기 위한 인식된 방법이다. 실리카의 BET 표면적은 일반적으로 450 m^2/g 미만이다. 유용한 범위의 표면적은 약 32 내지 약 400 m^2/g, 약 100 내지 약 250 m^2/g, 및 약 150 내지 약 220 m^2/g을 포함한다.

[0187] 실리카의 pH는 일반적으로 약 5 내지 약 7 또는 7 약간 초과, 또는 다른 구현예에서 약 5.5 내지 약 6.8이다.

[0188] 하나 이상의 구현예에서, 실리카가 (단독으로 또는 다른 충전제와 조합하여) 충전제로서 이용되는 경우, 실리카 커플링제 및/또는 실리카 차폐제는 실리카의 상호작용을 향상시키기 위해 엘라스토머와 혼합 동안에 고무 조성물에 부가될 수 있다. 유용한 실리카 커플링제 및 실리카 차폐제는 하기에서 개시되어 있다: 미국 특허 번호 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, 5,684,172 5,696,197, 6,608,145, 6,667,362, 6,579,949, 6,590,017, 6,525,118, 6,342,552, 및 6,683,135 (이는 본원에 참조로 포함되어 있다).

[0189] 고무 조성물에서 이용된 실리카의 양은 약 1 내지 약 100 phr 또는 다른 구현예에서 약 5 내지 약 80 phr일 수 있다. 유용한 상한 범위는 실리카에 의해 부여된 고점도에 의해 제한된다. 실리카가 카본블랙과 함께 사용될 때, 실리카의 양은 약 1 phr 만큼 낮게 감소될 수 있고; 실리카의 양이 감소됨에 따라, 더 적은 양의 커플링제 및 차폐제가 이용될 수 있다. 일반적으로, 커플링제 및 차폐제의 양은 사용된 실리카의 중량을 기준으로 약 4% 내지 약 20%의 범위이다.

[0190] 다수의 고무 경화제 (또한 소위 가황제)가 이용될 수 있고, 그 경화제는 황 또는 퍼옥사이드-기반 경화 시스템을 포함한다. 경화제는 하기에서 기재되어 있다: *Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA* of *CHEMICAL TECHNOLOGY*, Vol. 20, 페이지 365-468, (제3 판 1982), 특히 *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 페이지* 390-402, 및 A.Y. Coran, *Vulcanization, ENCYCLOPEDIA* of *P*olymer *S*cience and *E*ngineering, (제2 판 1989) (이는 본원에 참조로 포함되어 있다). 가황제는 단독으로 또는 조합하여 사용될 수 있다.

[0191] 고무 화합에서 전형적으로 이용되는 다른 성분은 고무 조성물에 또한 부가될 수 있다. 이들은 가속제, 가속제

활성제, 오일, 가소제, 왁스, 스코치 억제제, 가공 조제, 아연 옥사이드, 점착부여용 수지, 보강 수지, 지방산 예컨대 스테아르산, 해교제, 및 분해방지제 예컨대 항산화제 및 오존분해방지제를 포함한다. 특별한 구현예에서, 이용된 오일은 전술된 증량제 오일로서 종래에 사용된 것을 포함한다.

[0192] 고무 조성물의 모든 성분은 표준 혼합 장비 예컨대 밴버리 또는 브라벤더 혼합기, 압출기, 혼련기, 및 2-롤 밀로 혼합될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 성분은 2 이상의 단계에서 혼합된다. 제1 단계 (종종 마스터배치 혼합 단계로 불림)에서, 고무 성분 및 충전제를 전형적으로 포함하는 소위 마스터배치가 제조된다. 미성숙한 가황 (스코치(scorch)로도 공지됨)을 방지하기 위해, 마스터배치는 가황제를 제외할 수 있다. 마스터배치는 약 25 ℃ 내지 약 125 ℃의 개시 온도에서 약 135 ℃ 내지 약 180 ℃의 배출 온도로 혼합될 수 있다. 마스터배치가 일단 제조되면, 가황제는 도입되고 최종 혼합 단계에서 마스터배치로 혼합될 수 있고,이 단계는 미성숙한 가황화의 기회를 감소시키기 위해 비교적 낮은 온도에서 전형적으로 수행된다. 선택적으로, 때때로 리밀(remill)로 불리는 추가 혼합 단계는, 마스터배치 혼합 단계 및 최종 혼합 단계 사이에서 이용될 수 있다. 하나 이상의 리밀 단계가 종종 이용되고, 여기서 고무 조성물은 실리카를 충전제로서 포함한다. 본 발명의 커플링된 중합체를 포함하는 다양한 성분은 이들 리밀 동안에 부가될 수 있다.

[0193] 실리카-채워진 타이어 제형에 특히 적용가능한 혼합 절차 및 조건은 하기에서 기재되어 있다: 미국 특허 번호 5,227,425, 5,719,207, 및 5,717,022, 뿐만 아니라 유럽 특허 번호 890,606 (이들 모두는 본원에 참조로 포함되어 있다). 일 구현예에서, 초기 마스터배치는 실리카 커플링제 및 실리카 차폐제의 실질적인 부재 하에서 본 발명의 커플링된 중합체 및 실리카를 포함하여 제조된다.

[0194] 본 발명의 커플링된 중합체로부터 제조된 고무 조성물은 타이어 구성요소 예컨대 트레드, 서브트레드, 측벽, 바디 플라이 스킴, 비드 충전제, 등을 형성하는데 특히 유용하다. 바람직하게는, 본 발명의 커플링된 중합체는 트레드 및 측벽 제형에서 이용된다. 하나 이상의 구현예에서, 이들 트레드 또는 측벽 제형은 제형 내의 고무의 총 중량을 기준으로 약 10% 내지 약 100중량 %, 다른 구현예에서 약 35% 내지 약 90중량 %, 및 다른 구현예에서 약 50% 내지 약 80중량 %의 커플링된 중합체를 포함할 수 있다.

[0195] 고무 조성물이 타이어의 제조에서 이용되는 경우, 이들 조성물은 표준 고무 형상화, 몰딩 및 경화 기술을 포함하는 보통 타이어 제조 기술에 따라 타이어 구성요소로 가공될 수 있다. 전형적으로, 가황은 금형에서 가황성 조성물을 가열함으로써 수행되는데; 예를 들면, 약 140 ℃ 내지 약 180 ℃로 가열될 수 있다. 경화된 또는 가교결합된 고무 조성물은 열경화성물질인 3차원 중합체 네트워크를 일반적으로 함유하는 가황물로 불릴 수 있다. 다른 성분, 예컨대 충전제 및 가공 조제는, 가교결합된 네트워크 도처에 고르게 분산될 수 있다. 공기 타이어는 하기에서 논의된 바와 같이 만들어질 수 있다: 미국 특허 번호 5,866,171, 5,876,527, 5,931,211, 및 5,971,046 (이는 본원에 참조로 포함되어 있다).

[0196] 본 발명의 실시를 실증하기 위해, 하기 실시예가 제조되고 시험되었다. 그러나 실시예는 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 생각되지 않아야 한다. 특허청구범위는 본 발명을 규정하기 위해 쓰일 것이다.

[0197] **실시예**

[0198] 헥산, 부타디엔, 및 스티렌은 증류에 의해 정제하고 사용하기에 앞서 렉트로건조기를 이용하여 건조하였다. 모든 다른 화합물은 구입한 대로 사용하였다. 중합 반응기는 고점도 중합체 시멘트를 혼합할 수 있는 기계적 교반기(축 및 날개)가 구비된 25-갤런 스테인레스 실린더로 이루어졌다. 중합 반응기에 중합 용액의 온도를 제어하는데 사용되는 물을 함유하는 재킷을 장착하였다.

[0199] 중합체 샘플의 무니 점도(ML_{1+4})를 1분 예열 시간, 및 4분 작업 시간으로 큰 회전자를 갖는 몬산토 무니 점도계를 이용하여 100℃에서 결정하였다. 중합체 샘플의 수 평균(Mn) 및 중량 평균(Mw) 분자량을 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정하였다. 중합체의 미세구조를 용매로서 $CDCl_3$을 이용하여 ^{1}HNMR 분광계에 의해 결정하였다.

[0200] 몇 가지 방법을 사용하여 냉간 유동 저항성을 측정하였다. 첫 번째로, 스코트 테스터를 이용하여, 직경 40 mm 및 높이 13.0 mm를 갖는 실린더 형상 중합체 샘플을 그것의 원통형 기반 위에 두고 5000 g 질량을 30분 동안 실린더 위에 두고, 그때 실린더의 높이를 측정하였다. 두 번째로, 직경 10 mm 및 높이 12.5 mm를 갖는 실린더 형상의 중합체 샘플을 제조함으로써 중력 냉간 유동 시험을 수행하였다. 실린더를 그것의 원형 기반 위에 두고 28일간 제자리에 두고 그때 실린더의 높이를 측정하였다. 세 번째로, 중합체 샘플 위에 중합체 더미의 저장을 시뮬레이션하기 위해, 실린더 형상의 중합체 샘플 위에 28일간 둔 7개의 중합체 실린더의 중량과 동일한 중량을

이용하여 실험을 반복하였다.

[0201] 컴파운딩 연구의 경우, 카본블랙이 채워진 제형들은 타이어 트레드를 만드는데 종래 이용된 것들과 유사하였다. 고무 제형을 종래 기술에 따라 시트화하고 경화하였다. 경화되지 않은 화합물의 무니 점도(ML_{1+4})를 1분 예열 시간, 및 4분 작업 시간으로 큰 회전자를 갖는 알파 기술 무니 점도계를 이용하여 130℃에서 결정하였다. 파단 인장 강도(Tb), 및 파단 연신율(Eb)을 ASTM D412에 따라 결정하였다. 가황물의 페인(Payne) 효과 데이터(△G') 및 이력현상(hysteresis) 데이터(tan δ)를 동적 변형 소인 실험으로부터 수득하였으며, 이는 0.1% 내지 14.25%의 변형 소인으로 50℃ 및 15 Hz에서 수행되었다. △G'는 0.1% 변형률에서의 G'와 14.25% 변형률에서의 G' 간의 차이이다.

[0202] 약간의 상호작용을 통해, 충전제에 결합된 고무의 백분율의 측정값인, 결합된 고무를 실온에서 톨루엔을 이용한 용매 추출에 의해 결정하였다. 더 구체적으로, 경화되지 않은 고무 제형 각각의 시험 샘플을 3일간 톨루엔 중에 두었다. 상기 용매를 제거하고 잔류물을 건조하여 칭량하였다. 그리고 나서, 결합된 고무의 백분율을 하기 식에 따라 결정하였다:

[0203] % 결합된 고무 = (100(W_d - F))/R

[0204] 여기서 W_d는 건조된 잔류물의 중량이고, F는 최초 샘플 내의 충전제 및 임의의 다른 용매 불용성 물질의 중량이며, R은 최초 샘플 내의 고무의 중량이다.

[0205] 반응기를 건조 질소의 흐름을 이용하여 철저히 퍼지한 다음, 건조 질소를 4.82 kg의 헥산, 1.56 kg의 헥산 용액 중의 34.0% 스티렌, 및 4.94 kg의 헥산 용액 중의 21.2% 부타디엔으로 교체하였다. 단량체 용액을 23℃로 온도 조절한 후, 헥산 중의 10.9 mL의 1.6 M *n*-부틸 리튬(BuLi), 헥산 중의 4.94 mL의 3.0 M 헥사메틸렌이민, 헥산 중의 1.31 mL의 1.6 M 2,2-디(2-테트라하이드로푸릴)프로판, 및 헥산 중의 0.96 mL의 1.0 M 칼륨 2-메틸-2-부탄올레이트를 반응기 내로 충전하여 중합을 개시하였다. 중합 온도가 60℃에 도달할 때까지 반응기를 가열하였고, 이때 32℃ 온도의 냉각수를 적용하였다. 중합 온도가 62℃에 도달하면, 중합 온도를 계속 89℃까지 올리면서, 냉각수의 온도를 21℃까지 낮추었다. 피크 발열에 도달한 지 10분 후에, 중합체 시멘트를 질소로 퍼지된 큰 밀봉된 병 안으로 낙하시켰다. 그리고 나서, 중합체 시멘트를 주석 테트라클로라이드 또는 표 1에 제시된 바와 같은 톨릴-2,4-디이소시아네이트 및 글리세롤의 조합으로 관능화하였다. 구체적으로, 중합체 샘플 1, 3, 및 4를 디이소시아네이트로 처리하고 및 50℃에서 5분간 격렬하게 흔들었다. 그리고 나서, 중합체 시멘트에 글리세롤을 첨가하고 용액을 50℃에서 30분간 흔들었다. 디이소시아네이트 부가 후 첨가된 글리세롤의 양은 모든 남아있는 이소시아네이트 작용기와 반응하는데 필요한 하이드록실의 최소량이었다. 중합체 2의 경우, 중합체 시멘트를 주석 테트라클로라이드($SnCl_4$)로 처리하고 50℃에서 30분간 교반하였다. 중합체 샘플 1, 2, 3, 및 4에서 관능화가 완료된 후, 중합체 시멘트를 이소프로판올 중의 3.0 mL의 0.5 M 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀(BHT)로 처리하였다. 중합체를 BHT-포화된 이소프로판올에서 응고시킨 후 드럼 건조를 통한 용매 제거에 의해 시멘트로부터 분리하였다. 표 1은 또한 상기 관능화된 중합체 각각의 특성을 제공한다.

표 1				
폴리머 샘플	1	2	3	4
톨릴-2,4-디이소시아네이트/Li	0/1	-	4/1	8/1
글리세롤/Li	-	-	2.3/1	5.0/1
$SnCl_4$/Li	-	0.19/1	-	-
베이스 ML_{1+4}	19.8	19.8	19.8	19.8
커플링된 ML_{1+4}	-	84.0	46.7	55.8
Mn ($X10^3$ g/mol)	112	190	130	130
Mw ($X10^3$ g/mol)	118	318	214	159
MWD	1.05	1.67	1.65	1.22
% 커플링	-	58	23	22
% 총 스티렌	25.8	25.8	25.8	25.8
% 블록 스티렌	9.4	9.4	9.4	9.4
% 블록 스티렌 (Sty=100%)	36.4	36.4	36.4	36.4
% 1,2	20.2	20.2	20.2	20.2
% 1,2 (부타디엔 = 100%)	27.2	27.2	27.2	27.2
% 1,4	54.0	54.0	54.0	54.0

[0206]

[0207] 표 1에서의 각각의 중합체의 냉간 유동 저항성을 측정하였고, 이는 표 2에 보고되어 있다. 디이소시아네이트 및 글리세롤과 결합된 중합체 3 및 4는, 결합되지 않은 중합체 1보다 냉간 유동에 훨씬 더 저항성이었고, $SnCl_4$와 결합된 중합체 2와 유사한 냉간 유동 특성을 가지고 있었다.

표 2				
폴리머 샘플	1	2	3	4
저온 유동 - Scott 테스터 (39 kPa, 25 °C, 30 min) 초기 높이 = 12.5 mm	5.4	11.4	9.2	9.8
저온 유동 - 중력 (0 kPA, 실온, 28 일) 초기 높이 = 12.5 mm	4.5	13.1**	14.0**	13.2**
저온 유동 - 중력 (4 kPA, 실온, 28 일) 초기 높이 = 12.5 mm	0.6	11.2	8.6	11.2
** 실린더-형상화된 금형으로부터 한 번 제거된 확장된 폴리머 샘플.				

[0208]

[0209] 중합체 샘플 1, 2, 3, 및 4를 사용하고, 표 3에 나타난 바와 같은 카본블랙-채워진 고무 제형을 이용하여, 경화된 고무 샘플을 만들었다.

표 3	
마스터 배치	고무 100 부당 부 (phr)
폴리머	100
카본블랙	50
오일	300
스테아르산	2
왁스 블렌드	2
항산화제	0.95
최종 배치	고무 100 부당 부 (phr)
마스터 배치	164.95
황 및 가속제	2.8
아연 옥사이드	2.5

[0210]

[0211] 컴파운드되고 경화되면, 상기 고무 샘플의 물리적 특성을 평가하였고, 이는 표 4에 나타나 있다.

표 4

폴리머 샘플	1	2	3	4
160 °C Cure Rheometer t90% (min)	3.15	3.25	2.64	3.05
160 °C Cure Rheometer MH-ML (kg-cm)	15.79	14.09	14.90	14.28
화합물 ML_{1+4} @ 130 °C	45.0	68.4	64.6	69.5
300% 모듈러스 @ 23 °C (MPa)	14.137	15.378	15.767	15.269
인장 파단 응력 @ 23 °C (MPa)	32.337	19.748	21.246	24.825
파단 연신율 @ 23 °C (%)	383.55	306.56	300.13	330.11
tanδ [TS; 0 °C; 10 Hz, 2%]	0.282	0.263	0.264	0.268
tanδ [SS; 60 °C; 10 Hz, 5%]	0.120	0.109	0.108	0.115
G'(MPa) [SS; 50 °C; 15 Hz, 5%]	2.24	2.17	2.20	2.37
ΔG'(MPa) [SS; 50 °C; 15 Hz, 0.25%-14.25%]	0.59	0.59	0.56	0.77
결합된 고무 (%)	30.09	41.65	39.06	42.93
* 디이소시아네이트 부가 후에 부가된 글리세롤의 양은 모든 잔여 이소시아네이트 작용 그룹과 반응하는데 필요한 최소량이었다.				

[0212]

[0213] 디이소시아네이트 및 글리세롤과 결합된 중합체 3 및 4는, $SnCl_4$와 결합된 중합체 2와 유사한 컴파운드 무니(ML_{1+4} @130℃)를 가지고 있었고, 모든 중합체들은 혼합되는 동안 쉽게 가공되었다. 중합체 2와 비교하여, 중합체 3 및 4는 유사한 경화 시간, 모듈러스 값, 인장 파단 응력, 및 파단 연신율을 갖는다. 이력현상(tan δ)을 측정하는데 사용된 다양한 방법들은 중합체 3 및 4를 결합되지 않은 중합체 1과 비교할 때 바람직한 이력현상 감소를 나타내었다. 마찬가지로, 이러한 바람직한 이력현상감소는 중합체 2와 유사하다. 결론적으로, 디이소시아네이트 및 글리세롤과 결합된 중합체는 주석-결합 시약과 결합된 중합체와 유사한 컴파운드 특성을 가지고 있었다.

[0214] 본 발명의 범위 및 사상으로부터 벗어나지 않는 다양한 변형 및 변경은 당해분야의 숙련가에게 분명해질 것이다. 본 발명은 본원에서 제시된 예시적인 구현예에 적절한 절차에 따라 제한되지 않는다.