



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월28일

(11) 등록번호 10-1548396

(24) 등록일자 2015년08월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08F 8/30 (2006.01) C08C 19/22 (2006.01)  
 C08F 36/00 (2006.01) C08F 4/44 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7010328
- (22) 출원일자(국제) 2008년10월14일  
 심사청구일자 2013년10월14일
- (85) 번역문제출일자 2010년05월11일
- (65) 공개번호 10-2010-0091969
- (43) 공개일자 2010년08월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/011725
- (87) 국제공개번호 WO 2009/051702  
 국제공개일자 2009년04월23일
- (30) 우선권주장  
 12/144,504 2008년06월23일 미국(US)  
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2005537349 A\*  
 KR1019930006909 A  
 JP2003514079 A  
 US3350377 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
 가부시카기이사 브리지스톤  
 일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 3쵸메 1반 1고  
 제이에스알 가부시카기이사  
 일본 도쿄교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2고오
- (72) 발명자  
 루오 스티븐  
 미국 44321 오하이오주 코플리 힐사이드 드라이브 4453  
 다나카 료지  
 일본 미에현 요카이치 아지마 1-4-8-802  
 타니 코이치로  
 일본 미에현 미에군 코모노초 코모노 3078-3
- (74) 대리인  
 장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 4 항

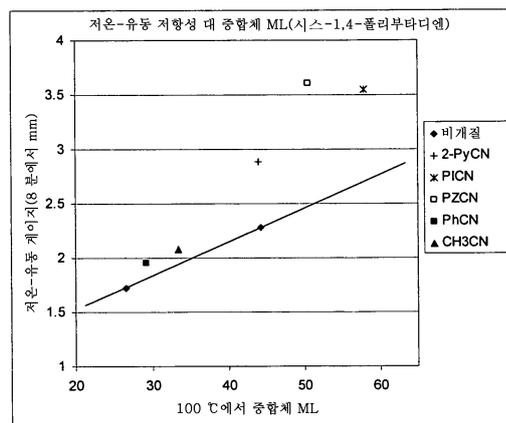
심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 **헤테로시클릭 니트릴 화합물로 관능화된 중합체**

**(57) 요약**

반응성 중합체를 제조하는 단계 및 반응성 중합체를 헤테로시클릭 니트릴 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 관능화된 중합체 제조 방법.

**대표도** - 도1



(30) 우선권주장

60/998,674	2007년10월12일	미국(US)
60/999,679	2007년10월19일	미국(US)
61/017,845	2007년12월31일	미국(US)

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(i) 공액 디엔 단량체 및 임의로 그것과 함께 공중합될 수 있는 단량체를 란탄계 촉매계로 중합하여, 60 % 초과  
의 시스-1,4-결합 함량 및 반응성 사슬 말단을 가지는 중합체를 제조하는 단계; 및

(ii) 중합체의 반응성 사슬 말단을 헤테로시클릭 니트릴 화합물과 반응시키는 단계

를 포함하는 관능화된 시스-1,4-폴리디엔 중합체의 제조 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서, 반응성 사슬 말단을 공-관능화제와 반응시키는 단계를 더 포함하는 방법.

**청구항 4**

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 헤테로시클릭 니트릴 화합물이 화학식  $\theta-C\equiv N$  또는  $\theta-R-C\equiv N$ (여기서,  $\theta$ 는  
헤테로시클릭기이고 R은 2가 유기기임)로 정의되는 방법.

**청구항 5**

하기 화학식들 중 적어도 하나에 의해 정의되는 관능화된 시스-1,4-폴리디엔 중합체.



(상기 화학식에서  $\pi$ 는 공액 디엔 단량체를 란탄계 촉매계로 중합하여 제조되는, 60 % 초과  
의 시스-1,4-결합 함량을 가지는 폴리디엔 중합체 사슬이고,  $\theta$ 는 헤테로시클릭기이고, R은 2가 유기기이다)

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 여기서 참조로 도입된 2007년 12월 31일 출원된 미국 가특허 출원 제61/017,845호, 2007년 10월 19일 출원된 미국 가특허 출원 제60/999,679호, 2007년 10월 12일 출원된 미국 가특허 출원 제60/998,674호 및 2008년 6월 23일 출원된 미국 특허 출원 제12/144,504호의 우선권을 주장한다.

[0002] <본 발명의 기술 분야>

[0003] 본 발명의 1 이상의 실시예가 관능화된 중합체 및 그들의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0004] 타이어 제조 분야에서, 감소된 히스테리시스(hysteresis), 즉 열에 대한 더 적은 기계적-에너지 손실을 보이는 고무 가황물(valcanizate)을 사용하는 것이 바람직하다. 예컨대, 감소된 히스테리시스를 보이는 고무 가황물은 바람직하게 측면 벽 및 접지면과 같은 타이어 부품에 사용되어 양호하게 낮은 회전 저항을 갖는 타이어를 생산한다. 고무 가황물의 히스테리시스는 종종 가교된 고무 네트워크 내의 자유 중합체 사슬 말단과 충전제 응집체의 해리에 기인한다. 관능화된 중합체가 고무 가황물의 히스테리시스를 감소시키기 위해 사용되었다. 관능화된 중합체의 관능기는 충전제 입자와의 상호작용을 통해 자유 중합체 사슬 말단의 수를 감소시킬 수 있다. 또한, 관능기는 충전제 응집을 감소시킬 수도 있다. 그럼에도 불구하고, 중합체에 가해진 특정한 관능기가 히스테리시스를 감소시킬 수 있는지 여부는 종종 예측 불가능하다.

- [0005] 관능화된 중합체는 반응성 중합체와 특정 관능화제의 중합-후 처리로 제조될 수 있다. 그러나, 반응성 중합체가 특정한 관능화제와의 처리로 관능화될 수 있는지 여부는 예측 불가능할 수 있다. 예컨대, 일 유형의 중합체에 작용하는 관능화제는 다른 유형의 중합체에도 반드시 작용하는 것은 아니며, 그 역도 성립한다.
- [0006] 란타나이드계 촉매 시스템은 공액 디엔 단량체를 중합하여 높은 시스-1,4 결합 함량을 갖는 폴리디엔을 형성하는데 유용함이 공지되어 있다. 결과로 얻은 시스-1,4-폴리디엔은 중합의 종결시, 중합체 사슬의 일부가 특정 관능화제와 반응해 관능화된 시스-1,4-폴리디엔을 생성할 수 있는 반응성 말단을 갖는다는 점에서, 의사-활성(pseudo-living) 특성을 보일 수 있다.
- [0007] 란타나이드계 촉매 시스템으로 생산된 시스-1,4-폴리디엔은 일반적으로 선형 주쇄를 갖고, 이는 다른 촉매 시스템, 예컨대 티타늄-, 코발트- 및 니켈-계 촉매 시스템으로 생산된 시스-1,4-폴리디엔과 비교해 더 우수한 인장 특성, 더 높은 내마모성, 더 낮은 히스테리시스 및 더 우수한 내피로성을 제공한다고 여겨진다. 따라서, 란타나이드계 촉매 시스템으로 제조된 시스-1,4-폴리디엔은 측면 벽 및 접지면과 같은 타이어 부품에 사용하는데 특히 적절하다. 그러나, 란타나이드계 촉매 시스템으로 생산된 시스-1,4-폴리디엔의 일 단점은 중합체가 그들의 선형 주쇄 구조 때문에 높은 저온 유동을 보인다는 것이다. 높은 저온 유동은 중합체의 저장 및 운반 중 문제를 야기하고 또한 고무 화합물 혼합 시설 내의 자동 공급 장치의 사용을 방해한다.
- [0008] 음이온성 개시제가 공액 디엔 단량체를 중합하여 1,2-, 시스-1,4- 및 트랜스-1,4-결합의 조합을 갖는 폴리디엔을 형성하는데 유용함이 공지되어 있다. 음이온성 개시제는 또한 공액 디엔 단량체와 비닐-치환된 방향족 화합물의 공중합에 유용하다. 음이온성 개시제로 제조된 중합체는 중합의 종결시, 중합체 사슬이 추가의 사슬 성장을 위해 추가의 단량체와 반응할 수 있거나 특정 관능화제와 반응해 관능화된 중합체를 생성할 수 있는 활성 말단을 갖는다는 점에서, 활성 특성을 보일 수 있다. 임의의 결합된 또는 분지된 구조의 도입 없이, 음이온성 개시제로 제조된 중합체 역시 높은 저온 유동의 문제를 보일 수 있다.
- [0009] 관능화된 중합체가 특히 타이어 제조에 바람직하기 때문에, 감소된 히스테리시스 및 감소된 저온 유동을 제공하는 새로운 관능화된 중합체를 개발할 필요가 있다.

**발명의 내용**

- [0010] 본 발명의 1 이상의 실시예가 관능화된 중합체의 제조 방법에 관한 것이며, 방법은 반응성 중합체를 제조하는 단계 및 반응성 중합체와 헤테로시클릭 니트릴 화합물을 반응시키는 단계를 포함한다.
- [0011] 본 발명의 1 이상의 실시예가 관능성 중합체의 제조 방법에 관한 것이며, 방법은 공액 디엔 단량체, 임의로 그것과 함께 공중합될 수 있는 단량체 및 촉매 또는 개시제를 주입하여 중합 혼합물을 형성하는 단계; 및 헤테로시클릭 니트릴 화합물을 중합 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0012] 본 발명의 1 이상의 실시예가 중합체의 제조 방법에 관한 것이며, 방법은 활성 중합 혼합물을 제조하는 단계 및 헤테로시클릭 니트릴 화합물을 활성 중합 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 1 이상의 실시예가 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 형성하는 단계 및 반응성 중합체와 헤테로시클릭 니트릴 화합물을 반응시키는 단계로 제조된 관능화된 중합체에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 1 이상의 실시예가 하기 화학식들 중 적어도 하나에 의해 정의되는 관능화된 중합체에 관한 것이다.



- [0015] (상기 화학식에서  $\pi$ 는 중합체 사슬이고,  $\theta$ 는 헤테로시클릭기이며, R은 2가 유기기이다)
- [0017] 본 발명의 1 이상의 실시예가 중합체의 제조 방법에 관한 것이며, 방법은 활성 중합 혼합물을 제조하는 단계, 헤테로시클릭 니트릴 화합물을 활성 중합 혼합물에 첨가하는 단계 및 공-관능화제를 활성 중합 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0018] 도 1은 비관능화된 시스-1,4-폴리부타디엔과 비교한 본 발명의 1 이상의 실시예에 따라 제조된 관능화된 시스-1,4-폴리부타디엔의 저온-유동 게이지(8 분에서 mm) 대 무니 점도(Mooney viscosity, 100 °C에서 ML 1+4)의 그래프 플롯이다.

도 2는 비관능화된 시스-1,4-폴리부타디엔으로 제조된 가황물과 비교한 본 발명의 1 이상의 실시예에 따라 제조된 관능화된 시스-1,4-폴리부타디엔으로 제조된 가황물의 히스테리시스 손실( $\tan \delta$ ) 대 무니 점도(130 °C에서 ML 1+4)의 그래프 플롯이다.

도 3은 비관능화된 폴리(스티렌-코-부타디엔)과 비교한 본 발명의 1 이상의 실시예에 따라 제조된 관능화된 폴리(스티렌-코-부타디엔)의 저온-유동 게이지(8 분에서 mm) 대 무니 점도(100 °C에서 ML 1+4)의 그래프 플롯이다.

도 4는 비관능화된 폴리(스티렌-코-부타디엔)으로 제조된 가황물과 비교한 본 발명의 1 이상의 실시예에 따라 제조된 관능화된 폴리(스티렌-코-부타디엔)으로 제조된 가황물의 히스테리시스 손실( $\tan \delta$ ) 대 무니 점도(100 °C에서 ML 1+4)의 그래프 플롯이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0019] 본 발명의 1 이상의 실시예에 따라, 공액 디엔 단량체와 임의로 그것과 함께 공중합될 수 있는 단량체를 중합시킴으로써 반응성 중합체가 제조되고, 그 후 이 반응성 중합체는 헤테로시클릭 니트릴 화합물과의 반응으로 관능화될 수 있다. 결과로 얻은 관능화된 중합체는 타이어 부품 제조에 사용될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 결과로 얻은, 시스-1,4-폴리디엔 및 폴리(스티렌-코-부타디엔)을 포함하는 관능화된 중합체는 바람직한 저온-유동 저항성을 보이며 바람직하게 낮은 히스테리시스를 보이는 타이어 부품을 제공한다.
- [0020] 공액 디엔 단량체의 예는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 1,3-펜타디엔, 1,3-헥사디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-펜타디엔, 3-메틸-1,3-펜타디엔, 4-메틸-1,3-펜타디엔 및 2,4-헥사디엔을 포함한다. 2 이상의 공액 디엔의 혼합물 또한 공중합에 이용될 수 있다.
- [0021] 공액 디엔 단량체와 공중합될 수 있는 단량체의 예는 비닐-치환된 방향족 화합물, 예컨대 스티렌, p-메틸스티렌, 알파-메틸스티렌 및 비닐나프탈렌을 포함한다.
- [0022] 1 이상의 실시예에서, 반응성 중합체는 배위 중합으로 제조되며, 여기서 단량체는 배위 촉매 시스템을 사용해 중합된다. 배위 중합의 핵심 기계론적 특징은 문헌(예컨대, [Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 2001]) 및 리뷰 논문(예컨대, [Mulhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics 2003, 204권, 289-327 페이지])에서 논의되었다. 배위 촉매는 성장하는 중합체 사슬에 단량체를 삽입하기 전 활성 금속 중심에 단량체를 배위 또는 복합체화시키는 것을 포함하는 메커니즘으로 단량체의 중합을 개시한다고 여겨진다. 배위 촉매의 바람직한 특성은 중합의 입체화학적 조절을 제공하고 그에 따라 입체규칙적인 중합체를 제조하는 그들의 능력이다. 해당 분야에 공지되어 있듯이, 배위 촉매를 생성하는데에는 수많은 방법이 있으나, 모든 방법은 결국 단량체와 배위하여 활성 금속 중심 및 성장하는 중합체 사슬 사이의 공유 결합 내로 단량체를 삽입할 수 있는 활성 중간체를 발생시킨다. 공액 디엔의 배위 중합은 중간체로서  $\pi$ -알릴 복합체를 통하여 진행된다고 여겨진다. 배위 촉매는 일-, 이-, 삼-, 또는 다-성분 시스템일 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 배위 촉매는 중금속 화합물(예컨대, 전이 금속 화합물 또는 란타나이드 화합물), 알킬화제(예컨대, 유기알루미늄 화합물) 및 임의로 다른 공-촉매 성분(예컨대 루이스 산 또는 루이스 염기)을 함침으로써 형성할 수 있다.
- [0023] 다양한 공정들이 배위 촉매를 제조하는데 사용될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 배위 촉매는 촉매 성분을 중합될 단량체에 단계적으로 또는 동시에 별도로 첨가함으로써 현장에서 형성될 수 있다. 다른 실시예에서, 배위 촉매는 사전 형성될 수 있다. 즉, 촉매 성분이 임의의 단량체 부재하에 또는 적은 양의 단량체 존재하에 중합 시스템 밖에서 사전-혼합된다. 결과로 얻은 사전 형성된 촉매 조성물은, 필요할 경우 숙성될 수 있고, 그 후 중합될 단량체에 첨가될 수 있다.
- [0024] 유용한 배위 촉매 시스템은 란타나이드계 촉매 시스템을 포함한다. 이들 촉매 시스템들은 바람직하게, 켄칭 전, 반응성 사슬 말단을 가지고 의사-활성 중합체로 지칭될 수 있는 시스-1,4-폴리디엔을 생산할 수 있다. 다른 배위 촉매 시스템 역시 사용될 수 있지만, 란타나이드계 촉매 시스템이 특히 바람직하다는 것이 밝혀졌고, 따라서 본 발명의 범위를 제한함이 없이, 더 자세히 논의된다.
- [0025] 본 발명의 1 이상의 실시예의 실시는 임의의 특정한 란타나이드계 촉매의 선택에 의해 제한되지 않는다. 1 이상의 실시예에서, 촉매 조성물은 란타나이드 화합물, 알킬화제 및 1 이상의 불안정한 할로겐 원자를 포함하는 할로젠-함유 화합물을 포함할 수 있다. 란타나이드 화합물 및/또는 알킬화제가 1 이상의 불안정한 할로겐 원자를 포함하는 경우, 촉매는 별도의 할로젠-함유 화합물을 포함할 필요가 없다; 예컨대, 촉매는 단순히 할로젠화

된 란타나이드 화합물 및 알킬화제만 포함할 수 있다. 특정 실시예에서, 알킬화제는 알루미늄산 및 1 이상의 다른 유기알루미늄 화합물 둘 다를 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체를 함유하는 화합물, 즉, 비-배위 음이온을 형성하는 화학 반응을 거칠 수 있는 화합물이 할로젠-함유 화합물 대신 사용될 수 있다. 알킬화제가 유기알루미늄 히드라이드 화합물을 포함하는 일 실시예에서, 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제7,008,899호에서 개시된 바와 같이 할로젠-함유 화합물은 할로젠화 주석일 수 있다. 이들 또는 다른 실시예에서, 다른 유기금속성 화합물, 루이스 염기 및/또는 촉매 개질제가 상기에 제시된 성분요소 또는 성분요소에 추가로 사용될 수 있다. 예컨대, 일 실시예에서, 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제6,699,813호에 개시된 바와 같이 니켈-함유 화합물이 분자량 조절제로 사용될 수 있다.

[0026] 다양한 란타나이드 화합물 또는 그들의 혼합물이 사용될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 이들 화합물들은 탄화수소 용매, 예컨대 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소 또는 지환족 탄화수소에 가용성일 수 있다. 다른 실시예에서, 중합 매질 내에 현탁되어 촉매적으로 활성인 종을 형성할 수 있는 탄화수소-불용성 란타나이드 화합물 역시 유용하다.

[0027] 란타나이드 화합물은 1 이상의 란타늄, 네오디뮴, 세륨, 프라세오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 어븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬 및 디디뮴 원자를 포함할 수 있다. 디디뮴은 모나자이트(monazite) 모래로부터 수득되는 희토 원소의 상업적인 혼합물을 포함할 수 있다.

[0028] 란타나이드 화합물 내의 란타나이드 원자는 0, +2, +3 및 +4 산화 상태를 포함하는, 그러나 여기에 제한되지 않는 다양한 산화 상태일 수 있다. 란타나이드 화합물은 란타나이드 카르복실레이트, 란타나이드 유기포스페이트, 란타나이드 유기포스포네이트, 란타나이드 유기포스피네이트, 란타나이드 카르바메이트, 란타나이드 디티오카르바메이트, 란타나이드 크산테이트, 란타나이드 β-디케토네이트, 란타나이드 알콕사이드 또는 아릴옥사이드, 란타나이드 할라이드, 란타나이드 의사-할라이드, 란타나이드 옥시할라이드 및 유기란타나이드 화합물을 포함하나 여기에 제한되지 않는다.

[0029] 본 발명의 실시의 제한을 의도함이 없이, 추가의 논의는 네오디뮴 화합물에 초점을 둘 것이나, 그럼에도 불구하고 당업자들은 다른 란타나이드 금속을 기초로한 비슷한 화합물을 선택할 수 있을 것이다.

[0030] 네오디뮴 카르복실레이트는 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(별명으로 네오디뮴 베르사테이트), 네오디뮴 나프테네이트, 네오디뮴 스테아레이트, 네오디뮴 올레에이트, 네오디뮴 벤조에이트 및 네오디뮴 피콜리네이트를 포함한다.

[0031] 네오디뮴 유기포스페이트는 네오디뮴 디부틸 포스페이트, 네오디뮴 디펜틸 포스페이트, 네오디뮴 디헥실 포스페이트, 네오디뮴 디헵틸 포스페이트, 네오디뮴 디옥틸 포스페이트, 네오디뮴 비스(1-메틸헵틸) 포스페이트, 네오디뮴 비스(2-에틸헥실) 포스페이트, 네오디뮴 디데실 포스페이트, 네오디뮴 디도데실 포스페이트, 네오디뮴 디옥타데실 포스페이트, 네오디뮴 디올레일 포스페이트, 네오디뮴 디펜닐 포스페이트, 네오디뮴 비스(p-노닐페닐) 포스페이트, 네오디뮴 부틸 (2-에틸헥실) 포스페이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸) (2-에틸헥실) 포스페이트 및 네오디뮴 (2-에틸헥실) (p-노닐페닐) 포스페이트를 포함한다.

[0032] 네오디뮴 유기포스포네이트는 네오디뮴 부틸 포스포네이트, 네오디뮴 펜틸 포스포네이트, 네오디뮴 헥실 포스포네이트, 네오디뮴 헵틸 포스포네이트, 네오디뮴 옥틸 포스포네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸) 포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) 포스포네이트, 네오디뮴 데실 포스포네이트, 네오디뮴 도데실 포스포네이트, 네오디뮴 옥타데실 포스포네이트, 네오디뮴 올레일 포스포네이트, 네오디뮴 페닐 포스포네이트, 네오디뮴 (p-노닐페닐) 포스포네이트, 네오디뮴 부틸 부틸포스포네이트, 네오디뮴 펜틸 펜틸포스포네이트, 네오디뮴 헥실 헥실포스포네이트, 네오디뮴 헵틸 헵틸포스포네이트, 네오디뮴 옥틸 옥틸포스포네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸) (1-메틸헵틸)포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) (2-에틸헥실)포스포네이트, 네오디뮴 데실 데실포스포네이트, 네오디뮴 도데실 도데실포스포네이트, 네오디뮴 옥타데실 옥타데실포스포네이트, 네오디뮴 올레일 올레일포스포네이트, 네오디뮴 페닐 페닐포스포네이트, 네오디뮴 (p-노닐페닐) (p-노닐페닐)포스포네이트, 네오디뮴 부틸 (2-에틸헥실)포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) 부틸포스포네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸) (2-에틸헥실)포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) (1-메틸헵틸)포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) (p-노닐페닐)포스포네이트 및 네오디뮴 (p-노닐페닐) (2-에틸헥실)포스포네이트를 포함한다.

[0033] 네오디뮴 유기포스피네이트는 네오디뮴 부틸포스피네이트, 네오디뮴 펜틸포스피네이트, 네오디뮴 헥실포스피네이트

이트, 네오디뮴 헵틸포스피네이트, 네오디뮴 옥틸포스피네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸)포스피네이트, 네오디뮴 (2-에틸헵틸)포스피네이트, 네오디뮴 데실포스피네이트, 네오디뮴 도데실포스피네이트, 네오디뮴 옥타데실포스피네이트, 네오디뮴 올레일 포스피네이트, 네오디뮴 페닐포스피네이트, 네오디뮴 (p-노닐페닐)포스피네이트, 네오디뮴 디부틸포스피네이트, 네오디

[0034] 뮴 디펜틸포스피네이트, 네오디뮴 디헵틸포스피네이트, 네오디뮴 디헵틸포스피네이트, 네오디뮴 디옥틸포스피네이트, 네오디뮴 비스(1-메틸헵틸)포스피네이트, 네오디뮴 비스(2-에틸헵틸)포스피네이트, 네오디뮴 디데실포스피네이트, 네오디뮴 디도데실포스피네이트, 네오디뮴 디옥타데실포스피네이트, 네오디뮴 디올레일포스피네이트, 네오디뮴 디페닐포스피네이트, 네오디뮴 비스(p-노닐페닐)포스피네이트, 네오디뮴 부틸(2-에틸헵틸)포스피네이트, 네오디뮴 (1-메틸헵틸)(2-에틸헵틸)포스피네이트 및 네오디뮴 (2-에틸헵틸)(p-노닐페닐)포스피네이트를 포함한다.

[0035] 네오디뮴 카르바메이트는 네오디뮴 디메틸카르바메이트, 네오디뮴 디에틸카르바메이트, 네오디뮴 디이소프로필카르바메이트, 네오디뮴 디부틸카르바메이트 및 네오디뮴 디벤질카르바메이트를 포함한다

[0036] 네오디뮴 디티오카르바메이트는 네오디뮴 디메틸디티오카르바메이트, 네오디뮴 디에틸디티오카르바메이트, 네오디뮴 디이소프로필디티오카르바메이트, 네오디뮴 디부틸디티오카르바메이트 및 네오디뮴 디벤질디티오카르바메이트를 포함한다.

[0037] 네오디뮴 크산테이트는 네오디뮴 메틸크산테이트, 네오디뮴 에틸크산테이트, 네오디뮴 이소프로필크산테이트, 네오디뮴 부틸크산테이트 및 네오디뮴 벤질크산테이트를 포함한다.

[0038] 네오디뮴 β-디케토네이트는 네오디뮴 아세틸아세토네이트, 네오디뮴 트리플루오로아세틸아세토네이트, 네오디뮴 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 네오디뮴 벤조일아세토네이트 및 네오디뮴 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트를 포함한다.

[0039] 네오디뮴 알콕사이드 또는 아릴옥사이드는 네오디뮴 메톡사이드, 네오디뮴 에톡사이드, 네오디뮴 이소프로폭사이드, 네오디뮴 2-에틸헵톡사이드, 네오디뮴 페녹사이드, 네오디뮴 노닐페녹사이드 및 네오디뮴 나프톡사이드를 포함한다.

[0040] 네오디뮴 할라이드는 네오디뮴 플루오라이드, 네오디뮴 클로라이드, 네오디뮴 브로마이드 및 네오디뮴 요오다이드를 포함한다. 적절한 네오디뮴 의사-할라이드는 네오디뮴 시아나이드, 네오디뮴 시아네이트, 네오디뮴 티오시아네이트, 네오디뮴 아지드 및 네오디뮴 페로시아나이드를 포함한다. 적절한 네오디뮴 옥시할라이드는 네오디뮴 옥시플루오라이드, 네오디뮴 옥시클로라이드 및 네오디뮴 옥시브로마이드를 포함한다. 불안정한 할로겐 원자를 함유하는 네오디뮴 할라이드, 네오디뮴 옥시할라이드 또는 다른 네오디뮴 화합물이 사용될 경우, 네오디뮴-함유 화합물은 또한 할로겐-함유 화합물의 역할을 할 수 있다. 루이스 염기 예컨대 테트라히드로푸란(THF)은 불활성 유기 용매에서 이 네오디뮴 화합물의 부류를 가용화하는 조제로서 사용될 수 있다.

[0041] 용어 "유기란타나이드 화합물"은 1 이상의 란타나이드-탄소 결합을 함유하는 임의의 란타나이드 화합물을 지칭할 수 있다. 이들 화합물은 주로, 시클로펜타디에닐(Cp), 치환된 시클로펜타디에닐, 알릴 및 치환된 알릴 리간드를 함유하는 것들이나 이들만으로 한정되지는 않는다. 적합한 유기란타나이드 화합물은 Cp<sub>3</sub>Ln, Cp<sub>2</sub>LnR, Cp<sub>2</sub>LnCl, CpLnCl<sub>2</sub>, CpLn(시클로옥타테트라엔), (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>LnR, LnR<sub>3</sub>, Ln(알릴)<sub>3</sub> 및 Ln(알릴)<sub>2</sub>Cl을 포함한다(여기서, Ln은 란타나이드 원자를 나타내고, R은 히드로카르빌기를 나타낸다).

[0042] 다양한 알킬화제, 또는 그의 혼합물이 사용될 수 있다. 히드로카르빌화제로도 지칭될 수 있는 알킬화제는 히드로카르빌기를 다른 금속으로 전달할 수 있는 유기금속성 화합물을 포함한다. 일반적으로, 이들 시약은 1, 2 및 3족 금속(IA, IIA 및 IIIA족 금속)과 같은 양전기성 금속의 유기금속성 화합물을 포함한다. 1 이상의 실시예에서, 알킬화제는 유기알루미늄 및 유기마그네슘 화합물을 포함한다. 알킬화제가 불안정한 할로겐 원자를 포함하는 경우, 알킬화제는 또한 할로겐-함유 화합물로 작용할 수 있다.

[0043] 용어 "유기알루미늄 화합물"은 1 이상의 알루미늄-탄소 결합을 함유하는 임의의 알루미늄 화합물을 지칭할 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 유기알루미늄 화합물은 탄화수소 용매에 가용성일 수 있다.

[0044] 1 이상의 실시예에서, 유기알루미늄 화합물은 화학식 AIR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>으로 나타내지는 것들을 포함한다(여기서, 동일 또는 상이할 수 있는 각각의 R은 탄소 원자를 거쳐 알루미늄 원자에 부착되는 1가 유기기이고, 동일 또는 상이할 수 있는 각각의 X는 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실레이트기, 알콕사이드기 또는 아릴옥사이드기이고, n은 1

내지 3의 정수이다). 1 이상의 실시예에서, 1가 유기기는 히드로카르빌기, 예컨대 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 치환된 아릴, 아랄킬, 알카릴, 알릴 및 알키닐 기를 포함하나 여기에 제한되지 않는다. 이들 히드로카르빌기는 헤테로원자, 예컨대 질소, 산소, 붕소, 규소, 황, 주석 및 인 원자를 포함할 수 있으나 여기에 제한되지 않는다.

[0045] 화학식  $AlR_nX_{3-n}$ 으로 나타내지는 유기알루미늄 화합물 유형은 트리히드로카르빌알루미늄, 디히드로카르빌알루미늄 히드ريد, 히드로카르빌알루미늄 디히드ريد, 디히드로카르빌알루미늄 카르복실레이트, 히드로카르빌알루미늄 비스(카르복실레이트), 디히드로카르빌알루미늄 알콕사이드, 히드로카르빌알루미늄 디알콕사이드, 디히드로카르빌알루미늄 할라이드, 히드로카르빌알루미늄 디할라이드, 디히드로카르빌알루미늄 아릴옥사이드 및 히드로카르빌알루미늄 디아릴옥사이드 화합물을 포함한다.

[0046] 트리히드로카르빌알루미늄 화합물은 트리메틸알루미늄, 트리에틸알루미늄, 트리아소부틸알루미늄, 트리-n-프로필알루미늄, 트리아소프로필알루미늄, 트리-n-부틸알루미늄, 트리-t-부틸알루미늄, 트리-n-펜틸알루미늄, 트리네오펜틸알루미늄, 트리-n-헥실알루미늄, 트리-n-옥틸알루미늄, 트리스(2-에틸헥실)알루미늄, 트리스클로헥실알루미늄, 트리스(1-메틸시클로펜틸)알루미늄, 트리페닐알루미늄, 트리-p-톨릴알루미늄, 트리스(2,6-디메틸페닐)알루미늄, 트리벤질알루미늄, 디에틸페닐알루미늄, 디에틸-p-톨릴알루미늄, 디에틸벤질알루미늄, 에틸디페닐알루미늄, 에틸디-p-톨릴알루미늄 및 에틸디벤질알루미늄을 포함한다.

[0047] 디히드로카르빌알루미늄 히드ريد 화합물은 디에틸알루미늄 히드ريد, 디-n-프로필알루미늄 히드ريد, 디이소프로필알루미늄 히드ريد, 디-n-부틸알루미늄 히드ريد, 디이소부틸알루미늄 히드ريد, 디-n-옥틸알루미늄 히드ريد, 디페닐알루미늄 히드ريد, 디-p-톨릴알루미늄 히드ريد, 디벤질알루미늄 히드ريد, 페닐에틸알루미늄 히드ريد, 페닐-n-프로필알루미늄 히드ريد, 페닐이소프로필알루미늄 히드ريد, 페닐-n-부틸알루미늄 히드ريد, 페닐이소부틸알루미늄 히드ريد, 페닐-n-옥틸알루미늄 히드ريد, p-톨릴에틸알루미늄 히드ريد, p-톨릴-n-프로필알루미늄 히드ريد, p-톨릴이소프로필알루미늄 히드ريد, p-톨릴-n-부틸알루미늄 히드ريد, p-톨릴이소부틸알루미늄 히드ريد, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 히드ريد, 벤질에틸알루미늄 히드ريد, 벤질-n-프로필알루미늄 히드ريد, 벤질이소프로필알루미늄 히드ريد, 벤질-n-부틸알루미늄 히드ريد, 벤질이소부틸알루미늄 히드ريد 및 벤질-n-옥틸알루미늄 히드리드를 포함한다.

[0048] 히드로카르빌알루미늄 디히드ريد 화합물은 에틸알루미늄 디히드ريد, n-프로필알루미늄 디히드ريد, 이소프로필알루미늄 디히드ريد, n-부틸알루미늄 디히드ريد, 이소부틸알루미늄 디히드ريد 및 n-옥틸알루미늄 디히드리드를 포함한다.

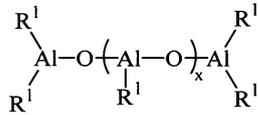
[0049] 디히드로카르빌알루미늄 할라이드 화합물은 디에틸알루미늄 클로라이드, 디-n-프로필알루미늄 클로라이드, 디이소프로필알루미늄 클로라이드, 디-n-부틸알루미늄 클로라이드, 디이소부틸알루미늄 클로라이드, 디-n-옥틸알루미늄 클로라이드, 디페닐알루미늄 클로라이드, 디-p-톨릴알루미늄 클로라이드, 디벤질알루미늄 클로라이드, 페닐에틸알루미늄 클로라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 클로라이드, 페닐이소프로필알루미늄 클로라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 클로라이드, 페닐이소부틸알루미늄 클로라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴에틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-프로필알루미늄 클로라이드, p-톨릴이소프로필알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-부틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴이소부틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 클로라이드, 벤질에틸알루미늄 클로라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 클로라이드, 벤질이소프로필알루미늄 클로라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 클로라이드, 벤질이소부틸알루미늄 클로라이드 및 벤질-n-옥틸알루미늄 클로라이드를 포함한다.

[0050] 히드로카르빌알루미늄 디할라이드는 에틸알루미늄 디클로라이드, n-프로필알루미늄 디클로라이드, 이소프로필알루미늄 디클로라이드, n-부틸알루미늄 디클로라이드, 이소부틸알루미늄 디클로라이드 및 n-옥틸알루미늄 디클로라이드를 포함한다.

[0051] 화학식  $AlR_nX_{3-n}$ 으로 나타내지는 다른 유기알루미늄 화합물은 디메틸알루미늄 헥사노에이트, 디에틸알루미늄 옥토에이트, 디이소부틸알루미늄 2-에틸헥사노에이트, 디메틸알루미늄 네오데카노에이트, 디에틸알루미늄 스테아레이트, 디이소부틸알루미늄 올레에이트, 메틸알루미늄 비스(헥사노에이트), 에틸알루미늄 비스(옥토에이트), 이소부틸알루미늄 비스(2-에틸헥사노에이트), 메틸알루미늄 비스(네오데카노에이트), 에틸알루미늄 비스(스테아레이트), 이소부틸알루미늄 비스(올레에이트), 디메틸알루미늄 메톡사이드, 디에틸알루미늄 메톡사이드, 디이소부틸알루미늄 메톡사이드, 디메틸알루미늄 에톡사이드, 디에틸알루미늄 에톡사이드, 디이소부틸알루미늄 에톡사이드, 디메틸알루미늄 페녹사이드, 디에틸알루미늄 페녹사이드, 디이소부틸알루미늄 페녹사이드, 메틸알루미늄 디메톡사이드, 에틸알루미늄 디메톡사이드, 이소부틸알루미늄 디메톡사이드, 메틸알루미늄 디에톡사이드, 에틸알

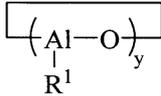
루미늄 디에톡사이드, 이소부틸알루미늄 디에톡사이드, 메틸알루미늄 디페녹사이드, 에틸알루미늄 디페녹사이드 및 이소부틸알루미늄 디페녹사이드를 포함한다.

[0052] 유기알루미늄 화합물의 다른 부류는 알루미늄산을 포함한다. 알루미늄산은 아래의 일반식으로 나타내 질 수 있는 올리고머 선형 알루미늄산:



[0053]

[0054] 및 아래의 일반식으로 나타내 질 수 있는 올리고머 시클릭 알루미늄산을 포함한다:



[0055]

[0056] 상기 식에서, x는 1 내지 약 100의 정수일 수 있고, 다른 실시예에서 약 10 내지 약 50일 수 있으며; y는 2 내지 약 100의 정수일 수 있고, 다른 실시예에서 약 3 내지 약 20일 수 있으며; 동일 또는 상이할 수 있는 각각의 R<sup>1</sup>은 탄소 원자를 거쳐 알루미늄 원자에 부착되는 1가 유기기일 수 있다. 1가 유기기는 상기에서 정의된다. 본원에서 사용된 바와 같은 알루미늄산의 몰 수는 올리고머 알루미늄산 분자의 몰 수보다는 알루미늄 원자의 몰 수를 지칭한다는 것을 유의해야 한다. 이러한 관례는 알루미늄산을 사용하는 촉매 분야에서 통상 사용된다.

[0057] 알루미늄산은 트리히드로카르빌알루미늄 화합물을 물과 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이 반응은 공지된 방법, 예컨대 (1) 트리히드로카르빌알루미늄 화합물을 유기 용매에 녹이고 그 다음 물과 접촉시킬 수 있는 방법, (2) 트리히드로카르빌알루미늄 화합물을, 예컨대 금속 염에 함유된 결정수 또는 무기 또는 유기 화합물과 흡착된 물과 반응시킬 수 있는 방법 및 (3) 트리히드로카르빌알루미늄 화합물을 증합될 단량체 또는 단량체 용액의 존재 하에서 물과 반응시킬 수 있는 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0058] 알루미늄산 화합물은 메틸알루미늄산(MAO), 개질된 메틸알루미늄산(MMAO), 에틸알루미늄산, n-프로필알루미늄산, 이소프로필알루미늄산, 부틸알루미늄산, 이소부틸알루미늄산, n-펜틸알루미늄산, 네오펜틸알루미늄산, n-헥실알루미늄산, n-옥틸알루미늄산, 2-에틸헥실알루미늄산, 시클로헥실알루미늄산, 1-메틸시클로펜틸알루미늄산, 페닐알루미늄산 및 2,6-디메틸페닐알루미늄산을 포함한다. 개질된 메틸알루미늄산은 당업자에 공지된 기술을 사용하여 메틸알루미늄산의 메틸기의 약 20-80 %를 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 히드로카르빌기, 바람직하게는 이소부틸기로 치환함으로써 형성할 수 있다.

[0059] 알루미늄산은 단독으로 또는 다른 유기알루미늄 화합물과 조합으로 사용될 수 있다. 일 실시예에서, 메틸알루미늄산 및 1 이상의 다른 유기알루미늄 화합물(예컨대, AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>), 예컨대 디이소부틸 알루미늄 히드리드가 조합에 이용된다.

[0060] 용어 "유기마그네슘 화합물"은 1 이상의 마그네슘-탄소 결합을 함유하는 임의의 마그네슘 화합물을 지칭할 수 있다. 유기마그네슘 화합물은 탄화수소 용매에 가용성일 수 있다. 사용될 수 있는 유기마그네슘 화합물의 한 부류는 화학식 MgR<sub>2</sub>로 나타내질 수 있다(상기 식에서, 동일 또는 상이할 수 있는 각각의 R은 탄소 원자를 거쳐 마그네슘 원자에 결합된다는 조건 하에서, 1가 유기기이다). 1 이상의 실시예에서, 각각의 R은 히드로카르빌기일 수 있고, 결과로 얻은 유기마그네슘 화합물은 디히드로카르빌마그네슘 화합물이다. 히드로카르빌기의 예는 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐, 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아랄킬, 알카릴 및 알킬닐기를 포함하나 여기에 제한되지 않는다. 이들 히드로카르빌기는 질소, 산소, 규소, 황, 주석 및 인 원자와 같은, 그러나 여기에 제한되지 않는 헤테로원자를 함유할 수 있다.

[0061] 적합한 디히드로카르빌마그네슘 화합물의 예는 디에틸마그네슘, 디-n-프로필마그네슘, 디이소프로필마그네슘, 디부틸마그네슘, 디헥실마그네슘, 디페닐마그네슘 및 디벤질마그네슘을 포함한다.

[0062] 사용될 수 있는 유기마그네슘 화합물의 또 다른 부류는 화학식 RMgX에 의해 나타내질 수 있는 것들을 포함한다. 상기 식에서, R은 탄소 원자를 거쳐 마그네슘 원자에 부착되는 조건 하에, 1가 유기기이고, X는 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실레이트기, 알콕시드기 또는 아릴옥시드기이다. 1가 기는 상기에서 정의된다. 1 이상의 실시예에서, X는 카르복실레이트기, 알콕시드기 또는 아릴옥시드기이다.

- [0063] 화학식 RMgX로 나타내지는 유기마그네슘 화합물의 예시적인 유형은 히드로카르빌마그네슘 히드ريد, 히드로카르빌마그네슘 할라이드, 히드로카르빌마그네슘 카르복실레이트, 히드로카르빌마그네슘 알콕시드 및 히드로카르빌마그네슘 아틸옥시드를 포함한다.
- [0064] 화학식 RMgX로 나타내지는 유기마그네슘 화합물의 특정한 예는 메틸마그네슘 히드ريد, 에틸마그네슘 히드ريد, 부틸마그네슘 히드ريد, 헥실마그네슘 히드ريد, 페닐마그네슘 히드ريد, 벤질마그네슘 히드ريد, 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 페녹사이드, 에틸마그네슘 페녹사이드, 부틸마그네슘 페녹사이드, 헥실마그네슘 페녹사이드, 페닐마그네슘 페녹사이드 및 벤질마그네슘 페녹사이드를 포함한다.
- [0065] 1 이상의 불안정한 할로겐 원자를 함유하는 다양한 할로겐-함유 화합물 또는 그의 혼합물이 이용될 수 있다. 할로겐 원자의 예는 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함하나 여기에 제한되지 않는다. 상이한 할로겐 원자를 갖는 두 개 이상의 할로겐-함유 화합물의 조합도 사용될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 할로겐-함유 화합물은 탄화수소 용매에 가용성일 수 있다. 다른 실시예에서, 중합 매질에 현탁되어 촉매적으로 활성인 중을 형성할 수 있는 탄화수소-불용성 할로겐-함유 화합물이 유용할 수 있다.
- [0066] 적절한 유형의 할로겐-함유 화합물은 원소 할로겐, 혼합 할로겐, 수소 할라이드, 유기 할라이드, 무기 할라이드, 금속성 할라이드 및 유기금속성 할라이드를 포함한다.
- [0067] 원소 할로겐은 불소, 염소, 브롬 및 요오드를 포함한다. 혼합 할로겐은 요오드 모노클로라이드, 요오드 모노브로마이드, 요오드 트리클로라이드 및 요오드 펜타플루오라이드를 포함한다.
- [0068] 수소 할라이드는 수소 플루오라이드, 수소 클로라이드, 수소 브로마이드 및 수소 요오다이드를 포함한다.
- [0069] 유기 할라이드는 t-부틸 클로라이드, t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-디-페닐메탄, 브로모-디-페닐메탄, 트리페닐메틸 클로라이드, 트리페닐메틸 브로마이드, 벤질리텐 클로라이드, 벤질리텐 브로마이드, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 디메틸디클로로실란, 디페닐디클로로실란, 트리메틸클로로실란, 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트 및 메틸 브로모포르메이트를 포함한다.
- [0070] 무기 할라이드는 인 트리클로라이드, 인 트리브로마이드, 인 펜타클로라이드, 인 옥시클로라이드, 인 옥시브로마이드, 붕소 트리플루오라이드, 붕소 트리클로라이드, 붕소 트리브로마이드, 규소 테트라플루오라이드, 규소 테트라클로라이드, 규소 테트라브로마이드, 규소 테트라요오다이드, 비소 트리클로라이드, 비소 트리브로마이드, 비소 트리요오다이드, 셀레늄 테트라클로라이드, 셀레늄 테트라브로마이드, 텔루륨 테트라클로라이드, 텔루륨 테트라브로마이드 및 텔루륨 테트라요오다이드를 포함한다.
- [0071] 금속성 할라이드는 주석 테트라클로라이드, 주석 테트라브로마이드, 알루미늄 트리클로라이드, 알루미늄 트리브로마이드, 안티몬 트리클로라이드, 안티몬 펜타클로라이드, 안티몬 트리브로마이드, 알루미늄 트리요오다이드, 알루미늄 트리플루오라이드, 갈륨 트리클로라이드, 갈륨 트리브로마이드, 갈륨 트리요오다이드, 갈륨 트리플루오라이드, 인듐 트리클로라이드, 인듐 트리브로마이드, 인듐 트리요오다이드, 인듐 트리플루오라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라요오다이드, 아연 디클로라이드, 아연 디브로마이드, 아연 디요오다이드 및 아연 디플루오라이드를 포함한다.
- [0072] 유기금속성 할라이드는 디메틸알루미늄 클로라이드, 디에틸알루미늄 클로라이드, 디메틸알루미늄 브로마이드, 디에틸알루미늄 브로마이드, 디메틸알루미늄 플루오라이드, 디에틸알루미늄 플루오라이드, 메틸알루미늄 디클로라이드, 에틸알루미늄 디클로라이드, 메틸알루미늄 디브로마이드, 에틸알루미늄 디브로마이드, 메틸알루미늄 디플루오라이드, 에틸알루미늄 디플루오라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 부틸마그네슘 클로라이드, 부틸마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 트리메틸틴 클로라이드, 트리메틸틴 브로마이드, 트리에틸틴 클로라이드, 트리에틸틴 브로마이드, 디-t-부틸틴 디클로라이드, 디-

t-부틸틴 디브로마이드, 디부틸틴 디클로라이드, 디부틸틴 디브로마이드, 트리부틸틴 클로라이드 및 트리부틸틴 브로마이드를 포함한다.

- [0073] 비-배위 음이온을 함유하는 화합물들이 해당 분야에 공지되어 있다. 통상적으로, 비-배위 음이온은 입체적 장애 때문에 예컨대, 촉매 시스템의 활성 중심과 배위 결합을 형성하지 않는 입체적으로 부피가 큰 음이온이다. 예시적인 비-배위 음이온은 테트라아릴보레이트 음이온 및 불소화된 테트라아릴보레이트 음이온을 포함한다. 비-배위 음이온을 포함하는 화합물도 상대 양이온, 예컨대 카르보늄, 암모늄, 또는 포스포늄 양이온을 함유한다. 예시적인 상대 양이온은 트리아릴카르보늄 양이온 및 N,N-디알킬아닐리늄 양이온을 포함한다. 비-배위 음이온 및 상대 양이온을 함유하는 화합물의 예는 트리페닐카르보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트리페닐카르보늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트 및 N,N-디메틸아닐리늄 테트라키스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]보레이트를 포함한다.
- [0074] 비-배위 음이온 전구체는 반응 조건 하에서 비-배위 음이온을 형성할 수 있는 화합물을 포함한다. 예시적인 비-배위 음이온 전구체는 트리아릴보론 화합물, BR<sub>3</sub>(상기 식에서, R은 강한 전자-끌개(electron-withdrawing) 아릴기, 예컨대 펜타플루오로페닐 또는 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기이다)를 포함한다.
- [0075] 본 발명에 사용된 란타나이드계 촉매 조성물은 앞선 촉매 성분요소들을 합치거나 혼합함으로써 형성될 수 있다. 1 이상의 활성 촉매 종이 란타나이드계 촉매 성분요소들의 조합으로 얻어진다고 여겨짐에도 불구하고, 다양한 촉매 성분요소 또는 성분 사이의 상호작용 또는 반응도는 아주 확실하게는 알려져 있지 않다. 따라서, 용어 "촉매 조성물"은 성분요소들의 단순한 혼합물, 물리적 또는 화학적 인력에 의해 야기되는 다양한 성분요소들의 복합체, 성분요소들의 화학적 반응 생성물 또는 앞선 것들의 조합을 포함하는 것으로 사용되었다.
- [0076] 앞선 란타나이드계 촉매 조성물은 넓은 범위의 촉매 농도 및 촉매 성분요소 비에 걸쳐 공액 디엔을 시스-1,4-폴리디엔으로 중합하는데 높은 촉매 활성을 가질 수 있다. 몇몇 요소들이 촉매 성분요소들 중 임의의 하나의 최적의 농도에 영향을 줄 수 있다. 예컨대, 촉매 성분요소들이 상호작용하여 활성 종을 형성할 수 있기 때문에, 임의의 하나의 촉매 성분요소의 최적의 농도는 다른 촉매 성분요소의 농도에 의존적일 수 있다.
- [0077] 1 이상의 실시예에서, 알킬화제 대 란타나이드 화합물의 몰 비(알킬화제/Ln)는 약 1:1 내지 약 1,000:1, 다른 실시예에서 약 2:1 내지 약 500:1 및 다른 실시예에서 약 5:1 내지 약 200:1으로 변할 수 있다.
- [0078] 알루미늄산 및 1 이상의 다른 유기알루미늄 시약 모두가 알킬화제로 이용되는 실시예들에서, 알루미늄산 대 란타나이드 화합물의 몰 비(알루미늄산/Ln)는 5:1 내지 약 1,000:1, 다른 실시예에서 약 10:1 내지 약 700:1, 다른 실시예에서 약 20:1 내지 약 500:1로 변할 수 있고; 1 이상의 다른 유기알루미늄 화합물 대 란타나이드 화합물의 몰 비(Al/Ln)는 약 1:1 내지 약 200:1, 다른 실시예에서 약 2:1 내지 약 150:1 및 다른 실시예에서 약 5:1 내지 약 100:1로 변할 수 있다.
- [0079] 할로젠-함유 화합물 대 란타나이드 화합물의 몰 비는 할로젠-함유 화합물 내의 할로젠 원자의 몰 대 란타나이드 화합물 내의 란타나이드 원자의 몰의 비(할로젠/Ln)에 관해 가장 잘 기술된다. 1 이상의 실시예에서, 할로젠/Ln 몰 비는 약 0.5:1 내지 약 20:1, 다른 실시예에서 약 1:1 내지 약 10:1 및 다른 실시예에서 약 2:1 내지 약 6:1로 변할 수 있다.
- [0080] 또 다른 실시예에서, 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체 대 란타나이드 화합물의 몰비(An/Ln)는 약 0.5:1 내지 약 20:1, 다른 실시예에서 약 0.75:1 내지 약 10:1 및 다른 실시예에서 약 1:1 내지 약 6:1일 수 있다.
- [0081] 란타나이드계 촉매 조성물은 다양한 방법으로 형성될 수 있다.
- [0082] 일 실시예에서, 란타나이드계 촉매 조성물은 촉매 성분요소를 단량체 및 용매를 함유하는 용액 또는 벌크 단량체에 단계적으로 또는 동시에 첨가함으로써 현장에서 형성될 수 있다. 일 실시예에서, 알킬화제가 먼저 첨가될 수 있고, 그 다음 란타나이드 화합물, 그 다음, 만약 사용된다면, 할로젠-함유 화합물, 또는 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체를 함유하는 화합물이 첨가될 수 있다.
- [0083] 다른 실시예에서, 란타나이드계 촉매 조성물은 사전 형성될 수 있다. 즉, 촉매 성분요소는 약 -20 °C 내지 약 80 °C일 수 있는 적당한 온도에서 임의의 단량체 부재하에 또는 적은 양의 공액 디엔 단량체 1 이상의 존재하에 중합 시스템 밖에서 사전-혼합된다. 촉매의 사전 형성에 사용될 수 있는 공액 디엔 단량체의 양은 란타나이드 화합물 몰 당 약 1 내지 약 500 몰, 다른 실시예에서 약 5 내지 약 250 몰, 다른 실시예에서 약 10 내지 약 100

물 범위일 수 있다. 결과로 얻은 촉매 조성물은 필요시 중합될 단량체에 첨가되기 전에 숙성될 수 있다.

[0084] 또 다른 실시예에서, 란타나이드계 촉매 조성물은 두-단계 공정을 사용하여 형성될 수 있다. 제1 단계는 약 -20 °C 내지 약 80 °C일 수 있는 적절한 온도에서 임의의 단량체 부재하에 또는 적은 양의 공액 디엔 단량체 1 이상의 존재하에 알킬화제를 란타나이드 화합물과 합치는 것을 포함할 수 있다. 제1 단계에서 사용된 단량체의 양은 촉매의 사전 형성을 위해 상기에 제시된 것과 비슷할 수 있다. 제2 단계에서, 제1 단계에서 형성된 혼합물 및 할로젠-함유 화합물, 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체가 중합될 단량체에 단계적으로 또는 동시에 충전될 수 있다.

[0085] 1 이상의 실시예에서, 반응성 중합체는 음이온성 중합으로 제조되며, 여기서 단량체는 음이온성 개시제를 사용해 중합된다. 음이온성 중합의 핵심 기계론적 특징은 문헌(예컨대, [Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications; Marcel Dekker: New York, 1996]) 및 리뷰 논문(예컨대, [Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001, 101(12), 3747-3792])에서 기술되었다. 음이온성 개시제는 바람직하게 켄칭 전, 추가적인 사슬 성장을 위해 추가의 단량체와 반응할 수 있거나 특정 관능화제와 반응하여 관능화된 중합체를 제공할 수 있는 활성 중합체를 생산할 수 있다.

[0086] 본 발명의 실시는 임의의 특정한 음이온성 개시제의 선택에 의해 제한되지 않는다. 1 이상의 실시예에서, 사용된 음이온성 개시제는 중합체 사슬의 머리(즉, 중합체 사슬이 시작되는 위치)에 관능기를 부과하는 관능성 개시제이다. 특정한 실시예에서, 관능기는 1 이상의 헤테로원자(즉, 질소, 산소, 붕소, 규소, 황, 주석 및 인 원자) 또는 헤테로시클릭기를 포함한다. 특정 실시예에서, 관능기는 관능기를 포함하지 않는 중합체로 제조된 유사한 카본-블랙 충전된 가황물과 비교해 관능기를 함유한 중합체로 제조된 카본-블랙 충전된 가황물의 50 °C 히스테리시스 손실을 감소시킨다.

[0087] 예시적인 음이온성 개시제는 유기리튬 화합물을 포함한다. 1 이상의 실시예에서, 유기리튬 화합물은 헤테로원자를 포함할 수 있다. 이들 또는 다른 실시예에서, 유기리튬 화합물은 1 이상의 헤테로시클릭기를 포함할 수 있다.

[0088] 유기리튬 화합물의 유형은 알킬리튬, 아릴리튬 화합물 및 시클로알킬리튬 화합물을 포함한다. 유기리튬 화합물의 특정한 예는 에틸리튬, n-프로필리튬, 이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, n-아밀리튬, 이소아밀리튬 및 페닐리튬을 포함한다. 다른 예는 알킬마그네슘 할라이드 화합물, 예컨대 부틸마그네슘 브로마이드 및 페닐마그네슘 브로마이드를 포함한다. 또 다른 음이온성 개시제는 유기소듐 화합물, 예컨대 페닐소듐 및 2,4,6-트리메틸페닐소듐을 포함한다. 또한 고려되는 것은 중합체 사슬의 말단 둘 다가 활성인 이-활성 중합체가 생기게 하는 음이온성 개시제이다. 이러한 개시제의 예는 디리티오 개시제, 예컨대 1,3-디이소프로페닐벤젠을 sec-부틸리튬과 반응시켜 제조한 것들을 포함한다. 이들 및 관련된 이관능성 개시제들이 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제3,652,516호에 개시된다. 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제5,552,483호에 기술된 것들을 포함한 라디칼 음이온성 개시제 또한 사용될 수 있다.

[0089] 특정 실시예에서, 유기리튬 화합물은 시클릭 아민-함유 화합물, 예컨대 리티오헥사메틸렌아민을 포함한다. 이들 및 관련된 유용한 개시제들이 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제5,332,810호, 제5,329,005호, 제5,578,542호, 제5,393,721호, 제5,698,646호, 제5,491,230호, 제5,521,309호, 제5,496,940호, 제5,574,109호 및 제5,786,441호에 개시된다. 다른 실시예에서, 유기리튬 화합물은 알킬티오아세탈, 예컨대 2-리티오-2-메틸-1,3-디티안을 포함한다. 이들 및 관련된 유용한 개시제들이 여기서 참조로 도입된 미국 특허 공개공보 제2006/0030657호, 제2006/0264590호 및 제2006/0264589호에 개시된다. 또 다른 실시예에서, 유기리튬 화합물은 알콕시실릴-함유 개시제, 예컨대 리튬화된 t-부틸디메틸프로폭시실란을 포함한다. 이들 및 관련된 유용한 개시제들이 여기서 참조로 도입된 미국 특허 공개공보 제2006/0241241호에 개시된다.

[0090] 1 이상의 실시예에서, 사용된 음이온성 개시제는 트리알킬티리튬 화합물, 예컨대 트리-n-부틸티리튬이다. 이들 및 관련된 유용한 개시제들이 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제3,426,006호 및 제5,268,439호에 개시된다.

[0091] 공액 디엔 단량체 및 비닐-치환된 방향족 단량체를 함유하는 탄성 공중합체가 음이온성 중합으로 제조되는 경우, 공액 디엔 단량체 및 비닐-치환된 방향족 단량체는 95:5 내지 50:50, 또는 다른 실시예에서 90:10 내지 65:35의 중량비에서 사용될 수 있다. 공중합 중 공단량체의 무작위화를 촉진하고 중합체의 미세 구조(예컨대, 공액 디엔 단량체의 1,2-결합)를 조절하기 위해, 일반적으로 극성 배위제인 무작위화제를 음이온성 개시제와 함께 사용할 수 있다.

[0092] 무작위화제로서 유용한 화합물은 산소 또는 질소 헤테로원자 및 비-결합 전자쌍을 갖는 것들을 포함한다. 예

는 선형 및 시클릭 올리고머 옥소라닐 알칸; 모노 및 올리고 알킬렌 글리콜의 디알킬 에테르(글라이머 에테르로도 알려져 있다); "완광형" 에스테르; 3차 아민; 선형 THF 올리고머; 등을 포함한다. 선형 및 시클릭 올리고머 옥소라닐 알칸은 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제4,429,091호에 기술된다. 무작위화제로서 유용한 화합물의 특정한 예는 2,2-비스(2'-테트라히드로푸릴)프로판, 1,2-디메톡시에탄, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA), 테트라히드로푸란(THF), 1,2-디피페리딜에탄, 디피페리딜메탄, 헥사메틸포스포르아미드, N,N'-디메틸 피페라진, 디아자비시클로옥탄, 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 트리-n-부틸아민 및 그들의 혼합물을 포함한다.

[0093] 사용될 무작위화제의 양은 다양한 요소, 예컨대 중합체의 바람직한 미세구조, 단량체 대 공단량체의 비, 중합 온도와 사용된 특정한 무작위화제의 특성에 의존할 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 사용된 무작위화제의 양은 음이온성 개시제 몰 당 0.05 내지 100 몰 범위일 수 있다.

[0094] 음이온성 개시제 및 무작위화제가 다양한 방법으로 중합 시스템에 주입될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 음이온성 개시제 및 무작위화제는 중합될 단량체에 단계적으로 또는 동시에 별도로 첨가될 수 있다. 다른 실시예에서, 음이온성 개시제 및 무작위화제는 임의의 단량체 부재하에 또는 적은 양의 단량체 존재하에 중합 시스템 밖에서 사전-혼합될 수 있고, 결과로 얻은 혼합물은 필요할 경우 숙성될 수 있으며, 그 후 중합될 단량체에 첨가될 수 있다.

[0095] 반응성 중합체가 배위 촉매 또는 음이온성 개시제를 사용하여 제조되었는지에 관계없이, 1 이상의 실시예에서 용매가 중합 시스템으로 촉매 또는 개시제의 이송을 용이하게 하기 위해 촉매 또는 개시제를 용해 또는 현탁시키는 담체로서 사용될 수 있다. 다른 실시예에서, 단량체가 담체로서 사용될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 촉매 또는 개시제는 임의의 용매 없이 그들의 원 상태에서 사용될 수 있다.

[0096] 1 이상의 실시예에서, 적절한 용매는 촉매 또는 개시제 존재 하의 단량체의 중합 도중 증식하는 중합체 사슬 내로 혼입 또는 중합되지 않을 유기 화합물을 포함한다. 1 이상의 실시예에서, 이들 유기 종은 대기 온도 및 압력에서 액체이다. 1 이상의 실시예에서, 이들 유기 용매는 촉매 또는 개시제에 불활성이다. 예시적인 유기 용매는 낮은 또는 상대적으로 낮은 비점을 갖는 탄화수소, 예컨대 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소 및 지환족 탄화수소를 포함한다. 방향족 탄화수소의 비제한적인 예는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠 및 메시틸렌을 포함한다. 지방족 탄화수소의 비제한적인 예는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 이소펜탄, 이소헥산, 이소펜탄, 이소옥탄, 2,2-디메틸부탄, 석유 에테르, 케로센, 석유 주정(petroleum spirits)을 포함한다. 그리고, 지환족 탄화수소의 비제한적인 예는 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 및 메틸시클로헥산을 포함한다. 상기 탄화수소의 혼합물도 사용될 수 있다. 해당 분야에 공지되어 있듯이, 지방족 및 지환족 탄화수소는 환경적인 이유로 바람직하게 사용될 수 있다. 저-비점 탄화수소 용매는 중합의 완료시 일반적으로 중합체에서 분리된다.

[0097] 유기 용매의 다른 예는 높은 분자량의 고-비점 탄화수소, 예컨대 파라핀 오일, 방향족 오일 또는 통상적으로 오일-확장 중합체에 사용되는 다른 탄화수소 오일을 포함한다. 이들 탄화수소는 비휘발성이기 때문에, 이들은 일반적으로 분리를 필요로 하지 않으며, 중합체 내에 혼입되어 잔류한다.

[0098] 본 발명에 따른 반응성 중합체의 생산은 촉매 유효량의 촉매 또는 개시제 존재 하에, 공액 디엔 단량체를 임의로, 공액 디엔 단량체와 공중합될 수 있는 단량체와 함께 중합함으로써 수행될 수 있다. 촉매 또는 개시제, 공액 디엔 단량체, 임의로 공단량체 및 만약 사용된다면, 임의의 용매의 주입은 반응성 중합체가 형성되는 중합 혼합물을 형성한다. 사용될 촉매 또는 개시제의 양은 다양한 요소, 예컨대 사용된 촉매 또는 개시제의 유형, 성분요소들의 순도, 중합 온도, 중합 속도 및 바람직한 전환률, 바람직한 분자량 및 많은 다른 요소들의 상호작용에 의존할 수 있다. 따라서, 촉매 유효량의 촉매 또는 개시제가 사용될 수 있다고 언급하는 것 외에는, 특정한 촉매 또는 개시제 양을 명확하게 제시할 수 없다.

[0099] 배위 촉매(예컨대, 란타나이드계 촉매)가 사용되는 1 이상의 실시예에서, 사용된 배위 금속 화합물(예컨대, 란타나이드 화합물)의 양은 단량체 100 그램 당 약 0.001 내지 약 2 mmol, 다른 실시예에서 약 0.005 내지 약 1 mmol 및 또 다른 실시예에서 약 0.01 내지 약 0.2 mmol로 변할 수 있다.

[0100] 음이온성 개시제(예컨대, 알킬리튬 화합물)가 사용되는 다른 실시예에서, 개시제 부하량은 단량체 100 그램 당 약 0.05 내지 약 100 mmol, 다른 실시예에서 약 0.1 내지 약 50 mmol 및 또 다른 실시예에서 약 0.2 내지 약 5 mmol로 변할 수 있다.

[0101] 1 이상의 실시예에서, 중합은 상당량의 용매를 포함하는 중합 시스템 내에서 수행될 수 있다. 일 실시예에서, 중합될 단량체 및 형성된 중합체 둘 다 용매에 가용성인 용액 중합 시스템이 사용될 수 있다. 또 다른 실시

예에서, 형성된 중합체가 불용성인 용매를 선택함으로써 침전 중합 시스템이 사용될 수 있다. 둘 다의 경우에 통상적으로, 촉매 또는 개시제를 제조하는데 사용될 수 있는 용매의 양에 추가로 많은 양의 용매가 중합 시스템에 첨가된다. 추가의 용매는 촉매 또는 개시제를 제조하는데 사용된 용매와 동일 또는 상이할 수 있다. 예시적인 용매들은 위에서 제시되었다. 1 이상의 실시예에서, 중합 혼합물의 용매 함량은 중합 혼합물의 전체 중량을 기준으로 20 중량% 초과, 다른 실시예에서 50 중량% 초과 및 또 다른 실시예에서 80 중량% 초과일 수 있다.

[0102] 다른 실시예에서, 사용된 중합 시스템은 일반적으로 실질적으로 용매를 포함하지 않거나 최소량의 용매를 포함하는 벌크 중합 시스템을 고려할 수 있다. 당업자는 벌크 중합 공정(즉, 단량체가 용매로 작용하는 공정)의 장점을 이해할 것이며, 따라서 중합 시스템은 벌크 중합을 수행함으로써 얻어지는 장점에 악영향을 주게 되는 것보다 적은 용매를 포함한다. 1 이상의 실시예에서, 중합 혼합물의 용매 함량은 중합 혼합물의 전체 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만, 다른 실시예에서 약 10 중량% 미만 및 또 다른 실시예에서 약 5 중량% 미만일 수 있다. 또 다른 실시예에서, 중합 혼합물에는 실질적으로 용매가 없으며, 이는 그렇지 않으면 중합 공정에 뚜렷한 영향을 주었을 용매의 양의 부재를 말한다. 실질적으로 용매가 없는 중합 시스템은 실질적으로 용매를 포함하지 않는다고 지칭될 수 있다. 특정 실시예에서, 중합 혼합물에는 용매가 없다.

[0103] 중합은 해당 분야에 공지된 임의의 종래의 중합 용기에서 수행될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 용액 중합이 종래의 교반-탱크 반응기 내에서 수행될 수 있다. 다른 실시예에서, 특히 단량체 전환율이 약 60 % 미만인 경우, 벌크 중합이 종래의 교반-탱크 반응기 내에서 수행될 수 있다. 또 다른 실시예에서, 특히 벌크 중합 공정 중 단량체 전환율이 60 % 초과(이는 일반적으로 매우 점성인 시멘트를 생성시킨다)인 경우, 벌크 중합은 중합하의 점성 시멘트가 피스톤에 의해 또는 실질적으로 피스톤에 의해 움직여지는 신장형 반응기 내에서 수행될 수 있다. 예컨대, 시멘트가 자가-세척식 단일- 또는 이-스크류 교반기를 따라 밀려나는 압출기가 이러한 목적에 적합하다. 유용한 벌크 중합 공정의 예가 여기서 참조로 도입된 미국 특허 공개공보 제2005/0197474 A1호에 개시된다.

[0104] 1 이상의 실시예에서, 중합에 사용된 모든 성분요소가 단일 용기(예컨대, 종래의 교반-탱크 반응기) 내에서 합쳐질 수 있고, 중합 공정의 모든 단계들이 이 용기 내에서 수행될 수 있다. 다른 실시예에서, 2 이상의 성분요소들이 하나의 용기 내에서 사전에-합쳐진 후, 단량체(또는 적어도 그의 대부분)의 중합이 수행될 수 있는 또 다른 용기로 전달될 수 있다.

[0105] 중합은 배치 공정, 연속 공정 또는 반-연속 공정으로 수행될 수 있다. 반-연속 공정에서, 단량체는 이미 중합된 단량체를 대체할 필요가 있을 때 간헐적으로 충전된다. 1 이상의 실시예에서, 중합이 진행되는 조건은 중합 혼합물의 온도를 약 -10 °C 내지 약 200 °C, 다른 실시예에서 약 0 °C 내지 약 150 °C 및 다른 실시예에서 약 20 °C 내지 약 100 °C 범위 내로 유지하도록 조절될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 중합열은 열적으로 조절되는 반응기 재킷에 의한 외적 냉각, 반응기에 연결된 환류 응축기의 사용을 통한 단량체의 증발 및 응축에 의한 내적 냉각 또는 두 방법의 조합에 의해 제거될 수 있다. 또한, 중합 조건은 중합을 약 0.1 기압 내지 약 50 기압, 다른 실시예에서 약 0.5 기압 내지 약 20 기압 및 다른 실시예에서 약 1 기압 내지 약 10 기압의 압력 하에서 수행하도록 조절될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 중합이 수행될 수 있는 압력은 단량체의 대부분이 액상임을 보장하는 것들을 포함한다. 이들 또는 다른 실시예에서, 중합 혼합물은 혐기성 조건하에 유지될 수 있다.

[0106] 중합이 배위 촉매 시스템(예컨대, 란타나이드계 시스템) 또는 음이온성 개시제(예컨대, 알킬리튬 개시제)로 촉매되는지 또는 개시되는지에 관계없이, 결과로 얻은 중합체 사슬의 일부 또는 전부가 중합 혼합물이 켈칭되기 전 의사-활성 또는 활성인 반응성 말단을 가질 수 있다. 상기와 같이, 반응성 중합체는 배위 촉매가 사용되는 의사-활성 중합체 또는 음이온성 개시제가 사용되는 활성 중합체로 지칭될 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 반응성 중합체를 포함하는 중합 혼합물은 활성 중합 혼합물로 지칭될 수 있다. 반응성 말단을 갖는 중합체 사슬의 백분율은 다양한 요소, 예컨대 촉매 또는 개시제의 유형, 단량체의 유형, 성분요소의 순도, 중합 온도, 단량체 전환률 및 많은 다른 요소들에 의존한다. 1 이상의 실시예에서, 약 20 % 이상의 중합체 사슬이 반응성 말단을 가지고, 다른 실시예에서 약 50 % 이상의 중합체 사슬이 반응성 말단을 가지며, 또 다른 실시예에서 약 80 % 이상의 중합체 사슬이 반응성 말단을 가진다. 어떤 경우든, 반응성 중합체는 헤테로시클릭 니트릴 화합물들 또는 그들의 혼합물과 반응하여 본 발명의 관능화된 중합체를 형성할 수 있다.

[0107] 1 이상의 실시예에서, 헤테로시클릭 니트릴 화합물은 1 이상의 -C≡N기(즉, 시아노 또는 니트릴기) 및 1 이상의 헤테로시클릭기를 포함한다. 특정 실시예에서, 1 이상의 시아노기가 헤테로시클릭기에 직접적으로 부착된다. 이들 또는 다른 실시예에서, 1 이상의 시아노기가 헤테로시클릭기에 간접적으로 부착된다.

[0108] 1 이상의 실시예에서, 헤테로시클릭 니트릴 화합물은  $\Theta$ 가 헤테로시클릭기를 나타내는 화학식  $\Theta-C\equiv N$ 로 나타내

질 수 있다. 다른 실시예에서, 헤테로시클릭 니트릴 화합물은  $\Theta$ 가 헤테로시클릭기를 나타내고 R이 2가 유기기를 나타내는 화학식  $\Theta-R-C\equiv N$ 로 나타낼 수 있다.

[0109] 1 이상의 실시예에서, 2가 유기기는 히드로카르빌렌기 또는 치환된 히드로카르빌렌기, 예컨대 알킬렌, 시클로알킬렌, 치환된 알킬렌, 치환된 시클로알킬렌, 알케닐렌, 시클로알케닐렌, 치환된 알케닐렌, 치환된 시클로알케닐렌, 아릴렌 및 치환된 아릴렌기를 포함하나 여기에 제한되지 않는다. 1 이상의 실시예에서, 각각의 기는 1 개의 탄소 원자, 또는 기를 형성하기에 적절한 최소의 수의 탄소 원자 내지, 약 20 개 이하의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 치환된 히드로카르빌렌기는 1 이상의 수소 원자가 치환기, 예컨대 알킬기로 대체된 히드로카르빌렌기를 포함한다. 2가 유기기는 또한 1 이상의 헤테로원자, 예컨대, 질소, 산소, 붕소, 규소, 황, 주석 및 인 원자를 포함하나 여기에 제한되지 않는다.

[0110] 1 이상의 실시예에서,  $\Theta$ 는 1 이상의 추가적인 시아노기(즉,  $-C\equiv N$ )를 함유할 수 있고, 따라서 결과로 헤테로시클릭 니트릴 화합물은 2 이상의 시아노기를 함유할 수 있다. 이들 또는 다른 실시예에서, 헤테로시클릭기는 불포화를 함유할 수 있고 방향족 또는 비-방향족일 수 있다. 헤테로시클릭기는 하나의 헤테로원자 또는 동일 또는 구별되는 다수의 헤테로원자를 함유할 수 있다. 특정 실시예에서, 헤테로원자는 질소, 산소, 황, 붕소, 규소, 주석 및 인 원자로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 또한, 헤테로시클릭기는 모노시클릭, 비시클릭, 트리시클릭 또는 멀티시클릭일 수 있다.

[0111] 1 이상의 실시예에서, 헤테로시클릭기는 헤테로시클릭 고리의 수소 원자 1 이상이 치환기, 예컨대 1가 유기기로 대체된 헤테로시클릭기인 치환된 헤테로시클릭기일 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 1가 유기기는 히드로카르빌기 또는 치환된 히드로카르빌기, 예컨대 알킬, 시클로알킬, 치환된 시클로알킬, 알케닐 시클로알케닐, 치환된 시클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아랄킬, 알카릴 또는 알키닐기를 포함하나 여기에 제한되지 않는다. 1 이상의 실시예에서, 이들 기는 1 또는 기를 형성하기에 적절한 최소의 수의 탄소 원자 내지 20 개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 이들 히드로카르빌기는 헤테로원자, 예컨대 질소, 붕소, 산소, 규소, 황 및 인 원자를 포함할 수 있으나 여기에 제한되지 않는다.

[0112] 1 이상의 질소 헤테로원자를 함유하는 헤테로시클릭기의 대표적인 예는 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 피라지닐, 2-피리미디닐, 4-피리미디닐, 5-피리미디닐, 3-피리다지닐, 4-피리다지닐, N-메틸-2-피롤릴, N-메틸-3-피롤릴, N-메틸-2-이미다졸릴, N-메틸-4-이미다졸릴, N-메틸-5-이미다졸릴, N-메틸-3-피라졸릴, N-메틸-4-피라졸릴, N-메틸-5-피라졸릴, N-메틸-1,2,3-트리아졸-4-일, N-메틸-1,2,3-트리아졸-5-일, N-메틸-1,2,4-트리아졸-3-일, N-메틸-1,2,4-트리아졸-5-일, 1,2,4-트리아진-3-일, 1,2,4-트리아진-5-일, 1,2,4-트리아진-6-일, 1,3,5-트리아지닐, N-메틸-2-피롤린-2-일, N-메틸-2-피롤린-3-일, N-메틸-2-피롤린-4-일, N-메틸-2-피롤린-5-일, N-메틸-3-피롤린-2-일, N-메틸-3-피롤린-3-일, N-메틸-2-이미다졸린-2-일, N-메틸-2-이미다졸린-4-일, N-메틸-2-이미다졸린-5-일, N-메틸-2-피라졸린-3-일, N-메틸-2-피라졸린-4-일, N-메틸-2-피라졸린-5-일, 2-퀴놀릴, 3-퀴놀릴, 4-퀴놀릴, 1-이소퀴놀릴, 3-이소퀴놀릴, 4-이소퀴놀릴, N-메틸린돌-2-일, N-메틸린돌-3-일, N-메틸이소인돌-1-일, N-메틸이소인돌-3-일, 1-인돌리지닐, 2-인돌리지닐, 3-인돌리지닐, 1-프탈라지닐, 2-퀴나졸리닐, 4-퀴나졸리닐, 2-퀴녹살리닐, 3-신놀리닐, 4-신놀리닐, 1-메틸인다졸-3-일, 1,5-나프티리딘-2-일, 1,5-나프티리딘-3-일, 1,5-나프티리딘-4-일, 1,8-나프티리딘-2-일, 1,8-나프티리딘-3-일, 1,8-나프티리딘-4-일, 2-프테리디닐, 4-프테리디닐, 6-프테리디닐, 7-프테리디닐, 1-메틸벤조이미다졸-2-일, 6-페난트리디닐, N-메틸-2-푸리닐, N-메틸-6-푸리닐, N-메틸-8-푸리닐, N-메틸- $\beta$ -카르볼린-1-일, N-메틸- $\beta$ -카르볼린-3-일, N-메틸- $\beta$ -카르볼린-4-일, 9-아크리디닐, 1,7-페난트롤린-2-일, 1,7-페난트롤린-3-일, 1,7-페난트롤린-4-일, 1,10-페난트롤린-2-일, 1,10-페난트롤린-3-일, 1,10-페난트롤린-4-일, 4,7-페난트롤린-1-일, 4,7-페난트롤린-2-일, 4,7-페난트롤린-3-일, 1-페나지닐, 2-페나지닐, 피롤리디노 및 피페리디노기를 포함한다.

[0113] 1 이상의 산소 헤테로원자를 함유하는 헤테로시클릭 기의 대표적인 예는 2-푸릴, 3-푸릴, 2-벤조[b]푸릴, 3-벤조[b]푸릴, 1-이소벤조[b]푸릴, 3-이소벤조[b]푸릴, 2-나프토[2,3-b]푸릴 및 3-나프토[2,3-b]푸릴기를 포함한다.

[0114] 1 이상의 황 헤테로원자를 함유하는 헤테로시클릭기의 대표적인 예는 2-티에닐, 3-티에닐, 2-벤조[b]티에닐, 3-벤조[b]티에닐, 1-이소벤조[b]티에닐, 3-이소벤조[b]티에닐, 2-나프토[2,3-b]티에닐 및 3-나프토[2,3-b]티에닐기를 포함한다.

[0115] 2 이상의 구별된 헤테로원자를 함유하는 헤테로시클릭기의 대표적인 예는 2-옥사졸릴, 4-옥사졸릴, 5-옥사졸릴, 3-이속사졸릴, 4-이속사졸릴, 5-이속사졸릴, 2-티아졸릴, 4-티아졸릴, 5-티아졸릴, 3-이소티아졸릴, 4-이소티아졸릴, 5-이소티아졸릴, 1,2,3-옥사디아졸-4-일, 1,2,3-옥사디아졸-5-일, 1,3,4-옥사디아졸-2-일, 1,2,3-티아디

아졸-4-일, 1,2,3-티아디아졸-5-일, 1,3,4-티아디아졸-2-일, 2-옥사졸린-2-일, 2-옥사졸린-4-일, 2-옥사졸린-5-일, 3-이속사졸리닐, 4-이속사졸리닐, 5-이속사졸리닐, 2-티아졸린-2-일, 2-티아졸린-4-일, 2-티아졸린-5-일, 3-이소티아졸리닐, 4-이소티아졸리닐, 5-이소티아졸리닐, 2-벤조티아졸릴 및 모르폴리노기를 포함한다.

[0116]  $\Theta$ 가 1 이상의 질소 헤테로원자를 포함하는 화학식  $\Theta-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2-피리딘카르보니트릴, 3-피리딘카르보니트릴, 4-피리딘카르보니트릴, 피라진카르보니트릴, 2-피리미딘카르보니트릴, 4-피리미딘카르보니트릴, 5-피리미딘카르보니트릴, 3-피리다진카르보니트릴, 4-피리다진카르보니트릴, N-메틸-2-피롤카르보니트릴, N-메틸-3-피롤카르보니트릴, N-메틸-2-이미다졸카르보니트릴, N-메틸-4-이미다졸카르보니트릴, N-메틸-5-이미다졸카르보니트릴, N-메틸-3-피라졸카르보니트릴, N-메틸-4-피라졸카르보니트릴, N-메틸-5-피라졸카르보니트릴, N-메틸-1,2,3-트리아졸-4-카르보니트릴, N-메틸-1,2,3-트리아졸-5-카르보니트릴, N-메틸-1,2,4-트리아졸-3-카르보니트릴, N-메틸-1,2,4-트리아졸-5-카르보니트릴, 1,2,4-트리아진-3-카르보니트릴, 1,2,4-트리아진-5-카르보니트릴, 1,2,4-트리아진-6-카르보니트릴, 1,3,5-트리아진카르보니트릴, N-메틸-2-피롤린-2-카르보니트릴, N-메틸-2-피롤린-3-카르보니트릴, N-메틸-2-피롤린-4-카르보니트릴, N-메틸-2-피롤린-5-카르보니트릴, N-메틸-3-피롤린-2-카르보니트릴, N-메틸-3-피롤린-3-카르보니트릴, N-메틸-2-이미다졸린-2-카르보니트릴, N-메틸-2-이미다졸린-4-카르보니트릴, N-메틸-2-이미다졸린-5-카르보니트릴, N-메틸-2-피라졸린-3-카르보니트릴, N-메틸-2-피라졸린-4-카르보니트릴, N-메틸-2-피라졸린-5-카르보니트릴, 2-퀴놀린카르보니트릴, 3-퀴놀린카르보니트릴, 4-퀴놀린카르보니트릴, 1-이소퀴놀린카르보니트릴, 3-이소퀴놀린카르보니트릴, 4-이소퀴놀린카르보니트릴, N-메틸인돌-2-카르보니트릴, N-메틸인돌-3-카르보니트릴, N-메틸이소인돌-1-카르보니트릴, N-메틸이소인돌-3-카르보니트릴, 1-인돌리진카르보니트릴, 2-인돌리진카르보니트릴, 3-인돌리진카르보니트릴, 1-프탈라진카르보니트릴, 2-퀴나졸린카르보니트릴, 4-퀴나졸린카르보니트릴, 2-퀴놀살린카르보니트릴, 3-신놀린카르보니트릴, 4-신놀린카르보니트릴, 1-메틸인다졸-3-카르보니트릴, 1,5-나프티리딘-2-카르보니트릴, 1,5-나프티리딘-3-카르보니트릴, 1,5-나프티리딘-4-카르보니트릴, 1,8-나프티리딘-2-카르보니트릴, 1,8-나프티리딘-3-카르보니트릴, 1,8-나프티리딘-4-카르보니트릴, 2-프테리딘카르보니트릴, 4-프테리딘카르보니트릴, 6-프테리딘카르보니트릴, 7-프테리딘카르보니트릴, 1-메틸벤즈이미다졸-2-카르보니트릴, 페난트리딘-6-카르보니트릴, N-메틸-2-푸린카르보니트릴, N-메틸-6-푸린카르보니트릴, N-메틸-8-푸린카르보니트릴, N-메틸- $\beta$ -카르볼린-1-카르보니트릴, N-메틸- $\beta$ -카르볼린-3-카르보니트릴, N-메틸- $\beta$ -카르볼린-4-카르보니트릴, 9-아크리딘카르보니트릴, 1,7-페난트롤린-2-카르보니트릴, 1,7-페난트롤린-3-카르보니트릴, 1,7-페난트롤린-4-카르보니트릴, 1,10-페난트롤린-2-카르보니트릴, 1,10-페난트롤린-3-카르보니트릴, 1,10-페난트롤린-4-카르보니트릴, 4,7-페난트롤린-1-카르보니트릴, 4,7-페난트롤린-2-카르보니트릴, 4,7-페난트롤린-3-카르보니트릴, 1-페나진카르보니트릴, 2-페나진카르보니트릴, 1-피롤리딘카르보니트릴 및 1-피페리딘카르보니트릴을 포함한다.

[0117]  $\Theta$ 가 1 이상의 산소 헤테로원자를 함유하는 화학식  $\Theta-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2-푸로니트릴, 3-푸로니트릴 2-벤조[b]푸란카르보니트릴, 3-벤조[b]푸란카르보니트릴, 이소벤조[b]푸란-1-카르보니트릴, 이소벤조[b]푸란-3-카르보니트릴, 나프토[2,3-b]푸란-2-카르보니트릴 및 나프토[2,3-b]푸란-3-카르보니트릴을 포함한다.

[0118]  $\Theta$ 가 1 이상의 황 헤테로원자를 함유하는 화학식  $\Theta-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2-티오펜카르보니트릴, 3-티오펜카르보니트릴, 벤조[b]티오펜-2-카르보니트릴, 벤조[b]티오펜-3-카르보니트릴, 이소벤조[b]티오펜-1-카르보니트릴, 이소벤조[b]티오펜-3-카르보니트릴, 나프토[2,3-b]티오펜-2-카르보니트릴 및 나프토[2,3-b]티오펜-3-카르보니트릴을 포함한다.

[0119]  $\Theta$ 가 2 이상의 구별되는 헤테로원자를 함유하는 화학식  $\Theta-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2-옥사졸카르보니트릴, 4-옥사졸카르보니트릴, 5-옥사졸카르보니트릴, 3-이속사졸카르보니트릴, 4-이속사졸카르보니트릴, 5-이속사졸카르보니트릴, 2-티아졸카르보니트릴, 4-티아졸카르보니트릴, 5-티아졸카르보니트릴, 3-이소티아졸카르보니트릴, 4-이소티아졸카르보니트릴, 5-이소티아졸카르보니트릴, 1,2,3-옥사디아졸-4-카르보니트릴, 1,2,3-옥사디아졸-5-카르보니트릴, 1,3,4-옥사디아졸-2-카르보니트릴, 1,2,3-티아디아졸-4-카르보니트릴, 1,2,3-티아디아졸-5-카르보니트릴, 1,3,4-티아디아졸-2-카르보니트릴, 2-옥사졸린-2-카르보니트릴, 2-옥사졸린-4-카르보니트릴, 2-옥사졸린-5-카르보니트릴, 3-이속사졸린카르보니트릴, 4-이속사졸린카르보니트릴, 5-이속사졸린카르보니트릴, 2-티아졸린-2-카르보니트릴, 2-티아졸린-4-카르보니트릴, 2-티아졸린-5-카르보니트릴, 3-이소티아졸린카르보니트릴, 4-이소티아졸린카르보니트릴, 5-이소티아졸린카르보니트릴, 벤조티아졸-2-카르보니트릴 및 4-모르폴린카르보니트릴을 포함한다.

[0120]  $\Theta$ 가 1 이상의 시아노기를 함유하는 화학식  $\Theta-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2,3-피리딘디카르보니트릴, 2,4-피리딘디카르보니트릴, 2,5-피리딘디카르보니트릴, 2,6-피리딘디카르보니트릴,

3,4-피리딘디카르보니트릴, 2,4-피리미딘디카르보니트릴, 2,5-피리미딘디카르보니트릴, 4,5-피리미딘디카르보니트릴, 4,6-피리미딘디카르보니트릴, 2,3-피라진디카르보니트릴, 2,5-피라진디카르보니트릴, 2,6-피라진디카르보니트릴, 2,3-푸란디카르보니트릴, 2,4-푸란디카르보니트릴, 2,5-푸란디카르보니트릴, 2,3-티오펜디카르보니트릴, 2,4-티오펜디카르보니트릴, 2,5-티오펜디카르보니트릴, N-메틸-2,3-피롤디카르보니트릴, N-메틸-2,4-피롤디카르보니트릴, N-메틸-2,5-피롤디카르보니트릴, 1,3,5-트리아진-2,4-디카르보니트릴, 1,2,4-트리아진-3,5-디카르보니트릴, 1,2,4-트리아진-3,6-디카르보니트릴, 2,3,4-피리딘트리카르보니트릴, 2,3,5-피리딘트리카르보니트릴, 2,3,6-피리딘트리카르보니트릴, 2,4,5-피리딘트리카르보니트릴, 2,4,6-피리딘트리카르보니트릴, 3,4,5-피리딘트리카르보니트릴, 2,4,5-피리미딘트리카르보니트릴, 2,4,6-피리미딘트리카르보니트릴, 4,5,6-피리미딘트리카르보니트릴, 피라진트리카르보니트릴, 2,3,4-푸란트리카르보니트릴, 2,3,5-푸란트리카르보니트릴, 2,3,4-티오펜트리카르보니트릴, 2,3,5-티오펜트리카르보니트릴, N-메틸-2,3,4-피롤트리카르보니트릴, N-메틸-2,3,5-피롤트리카르보니트릴, 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리카르보니트릴 및 1,2,4-트리아진-3,5,6-트리카르보니트릴을 포함한다.

[0121]

θ가 1 이상의 질소 헤테로원자를 함유하는 화학식  $\Theta-R-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2-피리딜아세토니트릴, 3-피리딜아세토니트릴, 4-피리딜아세토니트릴, 피라지닐아세토니트릴, 2-피리미디닐아세토니트릴, 4-피리미디닐아세토니트릴, 5-피리미디닐아세토니트릴, 3-피리다지닐아세토니트릴, 4-피리다지닐아세토니트릴, N-메틸-2-피롤릴아세토니트릴, N-메틸-3-피롤릴아세토니트릴, N-메틸-2-이미다졸릴아세토니트릴, N-메틸-4-이미다졸릴아세토니트릴, N-메틸-5-이미다졸릴아세토니트릴, N-메틸-3-피라졸릴아세토니트릴, N-메틸-4-피라졸릴아세토니트릴, N-메틸-5-피라졸릴아세토니트릴, 1,3,5-트리아지닐아세토니트릴, 2-퀴놀릴아세토니트릴, 3-퀴놀릴아세토니트릴, 4-퀴놀릴아세토니트릴, 1-이소퀴놀릴아세토니트릴, 3-이소퀴놀릴아세토니트릴, 4-이소퀴놀릴아세토니트릴, 1-인돌리지닐아세토니트릴, 2-인돌리지닐아세토니트릴, 3-인돌리지닐아세토니트릴, 1-프탈라지닐아세토니트릴, 2-퀴나졸리닐아세토니트릴, 4-퀴나졸리닐아세토니트릴, 2-퀴녹살리닐아세토니트릴, 3-신놀리닐아세토니트릴, 4-신놀리닐아세토니트릴, 2-프테리디닐아세토니트릴, 4-프테리디닐아세토니트릴, 6-프테리디닐아세토니트릴, 7-프테리디닐아세토니트릴, 6-페난트리디닐아세토니트릴, N-메틸-2-푸리닐아세토니트릴, N-메틸-6-푸리닐아세토니트릴, N-메틸-8-푸리닐아세토니트릴, 9-아크리디닐아세토니트릴, 1,7-페난트롤린-2-일아세토니트릴, 1,7-페난트롤린-3-일아세토니트릴, 1,7-페난트롤린-4-일아세토니트릴, 1,10-페난트롤린-2-일아세토니트릴, 1,10-페난트롤린-3-일아세토니트릴, 1,10-페난트롤린-4-일아세토니트릴, 4,7-페난트롤린-1-일아세토니트릴, 4,7-페난트롤린-2-일아세토니트릴, 4,7-페난트롤린-3-일아세토니트릴, 1-페나지닐아세토니트릴, 2-페나지닐아세토니트릴, 피롤리디노아세토니트릴 및 피페리디노아세토니트릴을 포함한다.

[0122]

θ가 1 이상의 산소 헤테로원자를 함유하는 화학식  $\Theta-R-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2-푸릴아세토니트릴, 3-푸릴아세토니트릴, 2-벤조[b]푸릴아세토니트릴, 3-벤조[b]푸릴아세토니트릴, 1-이소벤조[b]푸릴아세토니트릴, 3-이소벤조[b]푸릴아세토니트릴, 2-나프토[2,3-b]푸릴아세토니트릴 및 3-나프토[2,3-b]푸릴아세토니트릴을 포함한다.

[0123]

θ가 1 이상의 황 헤테로원자를 함유하는 화학식  $\Theta-R-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2-티에닐아세토니트릴, 3-티에닐아세토니트릴, 2-벤조[b]티에닐아세토니트릴, 3-벤조[b]티에닐아세토니트릴, 1-이소벤조[b]티에닐아세토니트릴, 3-이소벤조[b]티에닐아세토니트릴, 2-나프토[2,3-b]티에닐아세토니트릴 및 3-나프토[2,3-b]티에닐아세토니트릴을 포함한다.

[0124]

θ가 2 이상의 구별되는 헤테로원자를 함유하는 화학식  $\Theta-R-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2-옥사졸릴아세토니트릴, 4-옥사졸릴아세토니트릴, 5-옥사졸릴아세토니트릴, 3-이속사졸릴아세토니트릴, 4-이속사졸릴아세토니트릴, 5-이속사졸릴아세토니트릴, 2-티아졸릴아세토니트릴, 4-티아졸릴아세토니트릴, 5-티아졸릴아세토니트릴, 3-이소티아졸릴아세토니트릴, 4-이소티아졸릴아세토니트릴, 5-이소티아졸릴아세토니트릴, 3-이속사졸리닐아세토니트릴, 4-이속사졸리닐아세토니트릴, 5-이속사졸리닐아세토니트릴, 3-이소티아졸리닐아세토니트릴, 4-이소티아졸리닐아세토니트릴, 5-이소티아졸리닐아세토니트릴, 2-벤조티아졸릴아세토니트릴 및 모르폴리노아세토니트릴을 포함한다.

[0125]

θ가 1 이상의 시아노기를 함유하는 화학식  $\Theta-R-C\equiv N$ 로 정의되는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 대표적인 예는 2,3-피리딘디아세토니트릴, 2,4-피리딘디아세토니트릴, 2,5-피리딘디아세토니트릴, 2,6-피리딘디아세토니트릴, 3,4-피리딘디아세토니트릴, 2,4-피리미딘디아세토니트릴, 2,5-피리미딘디아세토니트릴, 4,5-피리미딘디아세토니트릴, 4,6-피리미딘디아세토니트릴, 2,3-피라진디아세토니트릴, 2,5-피라진디아세토니트릴, 2,6-피라진디아세토니트릴, 2,3-푸란디아세토니트릴, 2,4-푸란디아세토니트릴, 2,5-푸란디아세토니트릴,

2,3-티오펜디아세토니트릴, 2,4-티오펜디아세토니트릴, 2,5-티오펜디아세토니트릴, N-메틸-2,3-피롤디아세토니트릴, N-메틸-2,4-피롤디아세토니트릴, N-메틸-2,5-피롤디아세토니트릴, 1,3,5-트리아진-2,4-디아세토니트릴, 1,2,4-트리아진-3,5-디아세토니트릴, 1,2,4-트리아진-3,6-디아세토니트릴, 2,3,4-피리딘트리아세토니트릴, 2,3,5-피리딘트리아세토니트릴, 2,3,6-피리딘트리아세토니트릴, 2,4,5-피리딘트리아세토니트릴, 2,4,6-피리딘트리아세토니트릴, 3,4,5-피리딘트리아세토니트릴, 2,4,5-피리미딘트리아세토니트릴, 2,4,6-피리미딘트리아세토니트릴, 4,5,6-피리미딘트리아세토니트릴, 피라진트리아세토니트릴, 2,3,4-푸란트리아세토니트릴, 2,3,5-푸란트리아세토니트릴, 2,3,4-티오펜트리아세토니트릴, 2,3,5-티오펜트리아세토니트릴, N-메틸-2,3,4-피롤트리아세토니트릴, N-메틸-2,3,5-피롤트리아세토니트릴, 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아세토니트릴 및 1,2,4-트리아진-3,5,6-트리아세토니트릴을 포함한다.

[0126] 중합 혼합물에 첨가될 수 있는 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 양은 중합을 개시하기 위해 사용된 촉매 또는 개시제의 유형 및 양 그리고 바람직한 관능화도를 포함한 다양한 요소에 의존적일 수 있다. 반응성 중합체가 란타나이드계 촉매를 사용함으로써 제조되는 1 이상의 실시예에서, 사용된 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 양은 란타나이드 화합물의 란타나이드 금속을 참조하여 기술될 수 있다. 예컨대, 헤테로시클릭 니트릴 화합물 대 란타나이드 금속의 몰 비는 약 1:1 내지 약 200:1, 다른 실시예에서 약 5:1 내지 약 150:1 및 다른 실시예에서 약 10:1 내지 약 100:1일 수 있다.

[0127] 다른 실시예, 예컨대 반응성 중합체가 음이온성 개시제를 사용함으로써 제조되는 경우, 사용된 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 양은 개시제와 결합된 금속 양이온의 양을 참조하여 기술될 수 있다. 예컨대, 유기리튬 개시제가 사용되는 경우, 헤테로시클릭 니트릴 화합물 대 리튬 금속의 몰 비는 약 0.3:1 내지 약 2:1, 다른 실시예에서 약 0.6:1 내지 약 1.5:1 및 다른 실시예에서 0.8:1 내지 약 1.2:1일 수 있다.

[0128] 1 이상의 실시예에서, 공-관능화제도 중합 혼합물에 첨가될 수 있다. 2 이상의 공-관능화제의 혼합물도 사용될 수 있다. 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 주입 전, 동시 또는 후에 공-관능화제를 중합 혼합물에 첨가할 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 헤테로시클릭 니트릴 화합물의 주입 후 적어도 5 분 후, 다른 실시예에서 적어도 10 분 후 및 다른 실시예에서 적어도 30 분 후 공-관능화제를 중합 혼합물에 첨가한다.

[0129] 1 이상의 실시예에서, 공-관능화제는 본 발명에 의해 제조된 반응성 중합체와 반응할 수 있는 화합물 또는 시약을 포함하고 그렇게 함으로써 공-관능화제와 반응하지 않은 증식하는 사슬과 구별되는 관능기를 갖는 중합체를 제공한다. 관능기는 다른 중합체 사슬(증식 및/또는 비-증식)과 또는 다른 구성성분, 예컨대 중합체와 합쳐질 수 있는 강화 충전제(예컨대 카본 블랙)와 반응성 또는 상호활성일 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 공-관능화제와 반응성 중합체 사이의 반응은 첨가 또는 치환 반응을 통해 진행된다.

[0130] 유용한 공-관능화제는 2 이상의 중합체 사슬을 함께 잇지 않고, 단순히 중합체 사슬 말단에 관능기를 제공하는 화합물과 관능성 결합을 통해 2 이상의 중합체 사슬을 함께 연결하거나 이어서 단일 거대분자를 형성할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다. 후자의 유형의 공-관능화제는 커플링제로도 지칭될 수 있다.

[0131] 1 이상의 실시예에서, 공-관능화제는 중합체 사슬에 헤테로원자를 첨가 또는 부과할 화합물을 포함한다. 특정 실시예에서, 공-관능화제는, 중합체 사슬에 관능기를 부과하여, 비-관능화된 중합체로 제조된 유사한 카본-블랙 충전된 가황물과 비교해 관능화된 중합체로 제조된 카본-블랙 충전된 가황물의 50 °C 히스테리시스 손실을 감소시키는 관능화된 중합체를 형성할 화합물들을 포함한다. 1 이상의 실시예에서, 이 히스테리시스 손실의 감소는 5 % 이상, 다른 실시예에서 10 % 이상 및 다른 실시예에서 15 % 이상이다.

[0132] 1 이상의 실시예에서, 적절한 공-관능화제는 의사-활성 중합체(예컨대, 본 발명에 따라 제조된 것들)와 반응할 수 있는 기를 함유하는 화합물을 포함한다. 예시적인 공-관능화제는 케톤, 퀴논, 알데히드, 아마이드, 에스테르, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 에폭시드, 이민, 아미노케톤, 아미노티오케톤 및 산 무수물을 포함한다. 이 화합물들의 예는 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제4,906,706호, 제4,990,573호, 제5,064,910호, 제5,567,784호, 제5,844,050호, 제6,838,526호, 제6,977,281호, 및 제6,992,147호; 미국 특허 공개공보 제2006/0004131 A1호, 제2006/0025539 A1호, 제2006/0030677 A1호 및 제2004/0147694 A1호; 일본 특허 출원 제05-051406A호, 제05-059103A호, 제10-306113A호 및 제11-035633A호에 개시된다. 공-관능화제의 다른 예는 모두 여기서 참조로 도입된 미국 일련 번호 제11/640,711호에 기술된 바와 같은 아진 화합물, 미국 일련 번호 제11/710,713호에 개시된 바와 같은 히드로벤즈아미드 화합물, 미국 일련 번호 제11/710,845호에 개시된 바와 같은 니트로 화합물 및 미국 일련 번호 제60/875,484호에 개시된 바와 같은 보호된 옥심 화합물을 포함한다.

[0133] 특정 실시예에서, 공-관능화제는 금속 할로겐화물, 준금속 할로겐화물, 알콕시실란, 히드로카르빌금속 카르복실

레이트, 히드로카르빌금속 에스테르-카르복실레이트 및 알콕시스타난을 포함한다.

[0134] 1 이상의 실시예에서, 유용한 금속 할로겐화물 또는 준금속 할로겐화물은 화학식 (1)  $R^1_n M^1 X_{4-n}$ , (2)  $M^1 X_4$  및 (3)  $M^2 X_3$ 로 나타내지는 화합물들로 구성된 군에서 선택될 수 있으며, 상기 식에서 화학식 (1)의 각각의  $R^1$ 은 개별적으로 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 함유하는 1가 유기기이고, 화학식 (1) 및 (2)의  $M^1$ 은 주석 원자, 규소 원자 또는 게르마늄 원자를 나타내며, 화학식 (3)의  $M^2$ 는 인 원자를 나타내고, 화학식 (1)-(3)의 X는 할로젠 원자를 나타내며, 화학식 (1)의 n은 0 내지 3의 정수를 나타낸다.

[0135] 화학식 (1)로 나타내지는 예시적인 화합물은 할로겐화된 유기 금속 화합물을 포함할 수 있으며, 화학식 (2) 및 (3)으로 나타내지는 화합물은 할로겐화된 금속 화합물을 포함할 수 있다.

[0136]  $M^1$ 이 주석 원자를 나타내는 경우, 화학식 (1)로 나타내지는 화합물은 트리페닐틴 클로라이드, 트리부틸틴 클로라이드, 트리아소프로필틴 클로라이드, 트리헥실틴 클로라이드, 트리옥틸틴 클로라이드, 디페닐틴 디클로라이드, 디부틸틴 디클로라이드, 디헥실틴 디클로라이드, 디옥틸틴 디클로라이드, 페닐틴 트리클로라이드, 부틸틴 트리클로라이드 및 옥틸틴 트리클로라이드를 포함한다. 추가로, 화학식 (2)로 나타내지는 화합물은 틴 테트라클로라이드, 틴 테트라브로마이드 및 틴 테트라요오다이드를 포함한다.

[0137]  $M^1$ 이 규소 원자를 나타내는 경우, 화학식 (1)로 나타내지는 화합물은 트리페닐클로로실란, 트리헥실클로로실란, 트리옥틸클로로실란, 트리부틸클로로실란, 트리메틸클로로실란, 디페닐디클로로실란, 디헥실디클로로실란, 디옥틸디클로로실란, 디부틸디클로로실란, 디메틸디클로로실란, 메틸트리클로로실란, 페닐트리클로로실란, 헥실트리클로로실란, 옥틸트리클로로실란, 부틸트리클로로실란 및 메틸트리클로로실란을 포함한다. 추가로, 화학식 (2)로 나타내지는 화합물은 규소 테트라클로라이드, 규소 테트라브로마이드 및 규소 테트라요오다이드를 포함한다.

[0138]  $M^1$ 이 게르마늄 원자를 나타내는 경우, 화학식 (1)로 나타내지는 화합물은 트리페닐게르마늄 클로라이드, 디부틸게르마늄 디클로라이드, 디페닐게르마늄 디클로라이드 및 부틸게르마늄 트리클로라이드를 포함한다. 추가로, 화학식 (2)로 나타내지는 화합물은 게르마늄 테트라클로라이드, 게르마늄 테트라브로마이드 및 게르마늄 테트라요오다이드를 포함한다.

[0139] 화학식 (3)으로 나타내지는 화합물은 인 트리클로라이드, 인 트리브로마이드 및 인 트리요오다이드를 포함한다.

[0140] 1 이상의 실시예에서, 알콕시실란은 에폭시기 및 이소시아네이트기로 구성된 군에서 선택된 1 이상의 기를 포함할 수 있다.

[0141] 에폭시기를 포함하는 예시적인 알콕시실란 화합물은 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리에톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리페녹시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸디메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸디에톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸디페녹시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸디메톡시실란의 축합 생성물 및 (3-글리시딜옥시프로필)메틸디에톡시실란의 축합 생성물,  $\beta$ -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란의 축합 생성물 및 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란의 축합 생성물을 포함한다.

[0142] 이소시아네이트기를 포함하는 예시적인 알콕시실란 화합물은 3-이소시아나토프로필트리메톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란, 3-이소시아나토프로필트리페녹시실란, (3-이소시아나토프로필)메틸디메톡시실란, (3-이소시아나토프로필)메틸디에톡시실란, (3-이소시아나토프로필)메틸디페녹시실란, (3-이소시아나토프로필)메틸디메톡시실란의 축합 생성물, (3-이소시아나토프로필)메틸에톡시실란의 축합 생성물,  $\beta$ -(이소시아나토시클로헥실)에틸트리메톡시실란, (3-이소시아나토프로필)트리메톡시실란의 축합 생성물 및 (3-이소시아나토프로필)트리에톡시실란의 축합 생성물을 포함한다.

[0143] 1 이상의 실시예에서, 히드로카르빌금속 카르복실레이트는 화학식 (4)  $R^2_m M^3 (OC(O)R^2)_{4-m}$ 로 나타내질 수 있고, 상기 식에서  $R^2$ 는 개별적으로 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 함유하는 1가 유기기이고,  $M^3$ 는 주석 원자, 규소 원자 또는 게르마늄 원자를 나타내며, m은 0-2의 정수를 나타낸다.

[0144] 예시적인 히드로카르빌금속 카르복실레이트는 트리페닐틴 라우레이트, 트리페닐틴 2-에틸헥사노에이트, 트리페

닐틴 나프테네이트, 트리페닐틴 아세테이트, 트리페닐틴 아크릴레이트, 트리-n-부틸틴 라우레이트, 트리-n-부틸틴 2-에틸헥사노에이트, 트리-n-부틸틴 나프테네이트, 트리-n-부틸틴 아세테이트, 트리-n-부틸틴 아크릴레이트, 트리-t-부틸틴 라우레이트, 트리-t-부틸틴 2-에틸헥사노에이트, 트리-t-부틸틴 나프테네이트, 트리-t-부틸틴 아세테이트, 트리-t-부틸틴 아크릴레이트, 트리아소부틸틴 라우레이트, 트리아소부틸틴 2-에틸헥사노에이트, 트리아소부틸틴 나프테네이트, 트리아소부틸틴 아세테이트, 트리아소부틸틴 아크릴레이트, 트리아소프로필틴 라우레이트, 트리아소프로필틴 2-에틸헥사노에이트, 트리아소프로필틴 나프테네이트, 트리아소프로필틴 아세테이트, 트리아소프로필틴 아크릴레이트, 트리헥실틴 라우레이트, 트리헥실틴 2-에틸헥사노에이트, 트리헥실틴 아세테이트, 트리헥실틴 아크릴레이트, 트리옥틸틴 라우레이트, 트리옥틸틴 2-에틸헥사노에이트, 트리옥틸틴 나프테네이트, 트리옥틸틴 아세테이트, 트리옥틸틴 아크릴레이트, 트리-2-에틸헥실틴 라우레이트, 트리-2-에틸헥실틴 2-에틸헥사노에이트, 트리-2-에틸헥실틴 나프테네이트, 트리-2-에틸헥실틴 아세테이트, 트리-2-에틸헥실틴 아크릴레이트, 트리스테아릴틴 라우레이트, 트리스테아릴틴 2-에틸헥사노에이트, 트리스테아릴틴 나프테네이트, 트리스테아릴틴 아세테이트, 트리스테아릴틴 아크릴레이트, 트리벤질틴 라우레이트, 트리벤질틴 2-에틸헥사노에이트, 트리벤질틴 나프테네이트, 트리벤질틴 아세테이트, 트리벤질틴 아크릴레이트, 디페닐틴 디라우레이트, 디페닐틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디페닐틴 디스테아레이트, 디페닐틴 디나프테네이트, 디페닐틴 디아세테이트, 디페닐틴 디아크릴레이트, 디-n-부틸틴 디라우레이트, 디-n-부틸틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디-n-부틸틴 디스테아레이트, 디-n-부틸틴 디나프테네이트, 디-n-부틸틴 디아세테이트, 디-n-부틸틴 디아크릴레이트, 디-t-부틸틴 디라우레이트, 디-t-부틸틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디-t-부틸틴 디스테아레이트, 디-t-부틸틴 디나프테네이트, 디-t-부틸틴 디아세테이트, 디-t-부틸틴 디아크릴레이트, 디이소부틸틴 디라우레이트, 디이소부틸틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디이소부틸틴 디스테아레이트, 디이소부틸틴 디나프테네이트, 디이소부틸틴 디아세테이트, 디이소부틸틴 디아크릴레이트, 디이소프로필틴 디라우레이트, 디이소프로필틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디이소프로필틴 디스테아레이트, 디이소프로필틴 디나프테네이트, 디이소프로필틴 디아세테이트, 디이소프로필틴 디아크릴레이트, 디헥실틴 디라우레이트, 디헥실틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디헥실틴 디스테아레이트, 디헥실틴 디나프테네이트, 디헥실틴 디아세테이트, 디헥실틴 디아크릴레이트, 디-2-에틸헥실틴 디라우레이트, 디-2-에틸헥실틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디-2-에틸헥실틴 디스테아레이트, 디-2-에틸헥실틴 디나프테네이트, 디-2-에틸헥실틴 디아세테이트, 디-2-에틸헥실틴 디아크릴레이트, 디옥틸틴 디라우레이트, 디옥틸틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디옥틸틴 디아세테이트, 디옥틸틴 디아크릴레이트, 디스테아릴틴 디라우레이트, 디스테아릴틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디스테아릴틴 디스테아레이트, 디스테아릴틴 디나프테네이트, 디스테아릴틴 디아세테이트, 디스테아릴틴 디아크릴레이트, 디벤질틴 디라우레이트, 디벤질틴 디-2-에틸헥사노에이트, 디벤질틴 디스테아레이트, 디벤질틴 디나프테네이트, 디벤질틴 디아세테이트, 디벤질틴 디아크릴레이트, 페닐틴 트리라우레이트, 페닐틴 트리-2-에틸헥사노에이트, 페닐틴 트리나프테네이트, 페닐틴 트리아세테이트, 페닐틴 트리아크릴레이트, n-부틸틴 트리라우레이트, n-부틸틴 트리-2-에틸헥사노에이트, n-부틸틴 트리나프테네이트, n-부틸틴 트리아세테이트, n-부틸틴 트리아크릴레이트, tert-부틸틴 트리라우레이트, tert-부틸틴 트리-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸틴 트리나프테네이트, tert-부틸틴 트리아세테이트, tert-부틸틴 트리아크릴레이트, 이소부틸틴 트리라우레이트, 이소부틸틴 트리-2-에틸헥사노에이트, 이소부틸틴 트리나프테네이트, 이소부틸틴 트리아세테이트, 이소부틸틴 트리아크릴레이트, 이소프로필틴 트리라우레이트, 이소프로필틴 트리-2-에틸헥사노에이트, 이소프로필틴 트리나프테네이트, 이소프로필틴 트리아세테이트, 이소프로필틴 트리아크릴레이트, 헥실틴 트리라우레이트, 헥실틴 트리-2-에틸헥사노에이트, 헥실틴 트리나프테네이트, 헥실틴 트리아세테이트, 헥실틴 트리아크릴레이트, 옥틸틴 트리라우레이트, 옥틸틴 트리-2-에틸헥사노에이트, 옥틸틴 트리나프테네이트, 옥틸틴 트리아세테이트, 옥틸틴 트리아크릴레이트, 2-에틸헥실틴 트리라우레이트, 2-에틸헥실틴 트리-2-에틸헥사노에이트, 2-에틸헥실틴 트리나프테네이트, 2-에틸헥실틴 트리아세테이트, 2-에틸헥실틴 트리아크릴레이트, 스테아릴틴 트리라우레이트, 스테아릴틴 트리-2-에틸헥사노에이트, 스테아릴틴 트리나프테네이트, 스테아릴틴 트리아세테이트, 스테아릴틴 트리아크릴레이트, 벤질틴 트리라우레이트, 벤질틴 트리-2-에틸헥사노에이트, 벤질틴 트리나프테네이트, 벤질틴 트리아세테이트 및 벤질틴 트리아크릴레이트를 포함한다.

[0145] 1 이상의 실시예에서, 히드로카르빌금속 에스테르-카르복실레이트는 화학식 (5)  $R^2_m M^3(OCO-R^3-CO(O)R^2)_{4-m}$ 로 나타낼 수 있으며, 상기 식에서  $R^2$ 는 개별적으로 1 내지 약 20 개의 탄소 원자를 함유하는 1가 유기기이며,  $R^3$ 는 2가 유기기이고,  $M^3$ 는 주석 원자, 규소 원자 또는 게르마늄 원자를 나타내며, m은 0 내지 2의 정수를 나타낸다.

[0146] 예시적인 히드로카르빌금속 에스테르-카르복실레이트는 디페닐틴 비스(메틸말레에이트), 디페닐틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디페닐틴 비스(옥틸말레에이트), 디페닐틴 비스(벤질말레에이트), 디-n-부틸틴 비스(메틸말레에이트), 디-n-부틸틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디-n-부틸틴 비스(옥틸말레에이트), 디-n-부틸틴 비스(벤질

말레에이트), 디-t-부틸틴 비스(메틸말레에이트), 디-t-부틸틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디-t-부틸틴 비스(옥틸말레에이트), 디-t-부틸틴 비스(벤질말레에이트), 디이소부틸틴 비스(메틸말레에이트), 디이소부틸틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디이소부틸틴 비스(옥틸말레에이트), 디이소부틸틴 비스(벤질말레에이트), 디이소프로필틴 비스(메틸말레에이트), 디이소프로필틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디이소프로필틴 비스(옥틸말레에이트), 디이소프로필틴 비스(벤질말레에이트), 디헥실틴 비스(메틸말레에이트), 디헥실틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디헥실틴 비스(옥틸말레에이트), 디헥실틴 비스(벤질말레에이트), 디-2-에틸헥실틴 비스(메틸말레에이트), 디-2-에틸헥실틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디-2-에틸헥실틴 비스(옥틸말레에이트), 디-2-에틸헥실틴 비스(벤질말레에이트), 디옥틸틴 비스(메틸말레에이트), 디옥틸틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디옥틸틴 비스(옥틸말레에이트), 디옥틸틴 비스(벤질말레에이트), 디스테아릴틴 비스(메틸말레에이트), 디스테아릴틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디스테아릴틴 비스(옥틸말레에이트), 디스테아릴틴 비스(벤질말레에이트), 디벤질틴 비스(메틸말레에이트), 디벤질틴 비스(2-에틸헥실말레에이트), 디벤질틴 비스(옥틸말레에이트), 디벤질틴 비스(벤질말레에이트), 디페닐틴 비스(메틸아디페이트), 디페닐틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디페닐틴 비스(옥틸아디페이트), 디페닐틴 비스(벤질아디페이트), 디-n-부틸틴 비스(메틸아디페이트), 디-n-부틸틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디-n-부틸틴 비스(옥틸아디페이트), 디-n-부틸틴 비스(벤질아디페이트), 디-t-부틸틴 비스(메틸아디페이트), 디-t-부틸틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디-t-부틸틴 비스(옥틸아디페이트), 디-t-부틸틴 비스(벤질아디페이트), 디이소부틸틴 비스(메틸아디페이트), 디이소부틸틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디이소부틸틴 비스(옥틸아디페이트), 디이소부틸틴 비스(벤질아디페이트), 디이소프로필틴 비스(메틸아디페이트), 디이소프로필틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디이소프로필틴 비스(옥틸아디페이트), 디이소프로필틴 비스(벤질아디페이트), 디헥실틴 비스(메틸아디페이트), 디헥실틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디헥실틴 비스(메틸아디페이트), 디헥실틴 비스(벤질아디페이트), 디-2-에틸헥실틴 비스(메틸아디페이트), 디-2-에틸헥실틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디-2-에틸헥실틴 비스(옥틸아디페이트), 디-2-에틸헥실틴 비스(벤질아디페이트), 디옥틸틴 비스(메틸아디페이트), 디옥틸틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디옥틸틴 비스(옥틸아디페이트), 디옥틸틴 비스(벤질아디페이트), 디스테아릴틴 비스(메틸아디페이트), 디스테아릴틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디스테아릴틴 비스(옥틸아디페이트), 디스테아릴틴 비스(벤질아디페이트), 디벤질틴 비스(메틸아디페이트), 디벤질틴 비스(2-에틸헥실아디페이트), 디벤질틴 비스(옥틸아디페이트) 및 디벤질틴 비스(벤질아디페이트)를 포함한다.

[0147] 중합 혼합물에 첨가될 수 있는 공-관능화제의 양은 중합을 개시하기 위해 사용된 촉매 또는 개시제의 유형 및 양 그리고 바람직한 관능화도를 포함한 다양한 요소에 의존할 수 있다. 반응성 중합체가 란타나이드계 촉매를 사용함으로써 제조되는 1 이상의 실시예에서, 사용된 공-관능화제의 양은 란타나이드 화합물의 란타나이드 금속을 참조하여 기술될 수 있다. 예컨대, 공-관능화제 대 란타나이드 금속의 몰 비는 약 1:1 내지 약 200:1, 다른 실시예에서 약 5:1 내지 약 150:1 및 다른 실시예에서 약 10:1 내지 약 100:1일 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 공-관능화제 대 헥테로시클릭 니트릴 화합물의 몰 비는 약 0.05:1 내지 약 1:1, 다른 실시예에서 약 0.1:1 내지 약 0.8:1 및 다른 실시예에서 약 0.2:1 내지 약 0.6:1일 수 있다.

[0148] 1 이상의 실시예에서, 바람직한 단량체 전환이 달성된 후 그러나 중합 혼합물이 켄칭제로 켄칭되기 전 헥테로시클릭 니트릴 화합물(및 임의로 공-관능화제)을 반응성 중합체와 반응시킬 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 헥테로시클릭 니트릴 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응은 최고 중합 온도에 이르면 후 30 분 내, 다른 실시예에서 5 분 내 및 다른 실시예에서 1 분 내 일어날 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 헥테로시클릭 니트릴 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응은 최고 중합 온도에 이르자마자 일어날 수 있다. 다른 실시예에서, 헥테로시클릭 니트릴 화합물 및 반응성 중합체 사이의 반응은 반응성 중합체가 저장된 후 일어날 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 반응성 중합체의 저장은 실온 이하에서 불활성 분위기 하에서 일어날 수 있다. 1 이상의 실시예에서, 헥테로시클릭 니트릴 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응은 약 10 °C 내지 약 150 °C 및 다른 실시예에서 약 20 °C 내지 약 100 °C의 온도에서 일어날 수 있다. 헥테로시클릭 니트릴 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응을 완료하는데 필요한 시간은 다양한 요소, 예컨대 반응성 중합체를 제조하기 위해 사용된 촉매 또는 개시제의 유형 및 양, 헥테로시클릭 니트릴 화합물의 유형 및 양 그리고 관능화 반응이 수행되는 온도에 의존한다. 1 이상의 실시예에서, 헥테로시클릭 니트릴 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응은 약 10 내지 60 분 동안 수행될 수 있다.

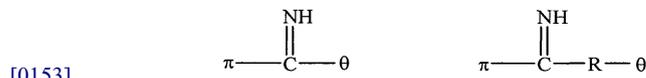
[0149] 1 이상의 실시예에서, 반응성 중합체와 헥테로시클릭 니트릴 화합물(및 임의로 공-관능화제) 사이의 반응이 달성 또는 완료된 후, 임의의 잔류 반응성 중합체 사슬 및 촉매 또는 촉매 성분을 불활성화시키기 위해 중합 혼합물에 켄칭제를 첨가할 수 있다. 켄칭제는 알콜, 카르복실산, 무기산, 물 또는 그들의 혼합물을 포함하는, 그러나 여기에 제한되지 않는 양성자성 화합물을 포함할 수 있다. 켄칭제 첨가와 동시에, 전 또는 후에 황산화제, 예컨대 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 첨가할 수 있다. 사용된 황산화제의 양은 중합체 생성물의 0.2 중량% 내

지 1 중량% 범위일 수 있다.

[0150] 중합 혼합물이 케칭되었을 시, 해당 분야에 공지된 임의의 종래의 탈용매화 및 건조 공정을 이용해 중합 혼합물로부터 중합체 생성물을 회수할 수 있다. 예컨대, 중합체 시멘트를 증기 탈용매화 시킨 후, 결과로 얻은 중합체 조각을 고온 공기 터널에서 건조함으로써 중합체를 회수할 수 있다. 대안으로써, 중합체 시멘트를 드럼 건조기 위에서 직접 건조함으로써 중합체를 회수할 수 있다. 건조된 중합체 내의 휘발성 물질 함량은 중합체의 1 중량% 미만 및 다른 실시예에서 0.5 중량% 미만일 수 있다.

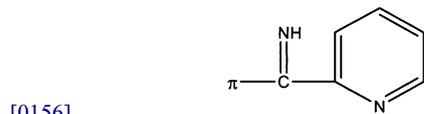
[0151] 반응성 중합체 및 헤테로시클릭 니트릴 화합물(및 임의로 공-관능화제)이 반응해서 신규의 관능화된 중합체를 생산한다고 여겨지나, 특히 구조가 헤테로시클릭 니트릴 화합물에 의해 중합체 사슬 말단에 부과된 잔기에 관련되기 때문에, 모든 실시예에서 생산된 관능화된 중합체의 정확한 화학적 구조가 확실하게 알려져 있지는 않다. 게다가, 관능화된 중합체의 구조는 다양한 요소, 예컨대 반응성 중합체를 제조하는데 사용된 조건(예컨대, 촉매 또는 개시제의 유형 및 양) 및 헤테로시클릭 니트릴 화합물(및 임의로 공-관능화제)을 반응성 중합체와 반응시키는데 사용된 조건(예컨대, 헤테로시클릭 니트릴 화합물 및 공-관능화제의 유형 및 양)에 의존할 수 있다고 추측된다.

[0152] 1 이상의 실시예에서, 헤테로시클릭 니트릴 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응으로 얻어진 생성물 중 하나는 아래 화학식 중 하나로 정의되는 관능화된 중합체일 수 있다.



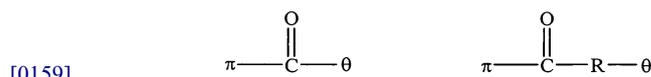
[0154] 상기 화학식에서  $\pi$ 는 중합체 사슬이고,  $\theta$ 는 상기 정의된 바와 같은 헤테로시클릭기이며 R은 상기 정의된 바와 같은 2가 유기기이다.

[0155] 예컨대, 반응성 중합체와 2-피리딘카르보니트릴 사이의 반응 생성물 중 1 이상이 아래 화학식으로 정의될 수 있는 관능화된 중합체라고 여겨진다.



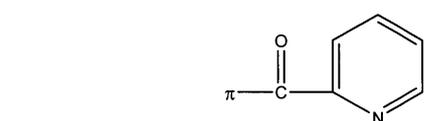
[0157] 상기 식에서  $\pi$ 는 고-시스-1,4-폴리부타디엔 사슬과 같은 중합체 사슬이다.

[0158] 상기 화학식으로 기술되는 관능화된 중합체가, 수분에 노출됨에 의해, 케톤형 구조를 갖고 하기 화학식들 중 하나로 정의될 수 있는 관능화된 중합체로 전환될 수 있다고 여겨진다.



[0160] 상기 화학식에서  $\pi$ 는 중합체 사슬이고,  $\theta$ 는 상기 정의된 바와 같은 헤테로시클릭기이며 R은 상기 정의된 바와 같은 2가 유기기이다.

[0161] 예컨대, 2-피리딘카르보니트릴과 반응성 중합체 사이의 반응 생성물 중 하나가 아래의 화학식으로 정의될 수 있는 케톤-구조로 전환된다고 여겨진다.



[0163] 상기 식에서  $\pi$ 는 고-시스-1,4-폴리부타디엔 사슬과 같은 중합체 사슬이다.

[0164] 1 이상의 실시예에서, 중합체 사슬( $\pi$ )은 불포화를 함유한다. 이들 또는 다른 실시예에서, 중합체 사슬은 가황 가능하다. 1 이상의 실시예에서, 중합체 사슬( $\pi$ )은 0 °C 미만, 다른 실시예에서 -20 °C 미만 및 다른 실시예에서 -30 °C 미만의 유리 전이 온도( $T_g$ )를 가질 수 있다. 일 실시예에서, 중합체는 단일 유리 전이 온도를 보일 수 있다.

- [0165] 1 이상의 실시예에서, 본 발명에 따라 제조된 중합체 사슬(예를 들어,  $\pi$ )은 60 % 초과, 다른 실시예에서 약 75 % 초과, 다른 실시예에서 약 90 % 초과 및 다른 실시예에서 약 95 % 초과와 시스-1,4-결합 함량(머(mer) 함량이라고 지칭될 수 있다)을 갖는 시스-1,4-폴리디엔일 수 있다. 또한, 이들 중합체는 약 7 % 미만, 다른 실시예에서 5 % 미만, 다른 실시예에서 2 % 미만 및 다른 실시예에서 1 % 미만의 1,2-결합 함량을 가질 수 있다. 시스-1,4- 및 1,2-결합 함량은 적외선 분광법으로 측정할 수 있다. 이들 중합체들의 수 평균 분자량( $M_n$ )은 폴리스티렌 표준으로 검량된 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 및 해당 중합체에 대한 마크-후윅 상수(Mark-Houwink constant)를 사용하여 측정했을 때 약 1,000 내지 약 1,000,000, 다른 실시예에서 약 5,000 내지 약 200,000, 다른 실시예에서 약 25,000 내지 약 150,000 및 다른 실시예에서 약 50,000 내지 약 120,000일 수 있다. 이들 중합체들의 다분산도( $M_w/M_n$ )는 약 1.5 내지 약 5.0 및 다른 실시예에서 약 2.0 내지 약 4.0일 수 있다.
- [0166] 1 이상의 실시예에서, 본 발명에 따라 제조된 중합체 사슬(예컨대,  $\pi$ )은 음이온성 중합 기술로 제조된 것들을 포함한 중간 또는 저 시스 폴리디엔(또는 폴리디엔 공중합체)일 수 있다. 이들 폴리디엔은 약 10 % 내지 60 %, 다른 실시예에서 약 15 % 내지 55 % 및 다른 실시예에서 약 20 % 내지 약 50 %의 시스 함량을 가질 수 있으며, 상기의 백분율은 시스 배위 내의 디엔 머 단위 수 대 디엔 머 단위의 전체 수에 기초한다. 이들 폴리디엔은 또한 약 10 % 내지 약 90%, 다른 실시예에서 약 10 % 내지 약 60 %, 다른 실시예에서 약 15 % 내지 약 50 % 및 다른 실시예에서 약 20 % 내지 약 45 %의 1,2-결합 함량(즉, 비닐 함량)을 가질 수 있고, 상기 백분율은 비닐 배위 내의 디엔 머 단위 수 대 디엔 머 단위의 전체 수에 기초한다. 디엔 단위의 나머지는 트랜스-1,4-결합 배위 내에 있을 수 있다. 폴리디엔 중합체가 관능성 음이온성 개시제를 사용함으로써 제조되는 특정 실시예에, 중합체 사슬(예컨대,  $\pi$ )의 머리는 관능성 개시제의 잔기인 관능기를 포함한다.
- [0167] 특정 실시예에서, 중합체 사슬(예컨대,  $\pi$ )은 부타디엔, 스티렌 및 임의로 이소프렌의 공중합체들이다. 이들은 랜덤 공중합체를 포함할 수 있다. 다른 실시예에서, 중합체들은 폴리부타디엔, 폴리스티렌 및 임의로 폴리이소프렌의 블록 공중합체이다. 특정 실시예에서, 중합체들은 수소화 또는 부분적으로 수소화된다.
- [0168] 1 이상의 실시예에서, 중합체 사슬( $\pi$ )은 폴리부타디엔, 관능화된 폴리이소프렌, 관능화된 폴리(스티렌-코-부타디엔), 관능화된 폴리(스티렌-코-부타디엔-코-이소프렌), 관능화된 폴리(이소프렌-코-스티렌) 및 관능화된 폴리(부타디엔-코-이소프렌)으로 구성된 군에서 선택된 음이온적으로-중합된 중합체이다. 이들 중합체들의 수 평균 분자량( $M_n$ )은 폴리스티렌 표준으로 검량된 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 및 해당 중합체에 대한 마크-후윅 상수를 사용하여 측정하였을 때 약 1,000 내지 약 1,000,000, 다른 실시예에서 약 5,000 내지 약 1,000,000, 다른 실시예에서 약 50,000 내지 약 500,000 및 다른 실시예에서 약 100,000 내지 약 300,000일 수 있다. 이들 중합체들의 다분산도( $M_w/M_n$ )는 약 1.0 내지 약 3.0 및 다른 실시예에서 약 1.1 내지 약 2.0일 수 있다.
- [0169] 바람직하게, 본 발명의 관능화된 중합체는 개선된 저온-유동 저항성을 보이며 감소된 히스테리시스를 보이는 가황물을 제공한다. 관능화된 중합체는 타이어 부품을 제조하는데 특히 유용하다. 이들 타이어 부품들은 관능화된 중합체를 단독으로 또는 다른 고무상 중합체(즉, 가황되어 탄성을 갖는 조성물을 형성할 수 있는 중합체)와 함께 사용함으로써 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 고무상 중합체는 천연 및 합성 탄성중합체를 포함한다. 합성 탄성중합체는 일반적으로 공액 디엔 단량체의 중합으로 유도된다. 이들 공액 디엔 단량체는 다른 단량체, 예컨대 비닐-치환된 방향족 단량체와 공중합될 수 있다. 다른 고무상 중합체는 에틸렌과 1 이상의  $\alpha$ -올레핀 및 임의로 1 이상의 디엔 단량체의 중합으로 유도될 수 있다.
- [0170] 유용한 고무상 중합체는 천연 고무, 합성 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리이소부틸렌-코-이소프렌, 네오프렌, 폴리(에틸렌-코-프로필렌), 폴리(스티렌-코-부타디엔), 폴리(스티렌-코-이소프렌) 및 폴리(스티렌-코-이소프렌-코-부타디엔), 폴리(이소프렌-코-부타디엔), 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-디엔), 폴리숄파이드 고무, 아크릴산 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무 및 그들의 혼합물을 포함한다. 이들 탄성중합체들은 선형, 분지 및 별모양을 포함한 무수한 거대분자 구조를 가질 수 있다. 고무 배합에 일반적으로 사용되는 다른 성분요소들 역시 첨가될 수 있다.
- [0171] 고무 조성물은 충전제, 예컨대 무기 및 유기 충전제를 포함할 수 있다. 유기 충전제는 카본 블랙 및 전분을 포함한다. 무기 충전제는 실리카, 알루미늄 수산화물, 마그네슘 수산화물, 점토(수화된 알루미늄 실리케이트) 및 그들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0172] 황 또는 과산화물계 경화 시스템을 포함한 다수의 고무 경화제(가황제라고도 한다)가 사용될 수 있다. 경화제는 여기서 참조로 도입된 문헌 [Kirk-Othmer, ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Vol. 20, pgs. 365-468, (3rd Ed. 1982)], 특히 문헌 [Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, pgs. 390-402] 및 문헌 [A.Y.

Coran, Vulcanization, ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, (2nd Ed. 1989)]에 기술된다. 가황제는 단독으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.

[0173] 사용될 수 있는 다른 성분요소는 촉진제, 오일, 왁스, 스코치 억제제(scorch inhibiting agent), 가공 조제, 산화아연, 점착성 부여 수지, 강화 수지, 스테아르산과 같은 지방산, 펩타이저(peptizer) 및 1 이상의 추가의 고무물을 포함한다.

[0174] 이들 고무 조성물은 타이어 부품, 예컨대 접지면, 보조접지면, 블랙 측면벽, 바디 플라이 스킨, 및 비드 충전제 등을 형성하는데 유용하다. 바람직하게, 관능성 중합체가 접지면 및 측면벽 제제에 사용된다. 1 이상의 실시예에서, 이들 접지면 제제는 제제 내 고무의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 내지 약 100 중량%, 다른 실시예에서 약 35 중량% 내지 약 90 중량% 및 다른 실시예에서 약 50 % 내지 80 중량%의 관능화된 중합체를 포함할 수 있다.

[0175] 1 이상의 실시예에서, 가황가능한 고무 조성물은 고무 성분 및 충전제(고무 성분은 임의로 본 발명의 관능화된 중합체를 포함한다)를 포함하는 초기 마스터배치를 형성함으로써 제조될 수 있다. 이 초기 마스터배치는 약 25 °C 내지 약 125 °C의 출발 온도와 약 135 °C 내지 약 180 °C의 방출 온도에서 혼합될 수 있다. 초기 가황(스코치로도 알려져 있다)을 방지하기 위해, 이 초기 마스터배치는 가황제를 배제할 수 있다. 일단 초기 배치가 가공되면, 최종 혼합 단계에서 낮은 온도에서 초기 마스터배치로 가황제가 주입 및 블렌딩될 수 있으며, 상기 최종 단계는 바람직하게는 가황 공정을 개시하지 않는다. 임의로, 리밀(remill)로 불리는 경우가 있는 추가의 혼합 단계가 마스터배치 혼합 단계 및 최종 혼합 단계 사이에 사용될 수 있다. 본 발명의 관능화된 중합체를 포함한 다양한 성분요소가 이 리밀 중에 첨가될 수 있다. 고무 배합 기술 및 거기에 사용된 첨가제는 문헌 [The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2nd Ed. 1973)]에 개시되어 있듯이 통상적으로 공지되어 있다.

[0176] 실리카-충전된 타이어 제제에 적용할 수 있는 혼합 조건 및 공정은 모두 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제 5,227,425호, 제5,719,207호, 제5,717,022호 및 유럽 특허 제890,606호에 기술된 바와 같이 공지되어 있다. 실리카가 충전제로 사용되는(단독 또는 다른 충전제와 조합으로) 1 이상의 실시예에서, 커플링 및/또는 차폐제가 혼합 중 고무 제제에 첨가될 수 있다. 유용한 커플링 및 차폐제는 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제 3,842,111호, 제3,873,489호, 제3,978,103호, 제3,997,581호, 제4,002,594호, 제5,580,919호, 제5,583,245호, 제5,663,396호, 제5,674,932호, 제5,684,171호, 제5,684,172호, 제5,696,197호, 제6,608,145호, 제6,667,362호, 제6,579,949호, 제6,590,017호, 제6,525,118호, 제6,342,552호 및 제6,683,135호에 개시된다. 일 실시예에서, 초기 마스터배치는 커플링 및 차폐제의 실질적 부재 하에 본 발명의 관능화된 중합체 및 실리카를 포함함으로써 제조된다.

[0177] 가황가능한 고무 조성물이 타이어 제조에 사용되는 경우, 이들 조성물은 표준 고무 성형, 몰딩 및 경화 기술을 포함한 보통의 타이어 제조 기술에 따라 타이어 부품으로 가공될 수 있다. 일반적으로, 가황은 금형 내에서 가황가능한 조성물의 가열에 의해 수행된다: 예컨대, 조성물은 약 140 내지 약 180 °C로 가열될 수 있다. 경화 또는 가교된 고무 조성물은 일반적으로 열경화성인 3-차원 중합체 네트워크를 함유하는 가황물로 지칭될 수 있다. 다른 성분요소, 예컨대 가공 조제 및 충전제는 가황된 네트워크에 전체에 골고루 분산될 수 있다. 공기식 타이어는 여기서 참조로 도입된 미국 특허 제5,866,171호, 제5,876,527호, 제5,931,211호 및 제5,971,046호에 논의된 바와 같이 제조될 수 있다.

[0178] 본 발명의 실시를 보이기 위하여 아래의 실시예가 제조되고 시험되었다. 그러나 실시예가 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 청구범위가 본 발명을 정의할 것이다.

[0179] <실시예>

[0180] 실시예 1. 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성

[0181] 터빈 교반기 블레이드가 장착된 2-궤론 질소-세척된 반응기에 1383 g의 헥산 및 20.6 wt%의 헥산 중 부타디엔 3083 g을 첨가하였다. 4.32 M의 톨루엔 중 메틸알루미늄옥산(MAO) 8.08 mL, 20.6 wt%의 헥산 중 1,3-부타디엔 1.83 g, 0.537 M의 시클로헥산 중 네오디움 베르사테이트(NdV) 0.65 mL, 1.0 M의 헥산 중 디이소부틸알루미늄 히드라이드(DIBAH) 7.33 mL 및 1.0 M의 헥산 중 디에틸알루미늄 클로라이드(DEAC) 1.40 mL을 혼합하여 사전형성된 촉매를 제조하였다. 촉매를 15 분 동안 숙성시킨 후 반응기 내로 충전하였다. 그 다음 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정했다. 촉매 첨가 55분 후에, 중합 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 결과로 얻은 중합체 시멘트를 5 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 12 리터의 이소프로판올로 응고시킨 후, 드럼-건조시켰다. 결과로

얻은 중합체의 무니 점도( $ML_{1+4}$ )는 대형 회전기, 1-분 워밍업 시간 및 4-분 실행 시간을 갖는 몬산토(Monsanto) 무니 점도계를 이용하여 100 °C에서 26.5로 측정되었다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 바와 같이, 중합체는 수 평균 분자량( $M_n$ )이 111,800, 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 209,500 및 분자량 분포( $M_w/M_n$ )가 1.87이었다. 중합체의 적외선 분광 분석은, 94.4 %의 시스-1,4-결합 함량, 5.1 %의 트랜스-1,4-결합 함량 및 0.5 %의 1,2-결합 함량을 나타내었다. 스콧 소성 시험계(Scott plasticity tester)를 사용하여 중합체의 저온-유동 저항성을 측정하였다. 대략 2.6 g의 중합체를 100 °C에서 20 분 동안 지름 15 mm 및 높이 12 mm의 원기둥형 단추로 성형하였다. 실온으로 냉각 후, 버튼을 금형에서 분리시켰고 실온에서 스콧 소성 시험계 내에 위치시켰다. 견본에 5-kg의 부하가 적용되었다. 8 분 후, 잔존 게이지(즉, 시료의 두께)를 측정하였고 중합체의 저온-유동 저항성의 지표로 취하였다. 통상적으로, 더 높은 잔존 게이지 값은 더 우수한 저온-유동 저항성을 나타낸다. 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 성질을 표 1에 요약하였다.

표 1

비개질된 및 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 물성

실시에 번호	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6 (비교예)	실시에 7 (비교예)
중합체 유형	비개질	비개질	2-PyCN- 개질	PICN- 개질	PZCN- 개질	PhCN-개질	CH <sub>3</sub> CN-개질
$ML_{1+4}$	26.5	44.2	44.0	57.9	50.6	29.1	33.4
$M_n$	111,800	130,700	109,400	94,900	106,300	111,400	111,500
$M_w$	209,500	260,500	213,200	182,600	199,100	200,900	209,300
$M_w/M_n$	1.87	1.99	1.95	1.92	1.87	1.80	1.81
저온-유동 게이지(8 분에서 mm)	1.72	2.28	2.88	3.55	3.61	1.95	2.08
% cis-1,4	94.5	95.0	94.8	94.3	94.3	94.4	94.5
% 트랜스-1,4	5.0	4.5	4.7	5.2	5.2	5.0	4.9
% 1,2-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.6

[0182]

실시에 2. 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성

[0183]

터빈 교반기 블레이드가 장착된 2-궤론 질소-세척된 반응기에 1631 g의 헥산 및 22.4 wt%의 헥산 중 부타디엔 2835 g을 첨가하였다. 4.32 M의 톨루엔 중 MAO 6.10 mL, 22.4 wt%의 헥산 중 1,3-부타디엔 1.27 g, 0.537 M의 시클로헥산 중 NdV 0.49 mL, 1.0 M의 헥산 중 DIBAH 5.53 mL 및 1.0 M의 헥산 중 DEAC 1.05 mL을 혼합하여 사전형성된 촉매를 제조하였다. 촉매를 15 분 동안 숙성시킨 후 반응기 내로 충전하였다. 그 다음 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정했다. 촉매 첨가 72 분 후에, 중합 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 결과로 얻은 중합체 시멘트를 5 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 12 리터의 이소프로판올로 응고시킨 후, 드럼-건조시켰다. 결과로 얻은 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 성질을 표 1에 요약하였다.

[0184]

[0185]

실시에 3. 2-피리딘카르보니트릴(2-PyCN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성

[0186]

터빈 교반기 블레이드가 장착된 2-궤론 질소-세척된 반응기에 1670 g의 헥산 및 22.6 wt%의 헥산 중 부타디엔 2810 g을 첨가하였다. 4.32 M의 톨루엔 중 MAO 7.35 mL, 22.6 wt%의 헥산 중 1,3-부타디엔 1.52 g, 0.537 M의 시클로헥산 중 NdV 0.59 mL, 1.0 M의 헥산 중 DIBAH 6.67 mL 및 1.0 M의 헥산 중 DEAC 1.27 mL을 혼합하여 사전형성된 촉매를 제조하였다. 촉매를 15 분 동안 숙성시킨 후 반응기 내로 충전하였다. 그 다음 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정했다. 촉매 첨가 60분 후에, 중합 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.

[0187]

결과로 얻은 비개질된 중합체 시멘트(즉, 의사-활성 중합체 시멘트) 425 g을 반응기에서 질소-세척된 병으로 옮겼고, 그 후 0.442 M의 톨루엔 중 2-피리딘카르보니트릴(2-PyCN) 5.93 mL를 첨가하였다. 병을 65 °C로 유지된 수조에서 25 분 동안 텀블링시켰다. 결과로 얻은 혼합물을 0.5 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 이소프로판올 3 리터로 응고시킨 후, 드럼-건조시켰다. 결과로 얻은 2-PyCN-개질된 중합체의 성질을 표 1에 요약하였다.

[0188]

실시에 4. 2-피리미딘카르보니트릴(PICN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성

[0189]

실시에 3의 의사-활성 중합체 시멘트 422 g을 0.779 M의 톨루엔 중 PICN 3.94 mL와 반응시켜 2-피리미딘카르보니트릴(PICN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔을 제조하였다. 반응 조건 및 중합체 작업 공정은 실시에 3의 것들과 동일하였다. 결과로 얻은 PICN-개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 성질을 표 1에 요약하였다.

[0190]

실시에 5. 피라진카르보니트릴(PZCN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성

- [0191] 실시예 3의 의사-활성 중합체 시멘트 426 g을 0.808 M의 톨루엔 중 PZCN 3.84 mL와 반응시켜 피라진카르보니트릴(PZCN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔을 제조하였다. 반응 조건 및 중합체 작업 공정은 실시예 3의 것들과 동일하였다. 결과로 얻은 PZCN-개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 성질을 표 1에 요약하였다.
- [0192] 실시예 6. 벤조니트릴(PhCN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성(비교예)
- [0193] 실시예 3의 의사-활성 중합체 시멘트 423 g을 0.676 M의 톨루엔 중 PhCN 4.03 mL와 반응시켜 벤조니트릴(PhCN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔을 제조하였다. 반응 조건 및 중합체 작업 공정은 실시예 3의 것들과 동일하였다. 결과로 얻은 PhCN-개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 성질을 표 1에 요약하였다.
- [0194] 실시예 7. 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성(비교예)
- [0195] 실시예 3의 의사-활성 중합체 시멘트 437 g을 0.539 M의 톨루엔 중 CH<sub>3</sub>CN 5.00 mL와 반응시켜 아세토니트릴(CH<sub>3</sub>CN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔을 제조하였다. 반응 조건 및 중합체 작업 공정은 실시예 3의 것들과 동일하였다. 결과로 얻은 CH<sub>3</sub>CN-개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 성질을 표 1에 요약하였다.
- [0196] 도 1에서, 실시예 1-7에서 합성된 비개질된 또는 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔 시료의 저온-유동 저항성을 중합체 무니 점도에 대해서 플랫폼하였다. 자료는 동일한 중합체 무니 점도에서, 2-PyCN-, PICN- 및 PZCN-개질된 중합체들이 비개질된 중합체보다 훨씬 높은 잔존 저온-유동 게이지 값 및 그에 따른 훨씬 더 개선된 저온-유동 저항성을 보인다는 것을 나타낸다. 한편, PhCN- 및 CH<sub>3</sub>CN-개질된 중합체 둘 다는 비개질된 중합체와 비교해 저온-유동 저항성의 개선을 제공하지 않거나 또는 매우 적은 개선을 제공했다.
- [0197] 실시예 8-14. 2-PyCN-, PICN-, PZCN-, PhCN- 및 CH<sub>3</sub>CN-개질된 시스-1,4-폴리부타디엔 대 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 배합 평가
- [0198] 실시예 1-7에서 제조된 시스-1,4-폴리부타디엔 시료를 카본 블랙 충전된 고무 화합물 내에서 평가했다. 가황물의 조성을 표 2에 나타내었으며, 여기서 숫자들은 고무 백 중량부 당 중량부(phr)로 표현되었다.

**표 2**

**시스-1,4-폴리부타디엔으로 제조된 고무 가황물의 조성**

성분요소	양(phr)
시스-1,4-폴리부타디엔	80
폴리이소프렌	20
카본 블랙	50
오일	10
왁스	2
항산화제	1
스테아르산	2
산화아연	2.5
촉진제	1.3
황	1.5
계	170.3

- [0199]
- [0200] 비경화된 화합물의 무니 점도(ML<sub>1+4</sub>)를 130 °C에서, 대형 회전기, 1-분 워밍업 시간 및 4-분 실행 시간을 갖는 알파 테크놀로지스(Alpha Technologies) 무니 점도계를 이용하여 측정하였다. 파괴점 인장력(T<sub>b</sub>) 및 파괴점 신장률(E<sub>b</sub>)을 ASTM D412을 따라 측정하였다. 가황물의 페인(Payne) 효과 자료(ΔG') 및 히스테리시스 자료(tan

δ)를 동적 변형 스위프(sweep) 실험으로부터 얻었고, 상기 실험은 50 °C 및 15 Hz에서 0.1 % 내지 20 %의 변형 스위핑(sweeping)으로 수행되었다. ΔG'는 0.1 % 변형에서의 G'와 20 % 변형에서의 G' 사이의 차이이다. 가황 물의 물성을 표 3 및 도 2에 요약하였다.

**표 3**

시스-1,4-폴리부타디엔으로 제조된 고무 가황물의 물성

실시에 번호	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13	실시에 14
사용된 중합체	실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	실시에 6	실시에 7
중합체 유형	비개질	비개질	2-PyCN-개질	PICN-개질	PZCN-개질	PhCN-개질	CH <sub>3</sub> CN-개질
ML <sub>1+4</sub>	50.3	68.3	66.9	58.9	61.0	51.6	51.9
23 °C에서 T <sub>b</sub> (MPa)	17.9	17.4	19.0	18.5	18.1	15.3	20.9
23 °C에서 E <sub>b</sub> (%)	451	425	429	437	437	386	464
ΔG' (MPa)	1.95	1.83	1.16	1.23	1.30	1.77	1.91
50 °C, 3 % 변형에서 tan δ	0.122	0.113	0.0877	0.0959	0.0965	0.118	0.120

[0201]

[0202]

표 3 및 도 2에서 볼 수 있듯이, 2-PyCN-, PICN- 및 PZCN-개질된 중합체는 비개질된 중합체보다 50 °C에서 더 낮은 tan δ를 제공하며, 이는 2-PyCN, PICN 또는 PZCN로의 개질이 히스테리시스를 감소시킴을 나타낸다. 2-PyCN-, PICN- 및 PZCN-개질된 중합체는 또한 비개질된 중합체보다 더 낮은 ΔG'를 제공하며, 이는 개질된 중합체와 카본 블랙 사이의 더 강해진 상호작용에 의해 페인 효과가 감소되었음을 나타낸다. 반면, PhCN- 및 CH<sub>3</sub>CN-개질된 중합체 둘 다는 비개질된 중합체와 비교해 히스테리시스의 감소를 제공하지 않거나 또는 매우 적은 감소를 제공했다.

[0203]

실험에 15. 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성

[0204]

2.4 kg의 시클로헥산 및 300 g의 1,3-부타디엔을 5-L 질소-세척된 반응기 내에 충전하였다. 촉매 성분으로는, NdV의 시클로헥산 용액(0.09 mmol), MAO의 톨루엔 용액(1.8 mmol), DIBAH의 시클로헥산 용액(4.3 mmol), DEAC의 톨루엔 용액(0.18 mmol) 및 1,3-부타디엔(4.5 mmol)을 50 °C에서 30 분 동안 합쳤고, 결과로 얻은 혼합물을 반응기 내로 충전하였다. 그 후 80 °C에서 60 분 동안 중합을 수행하였다. 1,3-부타디엔의 전환율은 거의 100 %였다.

[0205]

결과로 얻은 중합체 시멘트 약 200 g을 반응기로부터 들어내 1.5 g의 2,4-디-t-부틸-p-크레졸을 함유하는 메탄올 용액으로 켄칭했다. 중합체 시멘트를 증기 스트리핑(striping) 및 110 °C로 예열된 물 위에서 건조로 탈용매화하였다. 결과로 얻은 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔은 32의 무니 점도(ML<sub>1+4</sub>, 100 °C) 및 95.3 %의 시스-1,4-결합 함량을 가졌다.

[0206]

실시에 16. 2-PyCN 및 3-글리시드옥시프로필트리메톡시실란(GPMOS)으로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성

[0207]

실시에 15에서 제조된 나머지 중합체 시멘트를 60 °C의 온도에서 반응기 내에 두었고, 제조된 2-PyCN의 톨루엔 용액(3.0 mmol)을 첨가하였으며 30 분 동안 반응시켰다. 그 후, 3-글리시드옥시프로필트리메톡시실란(GPMOS)의 톨루엔 용액(0.6 mmol)을 첨가했으며 30 분 동안 반응시켰다. 이어서, 1.5 g의 2,4-디-t-부틸-p-크레졸을 함유하는 메탄올 용액을 첨가하여 2.5 kg의 개질된 중합체 시멘트를 얻었으며, 그 후 중합체 시멘트를 증기 스트리핑 및 110 °C로 예열된 물 위에서 건조로 탈용매화하였다. 결과로 얻은 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔은 47의 무니 점도(ML<sub>1+4</sub>, 100 °C) 및 0.6 mg/분의 저온 유동 값을 가졌다.

[0208]

실시에 16-21에 대해 중합체 저온-유동 값은 아래와 같이 측정되었다. 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔을 50 °C의 온도에 두었고 24.1 kPa의 압력에서 6.35-mm의 오리피스를 통해 압출하였다. 약 10 분의 압출 이후(즉, 압출 속도가 일정해진 후), 중합체의 압출된 양(mg)을 90 분 동안 매 30 분 마다 측정하였고, 그 평균 값을 저온 유동 값으로 사용하였다(mg/분)

[0209]

실시에 17. 2-PyCN 및 디옥틸틴 비스(옥틸말레이트)(DOTBOM)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성

[0210]

GPMOS가 디옥틸틴 비스(옥틸말레이트)(DOTBOM)(0.15 mmol)로 대체되어 첨가되었다는 것 외에는 실시에 15 및

16과 동일한 방식으로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔을 얻었다.

- [0211] 개질전, 중합체는 30의 무니 점도 및 94.8 %의 시스-1,4-결합 함량을 가졌다. 개질 후, 중합체는 45의 무니 점도 및 0.8 mg/분의 저온 유동 값을 가졌다.
- [0212] 실시예 18. 2-PyCN 및 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란(IPEOS)으로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성
- [0213] GPMOS가 3-이소시아나토프로필트리에톡시실란(IPEOS)으로 대체되었다는 것 외에는 실시예 15 및 16과 동일한 방식으로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔을 얻었다.
- [0214] 개질전, 중합체는 33의 무니 점도 및 95.1 %의 시스-1,4-결합 함량을 가졌다. 개질 후, 중합체는 48의 무니 점도 및 0.5 mg/분의 저온 유동 값을 가졌다.
- [0215] 실시예 19. 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성
- [0216] 2.4 kg의 시클로헥산 및 300 g의 1,3-부타디엔을 5-L 질소-세척된 반응기 내에 충전하였다. 촉매 성분으로는, NdV의 시클로헥산 용액(0.18 mmol), MAO의 톨루엔 용액(1.8 mmol), DIBAH의 시클로헥산 용액(5.3 mmol), 트리메틸실릴 요오다이드( $\text{Me}_3\text{SiI}$ )의 톨루엔 용액(0.36 mmol) 및 1,3-부타디엔(4.5 mmol)을 30 °C에서 60 분 동안 합쳤고, 결과로 얻은 혼합물을 반응기 내로 충전하였다. 그 후 30 °C에서 120 분 동안 중합을 수행하였다. 1,3-부타디엔의 전환율은 거의 100 %였다.
- [0217] 결과로 얻은 중합체 시멘트 약 200 g을 반응기로부터 옮겨 1.5 g의 2,4-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 메탄올 용액으로 켄칭했다. 중합체 시멘트를 증기 스트리핑 및 110 °C로 예열된 물 위에서 건조로 탈용매화하였다. 결과로 얻은 비개질된 시스-1,4-폴리부타디엔은 22의 무니 점도( $\text{ML}_{1+4}$ , 100 °C) 및 99.2 %의 시스-1,4-결합 함량을 가졌다.
- [0218] 실시예 20. 2-PyCN 및 GPMOS로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성
- [0219] 실시예 19에서 제조된 나머지 중합체 시멘트를 30 °C의 온도에서 반응기 내에 두었고, 2-PyCN의 톨루엔 용액(6.0 mmol)을 첨가하였으며 30 분 동안 반응시켰다. 그 후, GPMOS의 톨루엔 용액(0.6 mmol)을 첨가했으며 30 분 동안 반응시켰다. 이어서, 1.5 g의 2,4-디-*t*-부틸-*p*-크레졸을 함유하는 메탄올 용액을 첨가하여 2.5 kg의 개질된 중합체 시멘트를 얻었으며, 그 후 중합체 시멘트를 증기 스트리핑 및 110 °C로 예열된 물 위에서 건조로 탈용매화하였다. 결과로 얻은 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔은 56의 무니 점도( $\text{ML}_{1+4}$ , 100 °C) 및 0.4 mg/분의 저온 유동 값을 가졌다.
- [0220] 실시예 21. PyCN 및 규소 테트라클로라이드(STC)로 개질된 시스-1,4-폴리부타디엔의 합성
- [0221] GPMOS가 규소 테트라클로라이드(STC)로 대체되었다는 것 외에는 실시예 19 및 20과 동일한 방식으로 개질된 공액 디엔 중합체를 얻었다.
- [0222] 개질전, 중합체는 23의 무니 점도 및 99.1 %의 시스-1,4-결합 함량을 가졌다. 개질 후, 중합체는 63의 무니 점도 및 0.2 mg/분의 저온 유동 값을 가졌다.
- [0223] 실시예 22. 비개질된 폴리(스티렌-*코*-부타디엔)(비개질된 SBR)의 합성
- [0224] 터빈 교반기 블레이드가 장착된 5-궤론 반응기에 5320 g의 헥산, 33.0 wt%의 헥산 중 스티렌 1320 g 및 22.4 wt%의 헥산 중 1,3-부타디엔 7776 g을 첨가하였다. 반응기에 1.6 M의 헥산 중 *n*-부틸리튬 11.34 mL 및 1.6 M 헥산 중 2,2-비스(2'-테트라히드로푸릴)프로판 3.74 mL를 충전했다. 반응기 자켓에 뜨거운 물을 적용하여 배치를 가열하였다. 배치 온도가 50 °C에 이르면, 반응기 자켓을 찬 물로 냉각시켰다. 촉매 첨가 90 분 후에, 결과로 얻은 활성 중합체 시멘트 402 g을 반응기에서 질소-세척된 병으로 옮겼고, 0.3 g의 2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 3 mL의 이소프로판올의 첨가로 켄칭시켰으며, 0.5 g의 2,6-디-*tert*-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 이소프로판올 3 리터로 응고시킨 후, 드림-건조시켰다. 결과로 얻은 중합체의 무니 점도( $\text{ML}_{1+4}$ )는 대형 회전기, 1-분 워밍업 시간 및 4-분 실행 시간을 갖는 몬산토(Monsanto) 무니 점도계를 이용하여 100 °C에서 11.5로 측정되었다. 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였을 때, 중합체는 수 평균 분자량( $M_n$ )이 120,300 g/몰, 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 125,200 g/몰 및 분자량 분포( $M_w/M_n$ )가 1.04였다. 중합체의  $^1\text{H}$  NMR 분석은, 중합체가 19.7 wt%의 스티렌 함량 및 57.4 %의 1,2-결합(부타디엔 단위)을 갖는다는 것을 나타내었다. 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정하였을 때, 중합체는 -32 °C의 유리 전이 온도( $T_g$ )를 가졌다. 결과로 얻은 비개질된

SBR의 성질을 표 4에 요약하였다.

표 4

비개질된 및 개질된 SBR의 물성

실시에 번호	실시에 22	실시에 23	실시에 24	실시에 25	실시에 26
중합체 유형	비개질	비개질	2-PyCN-개질	4-PyCN-개질	2,4-PyDCN-개질
ML <sub>1+4</sub>	13.9	49.5	23.1	20.6	48.0
M <sub>n</sub>	120,300	185,500	135,500	138,100	180,400
M <sub>w</sub>	125,200	194,800	161,200	162,400	238,600
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.04	1.05	1.19	1.18	1.32
저온-유동 게이지(8 분에서 mm)	2.37	3.11	2.83	2.94	4.00
% 스티렌	19.7	20.0	19.7	19.7	19.7
% 1,2	57.4	55.5	57.4	57.4	57.4
Tg (°C)	-32	-31	-32	-32	-32

[0225]

[0226]

실시에 23. 비개질 폴리(스티렌-코-부타디엔)(비개질된 SBR)의 합성

[0227]

터빈 교반기 블레이드가 장착된 2-궤론 반응기에 1597 g의 헥산, 34.0 wt%의 헥산 중 스티렌 399 g 및 22.3 wt%의 헥산 중 1,3-부타디엔 2440 g을 첨가하였다. 반응기에 1.6 M의 헥산 중 n-부틸리튬 2.58 mL 및 1.6 M 헥산 중 2,2-비스(2'-테트라히드로푸릴)프로판 0.85 mL를 충전했다. 반응기 자켓에 뜨거운 물을 적용하여 배치를 가열하였다. 배치 온도가 55 °C에 이르면, 반응기 자켓을 찬 물로 냉각시켰다. 촉매 첨가 2 시간 후에, 중합체 시멘트를 반응기로부터 옮겨 7 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 3 궤론의 이소프로판올로 응고시킨 후, 드럼-건조시켰다. 결과로 얻은 비개질된 SBR의 성질을 표 4에 요약하였다.

[0228]

실시에 24. 2-피리딘카르보니트릴로 개질된 폴리(스티렌-코-부타디엔)의 합성(2-PyCN-개질된 SBR)

[0229]

실시에 22에서 합성된 활성 중합체 시멘트 405 g을 반응기에서 질소-세척된 병으로 옮겼고, 그 후 0.575 M의 톨루엔 중 2-피리딘카르보니트릴(2-PyCN) 0.88 mL를 첨가하였다. 병을 50 °C로 유지된 수조에서 30 분 동안 텀블링시켰다. 결과로 얻은 중합체 시멘트를 0.5 g의 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 이소프로판올 3 리터를 첨가함으로써 응고시킨 후, 드럼-건조시켰다. 결과로 얻은 2-PyCN-개질된 SBR의 성질을 표 4에 요약하였다.

[0230]

실시에 25. 4-피리딘카르보니트릴로 개질된 폴리(스티렌-코-부타디엔) 고무(4-PyCN-개질된 SBR)의 합성

[0231]

실시에 22의 활성 중합체 시멘트 406 g을 0.435 M의 톨루엔 중 4-PyCN 1.16 mL와 반응시켜 4-피리딘카르보니트릴(4-PyCN)로 개질된 폴리(스티렌-코-부타디엔)을 제조하였다. 반응 조건 및 중합체 작업 공정은 실시에 24의 것들과 동일하였다. 결과로 얻은 4-PyCN-개질된 SBR의 성질을 표 4에 요약하였다.

[0232]

실시에 26. 2,4-피리딘카르보니트릴로 개질된 폴리(스티렌-코-부타디엔)의 합성(2,4-PyDCN-개질된 SBR)

[0233]

실시에 22의 활성 중합체 시멘트 401 g을 0.266 M의 톨루엔 중 2,4-피리딘카르보니트릴(2,4-PyDCN) 1.88 mL와 반응시켜 2,4-PyDCN로 개질된 폴리(스티렌-코-부타디엔)을 제조하였다. 반응 조건 및 중합체 작업 공정은 실시에 24의 것들과 동일하였다. 결과로 얻은 2,4-PyDCN-개질된 SBR 성질을 표 4에 요약하였다.

[0234]

도 3에서, 실시에 22-26에서 합성된 비개질된 또는 개질된 SBR 시료의 저온-유동 저항성을 중합체 무니 점도에 대해서 플롯하였다. 자료는 동일한 중합체 무니 점도에서, 2-PyCN-, 4-PyCN- 및 2,4-PyDCN-개질된 중합체들이 비개질된 중합체보다 훨씬 높은 잔존 저온-유동 게이지 값 및 그에 따른 훨씬 더 개선된 저온-유동 저항성을 보인다는 것을 나타낸다.

[0235]

실시에 27-31 2-PyCN-, 4-PyCN- 및 2,4-PyDCN-개질된 SBR 대 비개질된 SBR의 배합 평가

[0236]

실시에 22-26에서 제조된 SBR 시료를 카본 블랙 충전된 고무 화합물 내에서 평가했다. 가황물의 조성을 표 5에 나타내었으며, 여기서 숫자들은 고무 백 중량부 당 중량부(phr)로 표현되었다.

표 5

SBR로 제조된 고무 가황물의 조성

성분요소	양(phr)
SBR	100
카본 블랙	50
오일	10
왁스	2
항산화제	0.95
산화아연	2.5
스테아르산	2
촉진제	1.3
황	1.5
계	170.25

[0237]

[0238]

비경화된 화합물의 무니 점도( $ML_{1+4}$ )를 100 °C에서, 대형 회전기, 1-분 위밍업 시간 및 4-분 실험 시간을 갖는 알파 테크놀로지스 무니 점도계를 이용하여 측정하였다. 가황물의 인장 기계적 물성을 ASTM D412에 기술되는 표준 공정을 사용하여 측정하였다. 가황물의 페인 효과 자료( $\Delta G'$ ) 및 히스테리시스 자료( $\tan \delta$ )를 동적 변형 스윙 실험으로부터 얻었고, 상기 실험은 60 °C 및 10 Hz에서 0.25 % 내지 15 %의 변형 스위핑으로 수행되었다.  $\Delta G'$ 는 0.25 % 변형에서의  $G'$ 와 14 % 변형에서의  $G'$  사이의 차이이다. 가황물의 물성을 표 6 및 도 4에 요약하였다.

표 6

SBR로 제조된 고무 가황물의 물성

실시에 번호	실시에 27	실시에 28	실시에 29	실시에 30	실시에 31
사용된 중합체	실시에 22	실시에 23	실시에 24	실시에 25	실시에 26
중합체 유형	비개질	비개질	2-PyCN-개질	4-PyCN-개질	2,4-PyDCN-개질
$ML_{1+4}$	40.9	89.1	56.7	53.4	69.0
23 °C에서 $T_b$ (MPa)	19.7	17.6	20.6	21.2	19.8
23 °C에서 $E_b$ (%)	445	529	405	427	386
$\Delta G'$ (MPa)	3.55	1.75	0.76	0.75	0.63
60 °C, 5 % 변형에서 $\tan \delta$	0.238	0.157	0.134	0.139	0.124

[0239]

[0240]

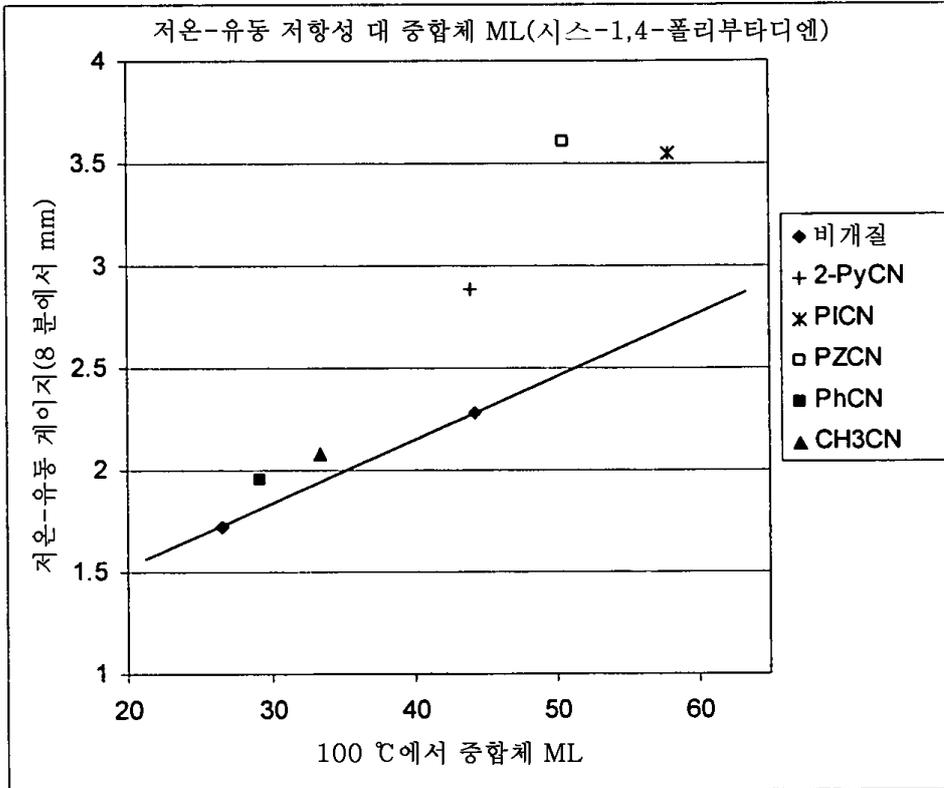
표 6 및 도 4에서 볼 수 있듯이, 2-PyCN-, 4-PyCN 및 2,4-PyDCN-개질된 SBR중합체는 비개질된 SBR보다 60 °C에서 더 낮은  $\tan \delta$ 를 제공하며, 이는 2-PyCN-, 4-PyCN 및 2,4-PyDCN으로의 개질이 히스테리시스를 감소시킴을 나타낸다. 2-PyCN-, 4-PyCN 및 2,4-PyDCN-개질된 중합체는 또한 비개질된 SBR보다 더 낮은  $\Delta G'$ 를 제공하며, 이는 개질된 중합체와 카본 블랙 사이의 상호작용에 의해 페인 효과가 감소되었음을 나타낸다.

[0241]

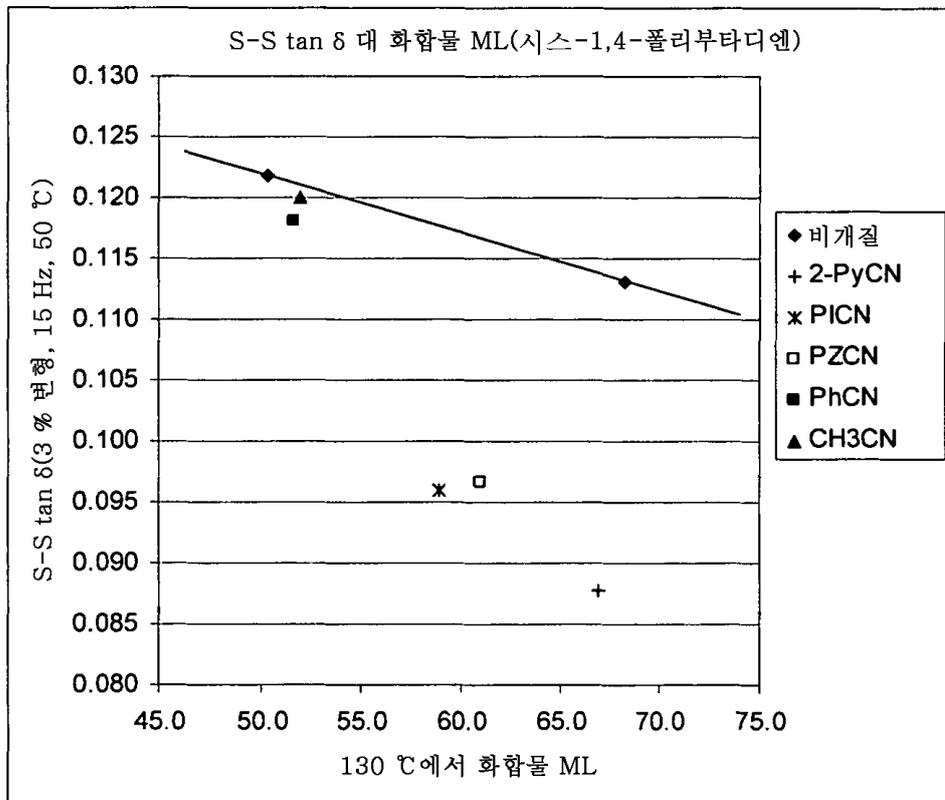
본 발명의 범위 및 사상을 벗어나지 않는 다양한 수정 및 변형이 당업자에게 자명할 것이다. 본 발명은 당연히 여기서 제시된 예시적인 실시예에 제한되지 않는다.

도면

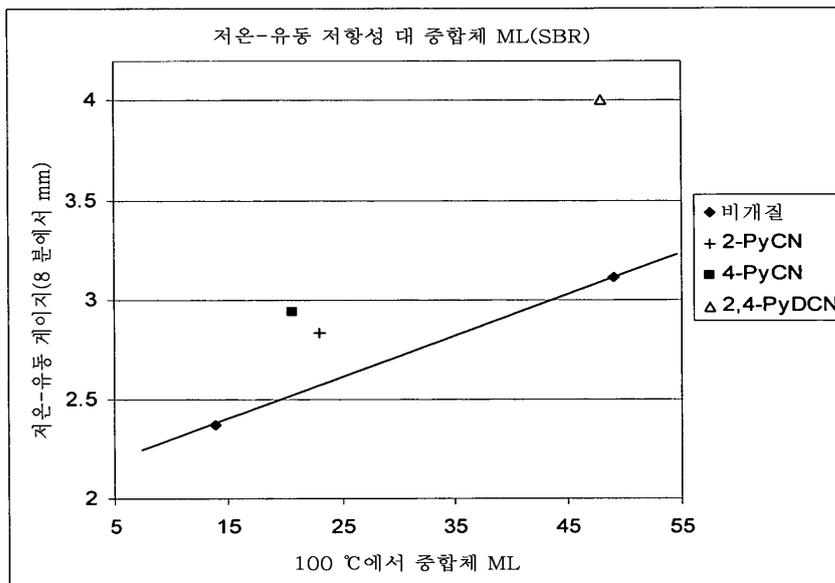
도면1



도면2



도면3



도면4

