

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C08F 4/48 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월21일 10-0549888 2006년01월31일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1998-0015948	(65) 공개번호	10-1998-0086749
(22) 출원일자	1998년05월04일	(43) 공개일자	1998년12월05일

(30) 우선권주장      60/045,586      1997년05월05일      미국(US)

(73) 특허권자      더 굿이어 타이어 앤드 러버 컴파니  
미국 오하이오주 44316-1 애크론 이스트 마켓트 스트리트 1144

(72) 발명자      할라사 아델 과한  
미국 오하이오주 44333 베쓰 에버레트 로드 5040

수 웬-리양  
미국 오하이오주 44223 쿠야호가 폴즈 벤트 크릭 트레일 2034

오스틴 로리 엘리자베스  
미국 오하이오주 44632 하트빌 스미쓰 크레이머 스트리트 엔이 6416

(74) 대리인      김창세  
장성구

심사관 : 허수준

(54) 낮은비닐함량의미세구조를갖는랜덤한트랜스스티렌-부타디엔고무

요약

본 발명의 방법 및 촉매 시스템을 사용하여 고도의 트랜스 함량을 갖는 대단히 랜덤한 스티렌-부타디엔 고무를 용액 중합에 의해 합성할 수 있다. 본 발명의 방법으로 제조한 스티렌-부타디엔 고무는 개선된 마모 특성을 나타내는 타이어 트레드 고무에 사용할 수 있다. 본 발명은 더욱 구체적으로 (a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성된, 티오서멀 중합에 사용하기 위한 촉매 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 또한 (a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성된 촉매 시스템 존재하에 유기 용매중에서 등온 조건하에 스티렌 및 1,3-부타디엔을 공중합함을 포함하는 공정에 의해 낮은 비닐 함량의 랜덤 스티렌-부타디엔 고무를 합성하는 방법을 개시한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

우수한 습윤 미끄럼 저항, 낮은 구름 저항 및 우수한 마모 특성을 갖는 타이어가 대단히 바람직하다. 전통적으로, 습윤 미끄럼 저항 및 견인 특성의 저하없이 타이어의 마모 특성을 개선시키는 것은 매우 어려웠다. 이러한 특성들은 타이어를 제조하는데 사용된 고무의 동적 점탄성에 크게 의존한다.

타이어의 구름 저항을 감소시키고, 트레드마모 특성을 개선시키기 위해, 타이어 트레드 고무 배합물을 제조할 때 높은 반발탄성을 갖는 고무를 전통적으로 사용해왔다. 다른 한편, 타이어의 습윤 미끄럼 저항을 증가시키기 위해, 타이어의 트레드에 큰 에너지 손실을 경험하는 고무를 사용하는 것이 일반적이었다. 점탄성면에서 서로 모순되는 상기 2가지 특성의 균형을 잡기 위해, 타이어 트레드에는 다양한 형태의 합성 고무와 천연 고무의 혼합물을 통상적으로 사용했다. 예를 들면, 스티렌-부타디엔 고무와 폴리부타디엔 고무를 다양한 혼합물이 자동차 타이어 트레드용의 고무 재료로 통상적으로 사용된다.

타이어 트레드용 배합물에 사용되는 스티렌-부타디엔 고무로는 다량의 비닐 함량을 갖는 것(1,2-미세구조물)이 바람직하다고 통상적으로 생각된다. 또한, 스티렌에서 유도된 반복 단위가 고무의 중합체 쇄를 통해 랜덤하게 분포된 것이 일반적으로 바람직하다. 이러한 목적을 이룩하기 위해, 스티렌-부타디엔 고무는 종종 하나 이상의 개질제의 존재하에 수행되는 용액 중합에 의해 합성된다. 상기 개질제는 당해 분야에 잘 알려져 있으며, 에테르, 3급 아민, 킬레이트화 에테르 또는 킬레이트화 아민이 일반적이다. 테트라하이드로푸란, 테트라메틸에틸렌 디아민(TMEDA) 및 디에틸 에테르가 통상 사용되는 개질제의 몇몇 대표적인 예이다.

미국 특허 제 5,284,927 호는 (a) 트리페페리디노 포스핀 옥사이드, (b) 알칼리 금속 알콕사이드 및 (c) 오가노리튬 화합물 존재하에 약 40°C 이하의 온도에서 유기 용매중에서 스티렌, 이소프렌 및 1,3-부타디엔을 삼원공중합시키는 것을 포함하며, 여러개의 유리 전이 온도를 갖고 타이어 트레드의 제조용으로 탁월한 특성들의 조합을 갖는, 스티렌, 이소프렌 및 부타디엔의 고무질 삼원공중합체의 제법을 기술하고 있다.

미국 특허 제 5,534,592 호는 나트륨 알콕사이드 및 극성 개질제 존재하에 약 5°C 내지 약 100°C 범위내의 온도에서 1,3-부타디엔 단량체를 리튬 개시제와 중합함을 포함하는 높은 비닐 함량의 폴리부타디엔 고무를 제조하는 방법을 기술하고 있는데, 여기서, 나트륨 알콕사이드 대 극성 개질제의 몰비가 약 0.1:1 내지 약 10:1의 범위내에 있고, 나트륨 알콕사이드 대 리튬 개시제의 몰비가 약 0.01:1 내지 약 20:1의 범위내에 있다.

미국 특허 제 5,100,965 호는 유기 용매와 하나 이상의 공액 디엔 단량체로 구성된 중합 매질에 (a) 하나 이상의 오가노리튬 개시제, (b) 오가노알루미늄 화합물, (c) 바륨 알콕사이드 및 (d) 리튬 알콕사이드를 첨가함을 포함하는 고도의 트랜스 중합체를 합성하는 방법을 기술하고 있다.

미국 특허 제 5,100,965 호는 또한 타이어 트레드 고무 배합물의 특성을 개선시키기 위해 고도의 트랜스 중합체를 사용할 수 있다고 기술하고 있다. 타이어 트레드 고무 배합물에 고도의 트랜스 중합체를 사용하므로써, 개선된 마모 특성, 인열 저항성 및 저온 성능을 갖는 타이어를 제조할 수 있다. 이러한 고도의 트랜스 중합체에는 트랜스-1,4-폴리부타디엔, 트랜스 스티렌-이소프렌-부타디엔 삼원공중합체, 이소프렌-부타디엔 공중합체 및 트랜스-스티렌-부타디엔 공중합체가 포함된다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명은 (a) 리튬, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 알루미늄, 아연 및 주석으로 구성된 군중에서 선택된 금속의 오가노금속성 화합물, (b) 바륨 화합물 및 (c) 리튬 알콕사이드로 구성된 촉매 시스템이, 스티렌에서 유도된 반복 단위가 랜덤 분포된 스티렌-부타디엔 공중합체로의 1,3-부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체의 공중합을 촉진한다는 예상치 못한 발견을 기본으로 하고 있다. 본 발명의 촉매 시스템 및 기술을 이용하여 제조한 스티렌-부타디엔 고무는 개선된 마모 특성을 나타내는 타이어 트레드 고무 배합물을 제조할 때 대단히 유용하다.

오가노금속성 화합물이 리튬, 칼륨, 마그네슘 또는 나트륨 화합물인 것이 바람직하다. 오가노리튬 화합물이 통상적으로 가장 바람직하다. 바륨 화합물은 대표적으로 바륨 카복실레이트, 바륨 페놀레이트, 바륨 아민, 바륨 아미드, 바륨 할로겐화물, 바륨 니트레이트, 바륨 설페이트, 바륨 포스페이트 또는 바륨 알콜레이트일 수 있다. 바륨 화합물이 중합 매질로 사용된 유기 용매에서 가용성인 것이 바람직하다. 따라서, 바륨 화합물은 바륨 알콜레이트, 바륨 카복실레이트 또는 바륨 페놀레이트인 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 바륨 화합물이 바륨 알콜레이트(바륨 알콕사이드)인 것이다.

중합 매질로서 사용된 유기 용매에 비가용성인 바륨 화합물을 또한 사용할 수 있다. 그러나, 이러한 바륨 화합물을 1,3-부타디엔 또는 이소프렌과 같은 공액 디엔 단량체 존재하에 다른 촉매 성분들과 혼합하므로써 전형적으로 바륨 화합물을 미리제조하는 것이 전형적이다.

본 발명의 중합은 통상적으로 오가노알루미늄 화합물 없이 수행한다. 1,3-부타디엔 단량체 및 스티렌 단량체의 공중합에 대단히 바람직한 촉매 시스템은 (a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성된 다. 본 발명은 따라서 구체적으로 (a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성된 촉매 시스템을 개시한다.

본 발명은 추가로 (a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성된 촉매 시스템 존재하에 유기 용매중에서 등은 조건하에 스티렌 및 1,3-부타디엔을 공중합하는 단계를 포함하는 공정에 의해 높은 트랜스 함량을 갖는 랜덤 스티렌-부타디엔 고무의 합성 방법을 기술한다.

본 발명은 또한 (a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성된 촉매 시스템 존재하에 유기 용매중에서 1,3-부타디엔을 중합함을 포함하는 공정에 의해 약 5% 내지 약 15% 범위내의 비닐 함량을 갖는 트랜스 폴리부타디엔 고무의 합성 방법을 기술한다.

본 발명은 추가로 (a) 리튬, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 알루미늄, 아연 및 주석으로 구성된 군중에서 선택된 금속의 오가노금속성 화합물, (b) 바륨 화합물 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성된 촉매 시스템을 나타낸다.

본 발명은 추가로 타이어 트레드 화합물에서 특히 유용한 스티렌-부타디엔 고무를 개시하고 있으며, 상기 스티렌-부타디엔 고무는 스티렌 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 및 부타디엔 약 70 중량% 내지 약 90 중량%에서 유도되는 반복 단위로 구성되고, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 98% 이상이 5 미만의 반복 단위를 함유하는 블록내에 있고, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 40% 이상이 단지 하나의 반복 단위를 함유하는 블록내에 있고, 상기 고무가 50% 내지 80% 범위의 트랜스 함량을 가지며, 상기 고무가 10% 내지 45% 범위의시스 함량을 가지고, 상기 고무가 5% 내지 10% 범위의 비닐 함량을 가지며, 고무의 총 스티렌 함량이 10% 이상 차이가 나는 스티렌 함량을 갖는 고무내의 100 이상의 반복 단위를 갖는 분질이 없는 스티렌-부타디엔 고무를 나타낸다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 중합은 하나 이상의 방향족, 파라핀계 또는 사이클로파라핀계 화합물일 수 있는 탄화수소 용매중에서 수행하는 것이 통상적이다. 이들 용매는 분자당 탄소 원자 4 내지 10개를 보통 함유하며 중합 조건하에서 액체일 것이다. 몇몇 대표적인 적합한 유기 용매는, 예를 들면 1종 또는 혼합물 형태로 펜탄, 이소옥탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 이소헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-헥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 디에틸벤젠, 이소부틸벤젠, 석유 에테르, 케로센, 페트롤리움 스피릿, 석유 나프타 등을 들 수 있다.

본 발명의 용액 중합에서, 중합 매질에는 통상적으로 5 내지 30 중량%의 단량체가 존재할 것이다. 이러한 중합 매질은 물론 유기 용매 및 단량체로 구성된다. 대부분의 경우에, 중합 매질의 10 내지 25 중량%의 단량체를 함유하는 것이 바람직할 것이다. 중합 매질이 15 내지 20 중량%의 단량체를 함유하는 것이 일반적으로 보다 바람직하다.

본 발명의 촉매 시스템 및 기법을 이용하여 제조한 용액 스티렌-부타디엔 고무들은 1,3-부타디엔 및 스티렌에서 유도된 반복 단위로 구성된다. 이들 스티렌-부타디엔 고무들은 스티렌 약 5 중량% 내지 약 50 중량% 및 1,3-부타디엔 약 50 중량% 내지 약 95 중량%를 전형적으로 함유할 것이다. 그러나, 일부의 경우 포함된 스티렌의 양은 약 3 중량% 정도로 낮을 것이다. 스티렌-부타디엔 고무는 더욱 전형적으로 스티렌 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 및 1,3-부타디엔 약 70 중량% 내지 약 90 중량%를 함유할 것이다. 스티렌-부타디엔 고무는 스티렌 약 15 중량% 내지 약 25 중량% 및 1,3-부타디엔 약 75 중량% 내지 약 85 중량%를 함유하는 것이 바람직할 것이다. 이들 스티렌-부타디엔 고무는 전형적으로 약 -10°C 내지 약 -20°C 범위내의 용점을 갖는다.

스티렌 약 50 중량% 내지 약 95 중량% 및 1,3-부타디엔 약 5 중량% 내지 약 50 중량%를 함유하는 스티렌-부타디엔 공중합체 수지를 본 발명의 촉매 시스템을 이용하여 합성할 수 있다. 7°C 내지 70°C 범위내의 유리 전이 온도를 갖는 공중합체를 토너 수지로 사용할 수 있다.

본 발명의 스티렌-부타디엔 고무에 있어서, 스티렌 및 부타디엔에서 유도된 반복 단위의 분포 상태는 본질적으로 랜덤하다. 본원에서 사용한 바와 같은 "랜덤"이란 용어는 스티렌에서 유도된 반복 단위의 총량의 5% 미만이 5 개 이상의 스티렌 반복 단위를 함유하는 블록에 있음을 의미한다. 환언하면, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 95% 초과가 5개 미만의 반복 단위를 함유하는 블록에 있다. 스티렌에서 유도된 반복 단위의 다량이 단지 하나의 스티렌 반복 단위를 함유하는 블록에 있을 것이다. 하나의 스티렌 반복 단위를 함유하는 블록은 1,3-부타디엔에서 유도된 반복 단위에 의해 양측에 결합되어 있다.

본 발명의 촉매 시스템에 의해 제조한, 결합된 스티렌 약 30 중량% 미만을 함유하는 스티렌-부타디엔 고무에 있어서, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 총량의 2% 미만이 5 이상의 스티렌 반복 단위를 함유하는 블록에 있다. 환언하면, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 98% 초과가 5개 미만의 반복 단위를 함유하는 블록에 있다. 상기 스티렌-부타디엔 고무에 있어서, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 40% 초과가 하나의 스티렌 반복 단위만을 함유하는 블록에 있고, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 75% 초과가 3개 미만의 반복 단위를 함유하는 블록에 있고, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 90% 초과가 4개 미만의 반복 단위를 함유하는 블록에 있을 것이다.

본 발명의 촉매 시스템에 의해 제조한, 결합된 스티렌 약 20 중량% 미만을 함유하는 스티렌-부타디엔 고무에 있어서, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 총량의 1% 미만이 4 이상의 스티렌 반복 단위를 함유하는 블록에 있다. 환언하면, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 99% 이상이 4개 미만의 반복 단위를 함유하는 블록에 있다. 상기 스티렌-부타디엔 고무에 있어서, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 60% 초과가 하나의 스티렌 반복 단위만을 함유하는 블록에 있고, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 90% 초과가 3개 미만의 반복 단위를 함유하는 블록에 있을 것이다.

본 발명의 스티렌-부타디엔 공중합체는 또한 중합체 쇄 전반에 걸쳐 균일한 조성을 갖는다. 환언하면, 중합체의 스티렌 함량은 중합체 쇄의 시작 부분에서 말단 부분에 이르기까지 동일할 것이다. 상기 중합체에는 중합체의 총 스티렌 함량이 10% 초과로 차이가 나는 스티렌 함량을 갖는, 100개 이상의 반복 단위를 갖는 분절이 없다. 상기 스티렌-부타디엔 공중합체는 전형적으로 중합체의 총 스티렌 함량이 약 5% 초과로 차이가 나는 스티렌 함량을 갖는 것으로, 100개 이상의 반복 단위의 길이를 갖는 분절을 함유하지 않는다.

본 발명의 중합은 (a) 리튬, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 알루미늄, 아연 및 주석으로 구성된 군중에서 선택된 금속의 오가노금속성 화합물, (b) 바륨 화합물 및 (c) 리튬 알콕사이드를 중합할 단량체 함유 중합 매질에 첨가하므로써 개시된다. 본 발명의 중합은 스티렌 및 1,3-부타디엔 단량체를 함유하는 중합 매질에 오가노리튬 화합물, 바륨 알콕사이드 및 리튬 알콕사이드를 첨가하므로써 전형적으로 개시된다. 상기 중합은 회분식, 반-연속식 또는 연속식 기법을 이용하여 수행할 수 있다.

본 발명의 공정에 사용할 수 있는 오가노리튬 화합물로는 공액 디올레핀 단량체를 중합하는 것으로 공지된 일작용성 및 다작용성 개시제 유형을 들 수 있다. 다작용성 오가노리튬 개시제는 특정 오가노리튬 화합물일 수 있거나 또는 반드시 특정 화합물일 필요는 없고, 오히려 조절가능한 작용기를 갖는 재생성 조성을 나타내는 다작용성 유형일 수 있다.

개시제의 선택은 분지도, 중합체에 바람직한 탄성도, 공급원료의 특성 등에 따라 좌우될 수 있다. 공액 디엔의 공급원으로 사용된 공급원료에 관해서는, 예를 들면 비정제된 저 농도의 디엔 스트림에 존재하는 약간의 성분들이 탄소 리튬 결합과 반응하여 오가노리튬 화합물의 활성을 불활성화하기 때문에 상기 작용을 무효로하기에 충분한 리튬 작용기가 존재하는 것이 필수적이므로, 공급원료의 적어도 일부분에 저 농도의 디엔류가 있을 때는 다작용성 개시제 유형이 일반적으로 바람직하다.

사용할 수 있는 다작용성 오가노리튬 화합물은 오가노모노리튬 화합물을 멀티비닐포스핀 또는 멀티비닐실란과 반응시켜 제조한 것을 포함하며, 이러한 반응은 탄화수소 또는 탄화수소와 극성 유기 화합물의 혼합물과 같은 불활성 희석제중에서 수행하는 것이 바람직하다. 멀티비닐실란 또는 멀티비닐포스핀과 오가노모노리튬 화합물간의 반응은 침전물을 생성할 수 있으며, 상기 침전물은 원하는 경우 일차 성분들의 반응이후 공액 디엔 또는 모노비닐 방향족 화합물과 같은 가용화 단량체를 첨가하므로써 용해시킬 수 있다. 양자택일적으로, 상기 반응은 소량의 가용화 단량체 존재하에 수행할 수 있다. 오가노모노리튬 화합물과 멀티비닐실란 또는 멀티비닐포스핀의 상대량은 바람직하게는 사용된 멀티비닐실란 또는 멀티비닐포스핀에 존재하는 비닐 그룹 몰당 오가노모노리튬 화합물 약 0.33 내지 4 몰의 범위이어야 한다. 주목할 점은 상기 다작용성 개시제들이, 특정 개별 화합물로서 보다는 오히려 화합물의 혼합물로 통상적으로 사용된다는 점이다. 오가노모노리튬 화합물을 예를 들면 에틸 리튬, 이소프로필 리튬, n-부틸리튬, 2차-부틸리튬, 3차-옥틸 리튬, n-에이코실 리튬, 페닐 리튬, 2-나프틸리튬, 4-부틸페닐리튬, 4-톨릴리튬, 4-페닐부틸리튬, 사이클로헥실 리튬 등을 포함한다.

멀티비닐실란 화합물을 예를 들면 테트라비닐실란, 메틸트리비닐실란, 디에틸디비닐실란, 디-n-도데실디비닐실란, 사이클로헥실트리비닐실란, 페닐트리비닐실란, 벤질트리비닐실란, (3-에틸사이클로헥실)(3-n-부틸페닐)디비닐실란 등을 포함한다.

멀티비닐포스핀 화합물을 예를 들면 트리비닐포스핀, 메틸디비닐포스핀, 도데실디비닐포스핀, 페닐디비닐포스핀, 사이클로옥틸디비닐포스핀 등을 들 수 있다.

다른 다작용성 중합 개시제들은 또한 멀티비닐방향족 화합물과, 공액 디엔 또는 모노비닐 방향족 화합물 또는 둘다와 함께 오가노모노리튬 화합물을 사용하므로써 제조할 수 있다. 이들 성분들은 보통 희석제로 탄화수소 또는 탄화수소와 극성 유기 화합물의 혼합물 존재하에 초기에 첨가할 수 있다. 또한, 다작용성 중합 개시제들은, 오가노모노리튬 화합물을 공액 디엔 또는 모노비닐 방향족 화합물 첨가제와 반응시킨 후 멀티비닐 방향족 화합물을 첨가하는 2 단계 공정으로 제조할 수 있다. 기술된 공액 디엔 또는 모노비닐 방향족 화합물중 어떤 것도 사용할 수 있다. 사용된 공액 디엔 또는 모노비닐 방향족 화합물 첨가제의 비율은 바람직하게는 오가노리튬 화합물 몰당 중합가능한 화합물 약 2 내지 15 몰의 범위이어야 한다. 사용된 멀티비닐방향족 화합물의 양은 오가노모노리튬 화합물 몰당 약 0.05 내지 2 몰의 범위인 것이 바람직하다.

멀티비닐 방향족 화합물을 예시하면 1,2-디비닐벤젠, 1,3-디비닐벤젠, 1,4-디비닐벤젠, 1,2,4-트리비닐벤젠, 1,3-디비닐나프탈렌, 1,8-디비닐나프탈렌, 1,3,5-트리비닐나프탈렌, 2,4-디비닐비페닐, 3,5,4'-트리비닐비페닐, m-디이소프로페닐 벤젠, p-디이소프로페닐 벤젠, 1,3-디비닐-4,5,8-트리부틸타프탈렌 등을 들 수 있다.

분자당 탄소수 18 이하를 함유하는 디비닐 방향족 탄화수소가 바람직하며, 특히 오르토, 메타 또는 파라 이성체 형태의 디비닐벤젠, 및 3종의 이성체들의 혼합물인 상업용 디비닐벤젠, 및 에틸 스티렌과 같은 기타 화합물이 또한 아주 만족스럽다.

첨가된 극성 물질 없이 1,3-부타디엔 몰당 오가노모노리튬 화합물 약 2 내지 4 몰의 비율로 2차 또는 3차-오가노모노리튬 화합물과 1,3-부타디엔을 접촉시켜 제조한 것과 같은 기타 유형의 다작용성 리튬 화합물을 사용할 수 있으며, 이 경우, 접촉 반응은 원하는 경우 희석제 없이 접촉 반응을 적용할 수 있지만 불활성 탄화수소 희석제 중에서 수행하는 것이 바람직하다.

양자택일적으로, 원하는 경우 본 발명에 따른 중합체 제조시에 특정 오가노리튬 화합물을 개시제로 사용할 수 있다. 이들은 화학식 R(Li)<sub>x</sub>로 나타낼 수 있고, 이때, R은 탄소수 1 내지 20을 함유하는 하이드로카빌 라디칼을 나타내고, x는 1 내지 4의 정수이다. 오가노리튬 화합물을 예를 들면 메틸 리튬, 이소프로필 리튬, n-부틸리튬, 2차-부틸리튬, 3차-옥틸 리튬, n-데실 리튬, 페닐 리튬, 1-나프틸리튬, 4-부틸페닐리튬, p-톨릴 리튬, 4-페닐부틸리튬, 사이클로헥실 리튬, 4-부틸사이클로헥실리튬, 4-사이클로헥실부틸리튬, 디리티오메탄, 1,4-디리티오부탄, 1,10-디리티오데칸, 1,20-디리티오에이코산, 1,4-디리티오사이클로헥산, 1,4-디리티오-2-부탄, 1,8-디리티오-3-데센, 1,2-디리티오-1,8-디페닐옥탄, 1,4-디리티오벤젠, 1,4-디리티오나프탈렌, 9,10-디리티오안트라센, 1,2-디리티오-1,2-디페닐에탄, 1,3,5-트리리티오펜탄, 1,5,15-트리리티오에이코산, 1,3,5-트리리티오사이클로헥산, 1,3,5,8-테트라리티오데칸, 1,5,10,20-테트라리티오에이코산, 1,2,4,6-테트라리티오사이클로헥산, 4,4'-디리티오비페닐 등을 들 수 있다.

대표적으로 사용할 수 있는 바륨 알콕사이드는 하기 화학식 1을 갖는다:

**화학식 1**



상기식에서,

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 같거나 상이할 수 있고, 알킬기(사이클로알킬기 포함), 아릴기, 알크아릴기 또는 아릴알킬기를 나타낸다. 적합한 바륨 알콕사이드의 몇몇 대표적인 예를 들면 바륨 디메톡사이드, 바륨 디에톡사이드, 바륨 디이소프로폭사이드, 바륨 디-n-부톡사이드, 바륨 디-2차-부톡사이드, 바륨 디-t-부톡사이드, 바륨 디(1,1-디메틸프로폭사이드), 바륨 디(1,2-디메틸프로폭사이드), 바륨 디(1,1-디메틸부톡사이드), 바륨 디(1,10-디메틸펜톡사이드), 바륨 디(2-에틸헥산옥사이드), 바륨 디(1-메틸헥톡사이드), 바륨 디페녹사이드, 바륨 디(p-메틸페녹사이드), 바륨 디(p-옥틸페녹사이드), 바륨 디(p-노

닐페녹사이드), 바륨 디(p-도데실페녹사이드), 바륨 디(α-나프톡사이드), 바륨 디(β-나프톡사이드), 바륨(o-메톡시페녹사이드), 바륨(o-메톡시페녹사이드), 바륨 디(m-메톡시페녹사이드), 바륨 디(p-메톡시페녹사이드), 바륨(o-에톡시페녹사이드), 바륨(4-메톡시-1-나프톡사이드) 등을 들 수 있다.

사용할 수 있는 리튬 알콕사이드 화합물은 하기 화학식 2를 갖는다:



상기식에서,

R은 알킬기, 아릴기, 알크아릴기, 아릴알킬기 또는 산소 원자 및 질소 원자로 구성되는 군중에서 선택된 하나 이상의 이중 원자를 함유하는 탄화수소기를 나타낸다.

리튬 알콕사이드는 오가노리튬 화합물, 금속 리튬 또는 수소화 리튬을 알콜과 반응시켜 합성할 수 있다. 오가노리튬 화합물, 금속 리튬 또는 수소화 리튬을 0.5:1 내지 3:2의 몰비로 알콜과 반응시킬 수 있다. 알콜을 동등한 몰량의 오가노리튬 화합물, 금속 리튬 또는 수소화 리튬과 반응시키는 것이 바람직하다. 리튬 알콕사이드를 제조할 때 사용할 수 있는 알콜의 몇몇 대표적인 예를 들면 메탄올, 에탄올, n-프로필 알콜, 이소프로필 알콜, t-부탄올, 2차-부탄올, 사이클로헥산올, 옥탄올, 2-에틸헥산올, p-크레졸, m-크레졸, 노닐 페놀, 헥실페놀, 테트라하이드로푸릴 알콜, 푸르푸릴 알콜, 3-메틸테트라하이드로푸르푸릴 알콜, 테트라하이드로푸르푸릴 알콜의 올리고머, 에틸렌 글리콜 모노페닐 에테르, 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, N,N-디메틸에탄올아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디부틸에탄올아민, N,N-디페닐에탄올아민, N-메틸디에탄올아민, N-에틸디에탄올아민, N-부틸디에탄올아민, N-페닐디에탄올아민, N,N-디메틸프로판올아민, N,N-디부틸프로판올아민, N-메틸디프로판올아민, N-에틸디프로판올아민, 1-(2-하이드록시에틸)피롤리딘, 2-메틸-1-(2-하이드록시에틸)피롤리딘, 1-피페리딘에탄올, 2-페닐-1-피페리딘에탄올, 2-에틸-1-피페리딘프로판올, N-β-하이드록시에틸 모르폴린, 2-에틸-N-8-하이드록시에틸 모르폴린, 1-피페라진에탄올, 1-피페라진프로판올, N,N'-비스(β-하이드록시에틸)-피페라진, N,N'-비스(γ-하이드록시프로필)-피페라진, 2-(β-하이드록시에틸)피리딘, 2-(γ-하이드록시프로필)피리딘 등을 포함한다.

리튬 알콕사이드 대 바륨 알콕사이드의 몰비는 약 1:1 내지 약 20:1 범위내에 있을 것이고, 5:2 내지 10:1의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 리튬 알콕사이드 대 바륨 알콕사이드의 몰비는 가장 바람직하게는 약 3:1 내지 약 5:1의 범위내에 있을 것이다. 알킬 리튬 화합물 대 바륨 알콕사이드의 몰비는 약 1:1 내지 약 6:1의 범위내에 있을 것이고, 3:2 내지 4:1의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 알킬 리튬 화합물 대 바륨 알콕사이드의 몰비는 가장 바람직하게는 2:1 내지 3:1의 범위내에 있을 것이다.

오가노리튬 화합물은 중합 매질에 약 0.01 내지 1 phm(단량체 100 중량부 당 부)의 양으로 존재하는 것이 보통일 것이다. 대부분의 경우에, 오가노리튬 화합물을 0.01 phm 내지 0.1 phm로 사용하고, 중합 매질에서 오가노리튬 화합물을 0.025 phm 내지 0.07 phm 사용하는 것이 바람직하다.

사용된 중합 온도는 약 20°C 내지 약 180°C의 광범위한 온도 범위에서 변할 수 있다. 대부분의 경우, 약 40°C 내지 약 120°C 범위내의 온도를 사용할 것이다. 약 60°C 내지 약 85°C 범위내의 중합 온도가 전형적으로 가장 바람직하다. 사용된 압력은 중합 반응 조건하에 실질적으로 액상을 유지하는데 일반적으로 충분할 것이다.

단량체의 실질적으로 완전한 중합을 허용하기에 충분한 시간동안 중합을 수행한다. 환언하면, 고도의 전환을 얻을 때까지 중합을 수행하는 것이 통상적이다. 이어서, 표준 기법을 사용하여 중합을 종결시킬 수 있다. 통상적인 비결합(noncoupling) 유형의 종결제, 예를 들면 물, 산, 저급 알콜 등, 또는 결합제를 사용하여 중합을 종결시킬 수 있다.

고무의 저온 유동 특성 및 상기 고무로부터 제조한 타이어의 구름 저항성을 개선시키기 위해 결합제를 사용할 수 있다. 또한, 결합제에 의해 보다 우수한 가공성 및 기타 유익한 특성이 생성된다. 상기 목적에 적합한 광범위한 유형의 화합물을 사용할 수 있다. 적합한 결합제의 몇몇 대표적인 예를 들면 멀티비닐방향족 화합물, 멀티에폭사이드, 멀티이소시아네이트, 멀티이민, 멀티알데하이드, 멀티케톤, 멀티할로겐화물, 멀티무수물, 폴리알콜과 모노카복실산의 에스테르인 멀티에스테르, 및 일가 알콜과 디카복실산의 에스테르인 디에스테르 등을 들 수 있다.

적합한 멀티비닐방향족 화합물의 예로는 디비닐벤젠, 1,2,4-트리비닐벤젠, 1,3-디비닐나프탈렌, 1,8-디비닐나프탈렌, 1,3,5-트리비닐나프탈렌, 2,4-디비닐비페닐 등을 들 수 있다. 디비닐방향족 탄화수소가 바람직하고, 특히 오르토, 메타 또는 파라 이성체 형태의 디비닐벤젠이 바람직하다. 3종의 이성체들과 기타 화합물의 혼합물인 상업용 디비닐벤젠이 매우 만족스럽다.

임의의 멀티에폭사이드를 사용할 수 있지만, 액체가 보다 용이하게 취급할 수 있고, 방사상 중합체에 있어서 비교적 작은 핵을 형성하기 때문에 액체가 바람직하다. 멀티에폭사이드중에서 에폭사이드화 액체 폴리부타디엔과 같은 에폭사이드화 탄화수소 중합체 및 에폭사이드화 대두유 및 에폭사이드화 면실유와 같은 에폭사이드화 식물성유가 특히 바람직하다. 1,2,5,6,9,10-트리에폭시데칸 등과 같은 기타 에폭시 화합물을 또한 사용할 수 있다.

적합한 멀티이소시아네이트를 예를 들면 벤젠-1,2,4-트리아이소시아네이트, 나프탈렌-1,2,5,7-테트라이소시아네이트 등이 있다. 특히 PAPI-1으로 공지된 시판 제품으로서, 분자당 평균 3개의 이소시아네이트기 및 평균 분자량 약 380을 갖는 폴리알릴폴리이소시아네이트가 적합하다. 상기 화합물은 메틸렌 결합을 통해 결합된 일련의 이소시아네이트 치환된 벤젠으로 가시화할 수 있다.

멀티아지리디닐 화합물로 또한 공지된 멀티이민은 분자당 3개 이상의 아지리딘을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 화합물은 예를 들면 트리(1-아지리디닐)포스핀 옥사이드, 트리(2-메틸-1-아지리디닐)포스핀 옥사이드, 트리(2-에틸-3-데실-1-아지리디닐)포스핀 설파이드 등과 같은 트리아지리디닐 포스핀 옥사이드 또는 설파이드를 포함한다.

멀티알데하이드는 1,4,7-나프탈렌 트리카복시알데하이드, 1,7,9-안트라센 트리카복시알데하이드, 1,1,5-펜탄 트리카복시알데하이드 및 지방족 및 방향족 화합물을 함유하는 유사 멀티알데하이드와 같은 화합물로 나타낸다. 멀티케톤은 1,4,9,10-안트라센테론, 2,3-디아세토닐사이클로헥사논 등과 같은 화합물로 나타낼 수 있다. 멀티무수물을 예를 들면 피로금속성 디무수물, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 등을 포함한다. 멀티에스테르를 예를 들면 디에틸아디페이트, 트리에틸 시트레이트, 1,3,5-트리카복시벤젠 등을 포함한다.

바람직한 멀티할로겐화물은 실리콘 테트라할로겐화물(예를 들면, 실리콘 테트라클로라이드, 실리콘 테트라브로마이드 및 실리콘 테트라요오다이드) 및 트리할로실란(예를 들면, 트리플루오로실란, 트리클로로실란, 트리클로로에틸실란, 트리브로모메틸실란 등)이다. 또한, 1,3,5-트리(브로모메틸)벤젠, 2,4,6,9-테트라클로로-3,7-데카디엔 등과 같은 멀티할로겐 치환된 탄화수소(이때, 할로겐은 에테르 결합, 카보닐 기 또는 탄소 대 탄소 이중 결합과 같은 활성화기에 알파 위치로 탄소 원자에 결합된다)가 바람직하다. 말단 반응성의 중합체에서 리튬 원자에 대해 불활성의 치환체들도 또한 활성 할로겐 함유 화합물에 존재할 수 있다. 양자택일적으로, 전술한 바와 같이 할로겐과 다른 기타 적합한 반응성 기들이 존재할 수 있다.

한 유형 이상의 작용기를 함유하는 화합물을 예를 들면 1,3-디클로로-2-프로판, 2,2-디브로모-3-데카논, 3,5,5-트리플루오로-4-옥타논, 2,4-디브로모-3-펜타논, 1,2,4,5-디에폭시-3-펜타논, 1,2,4,5-디에폭시-3-헥사논, 1,2,11,12-디에폭시-8-펜타데카논, 1,3,18,19-디에폭시-7,14-에이코산디온 등이 있다.

전술한 바와 같은 실리콘 멀티할로겐화물에 추가하여, 기타 금속 멀티할로겐화물, 특히 주석, 납 또는 게르마늄의 멀티할로겐화물을 또한 결합제 및 분지화제로 쉽게 사용할 수 있다. 이들 제제의 이작용성 부분들도 또한 사용할 수 있으며, 이로써 분지된 중합체 보다도 선형 중합체가 생성될 수 있다.

광범위하고도 예시적으로, 단량체 100 g당 약 0.01 내지 4.5 밀리당량 범위의 결합제를 사용할 수 있다. 원하는 무니 점도를 이룩하기 위해 단량체 100 g당 결합제 약 0.01 내지 약 1.5 밀리당량을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 양이 많을수록 말단 반응성 기 또는 불충분한 결합을 함유하는 중합체가 생성되기 쉽다. 리튬 당량당 처리제 1 당량이 최대 분지를 위한 최적량으로 생각된다(이것이 생산 라인에서 바람직한 경우). 결합제를 탄화수소(예를 들면, 사이클로헥산) 용액 형태로, 분배 및 반응에 적합하게 혼합하면서, 최종 반응기의 중합 혼합물에 가할 수 있다.

공중합이 완료된 후, 유기 용매중에서 스티렌-부타디엔 탄성중합체를 회수할 수 있다. 경사분리, 여과, 원심 분리 등과 같은 수단에 의해 유기 용매 및 잔사로부터 스티렌-부타디엔 고무를 회수할 수 있다. 탄소수 약 1 내지 약 4를 함유하는 저급 알코올을 중합체 용액에 첨가하여 유기 용매에서 분절화된 중합체를 침전시키는 것이 종종 바람직하다. 중합체 접합물로부터 분절화된 중합체를 침전시키는데 적합한 저급 알코올로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 노르말-프로필 알코올 및 t-부

틸 알콜을 들 수 있다. 중합체 접합물로부터 고무를 침전시키기 위해 저급 알콜을 사용하므로써 리튬 말단기를 불활성화시켜 리빙 중합체를 "불활성화(kill)"시킨다. 분절화된 중합체를 용액에서 회수한 후, 증기 스트립핑을 적용하여 고무중에서 휘발성 유기 화합물의 양을 감소시킬 수 있다.

타이어 트레드용 배합물을 제조할 때 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무를 사용하는 것과 관련된 유리한 효과가 있다. 예를 들면, 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무를 천연 고무와 배합하여 탁월한 구름 저항성, 견인 및 트레드 마모 특성을 나타내는 승용차 타이어용 트레드용 배합물을 제조할 수 있다. 트레드 마모가 중요한 경우, 블렌드에 고도의 시스-1,4-폴리부타디엔을 또한 혼입할 수 있다. 어떤 경우에도, 상기에 의해 제조한 타이어의 견인, 트레드 마모 및 구름 저항성을 개선시키기 위해 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무를 사용할 수 있다.

본 발명은 하기 실시예로서 예시하며, 이것은 단순히 예시를 목적으로 나타낸 것이며, 본 발명의 범위를 제한하거나 실행할 수 있는 방식을 제한하는 것으로 간주해서는 않된다. 달리 구체적으로 나타내지 않는 한, 부 및 퍼센트는 중량을 기준으로 나타낸다.

#### 실시예

1,3-부타디엔을 폴리부타디엔(PBD)으로 단독중합하거나, 이소프렌을 폴리이소프렌(PI)으로 단독 중합하거나, 스티렌 및 1,3-부타디엔을 스티렌-부타디엔 고무(SBR)로 공중합하거나, 스티렌, 이소프렌 및 1,3-부타디엔을 스티렌-이소프렌-부타디엔 고무(SIBR)로 삼원공중합할 때 본 발명의 바륨계 촉매를 사용할 수 있다. 본 발명의 바륨계 촉매 시스템은 동일 반응계에서 제조할 수 있거나 또는 미리제조할 수 있다. 그러나, 본 실시예에서, 바륨계 촉매 시스템은 동일 반응계에서 제조했다.

#### 1,3-부타디엔의 단독중합

3구 크라운 캡이 장착된, 질소하에 냉각시킨 28 온스(828 ml) 용량의 음료수 병에 헥산중의 20 중량%의 1,3-부타디엔 단량체를 함유하는 프리믹스 400 g을 가한 후 바륨 2-에틸 헥소사이드 0.80 밀리몰(2 에틸헥실 알콜의 바륨 염)을 가했다. n-부틸리튬 1.6 밀리몰 및 리튬 3차 부톡사이드 6.40 밀리몰을 사용하므로써 환원 반응을 수행했다. 용액은 투명하고, 70°C에서 가열할 때 분홍색으로 변했다. 3 시간의 중합 후, 생성물을 분리하고 안정화시켰다.

#### 용액 SBR의 제조

기계적 교반기가 장착되고, 질소 블랭킷하에 있는 1 갤론(3.785 리터) 용량의 반응기에 10%/90% 조성을 갖는 스티렌/부타디엔 프리믹스를 채웠다. 프리믹스 온도가 80°C에 이를때까지 반응기에 열을 가했다. 이때, 촉매를 도입했다. 촉매는 바륨 2-에틸 헥소사이드(헥산에 용해될 수 있는 2-에틸 헥실 알콜의 바륨 염)를 함유했으며, 이를 단량체 100 g 당 1 밀리몰의 양으로 도입했다. 그후 단량체 100 g을 기준으로 n-부틸 리튬 2 밀리몰 및 리튬 3차-부톡사이드 4 밀리몰을 가했다. 촉매를 미리제조하거나 또는 개별적으로 가할 수 있다. 여러 시간 간격으로 샘플을 취하여 기체 크로마토그래피(GC) 분석으로 분석했다. 데이터에 의하면 프리믹스(단량체 + 헥산)형태의 10/90 단량체 조성물에 의해 10% 스티렌 및 90% 부타디엔의 균일한 조성을 갖는 공중합체가 생성되었다고 나타났다. 따라서, 중합에 의해 랜덤 공중합체를 제조했다. 중합체를 분석하고, DSC,  $C^{13}$ NMR 및 GPC로 동정했다. 하기 표 1의 데이터는 본 발명의 일반적인 절차를 사용하여 제조한 다양한 유형의 용액 SBR을 나타냈다.

[표 1]

스티렌-부타디엔 공중합체

중합체중의 스티렌/부타디엔의 조성비	Tg	미세구조 1,2 함량	무니 점도
10/90	-84	8%	61.0
15/85	-78	8%	62
20/80	-73	7%	64
25/75	-66	7%	44
30/70	-61	6%	40
35/65	-53	6%	39
40/60	-48	6%	32
50/50	-29	6%	34
60/40	-14	6%	31
70/30	11	-	39
80/20	35	-	-

모든 상기 SBR 공중합체들은 낮은 비닐 함량 및 랜덤 스티렌 서열을 갖는다.

폴리부타디엔의 제조

이 실험에서는, 1,3-부타디엔 단량체를 질소 대기하에 1 갤론(3.785 L) 용량의 반응기에 채웠다. 반응기 온도를 80°C로 상승시켰다. 헥산중 1,3-부타디엔 2000 g(20% 부타디엔)을 함유하는 상기 반응기에 바륨 2-에틸 헥소옥사이드 4.0 밀리몰(2-에틸헥실알콜의 바륨 염)을 첨가했다. 그 후 n-부틸리튬 8.0 밀리몰 및 리튬 3차-부톡사이드 16 밀리몰을 첨가했다. 중합 반응을 1,3-부타디엔의 90 내지 95%를 중합체에 혼입할 때까지 지속시켰다. 중합체를 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀(산화방지제)로 안정화시키고, 밤새 건조시켰다. DSC에 의해 중합체 동정을 수행하여 유리 전이 온도를 얻고, 미세 구조 분석을 위해 C<sup>13</sup>NMR을 수행했다. 표 2의 데이터는 상기 절차로 제조한 중합체의 특성을 나타낸다.

[표 2]

폴리부타디엔의 제조

샘플 번호	비닐	시스 1,4	트랜스 1,4	Tg	Tm (°C)
133/132	7.5	24.7	67.8	-91.58	-20.75
	9.0	29.3	61.7	-94.06	-14.15

SIBR의 제조

1 갤론의 반응기에 헥산중 20 중량%의 스티렌/이소프렌/1,3-부타디엔을 함유하는 건조 프리믹스 2000 g을 채웠다. 스티렌 대 이소프렌 대 1,3-부타디엔의 비율은 25:50:25이다. 반응기 온도를 80°C로 조절하고, 4 밀리몰의 바륨 2-에틸 헥소옥사이드(2-에틸헥실알콜의 바륨 염)를 가한 후 n-부틸 리튬 8 밀리몰 및 리튬 3차-부틸옥사이드(3차-부틸알콜의 리튬 염) 16 밀리몰을 가했다. 중합을 진행시켰다. GC로 반응기 내용물을 분석했다. 확실한 전환후, GC로 3개의 잔류 단량체 농도를 얻었다. 중합을 완료시킨 후, 중합체 접합물은 비우고 산화방지제로 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀을 가하여 중합체를 안정화시켰다. 중합체 전환물을 건조시키고, 중합체를 분리하여 동정했다.

발명의 효과

본 발명의 스티렌-부타디엔 고무를 천연 고무와 배합하여 탁월한 구름 저항성, 견인 및 트레드 마모 특성을 나타내는 승용차 타이어용 트레드용 배합물을 제조할 수 있다. 트레드 마모가 중요한 경우, 블렌드에 고도의 시스-1,4-폴리부타디엔을 또한 혼입할 수 있다. 어떤 경우에도, 상기에 의해 제조한 타이어의 견인, 트레드 마모 및 구름 저항성을 개선시키기 위해 본 발명의 스티렌-부타디엔 고무를 사용할 수 있다.

본원에 제공된 설명에 의거 본 발명에 변화가 가능하다. 본 발명을 예시할 목적으로 특정 대표적인 구체에 및 설명을 나타냈지만, 당해 분야에 숙련자들은 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 여러 가지 변화 및 변형을 이룩할 수 있다고 생각할 것이다. 따라서, 하기 첨부된 특허청구범위에 의해 정의된 바와 같이 본 발명의 의도한 전 범위내에 있는 기술한 특정 구체에서 변화를 이룩할 수 있다고 생각된다.

(57) 청구의 범위

**청구항 1.**

(a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성되고, 리튬 알콕사이드 대 바륨 알콕사이드의 몰비가 약 1:1 내지 약 20:1의 범위임을 특징으로 하는 촉매 시스템.

**청구항 2.**

(a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성되는 촉매 시스템 존재하에 유기 용매중에서 스티렌 및 1,3-부타디엔을 공중합함을 특징으로 하는 공정에 의해 50% 내지 80% 범위의 트랜스 및 5% 내지 10% 범위의 낮은 비닐 함량의 랜덤 스티렌-부타디엔 고무를 합성하는 방법.

**청구항 3.**

(a) 오가노리튬 화합물, (b) 바륨 알콕사이드 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성되는 촉매 시스템 존재하에 유기 용매중에서 1,3-부타디엔을 중합함을 특징으로 하는 공정에 의해 약 5% 내지 약 15% 범위의 비닐 함량을 갖는 트랜스 폴리부타디엔 고무를 합성하는 방법.

**청구항 4.**

(a) 리튬, 칼륨, 마그네슘, 나트륨, 알루미늄, 아연 및 주석으로 구성된 군중에서 선택된 금속의 오가노금속성 화합물, (b) 바륨 화합물 및 (c) 리튬 알콕사이드로 필수적으로 구성됨을 특징으로 하는 촉매 시스템.

**청구항 5.**

타이어 트레드용 배합물로서 특히 유용한 스티렌-부타디엔 고무에 있어서,

상기 스티렌-부타디엔 고무가,

스티렌 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 및 부타디엔 약 70 중량% 내지 약 90 중량%에서 유도되는 반복 단위로 구성되고, 상기 스티렌에서 유도된 반복 단위의 98% 이상이 5 미만의 반복 단위를 함유하는 블록내에 있고, 스티렌에서 유도된 반복 단위의 40% 이상이 단지 하나의 반복 단위를 함유하는 블록내에 있고,

50% 내지 80% 범위의 트랜스 함량을 가지며,

10% 내지 45% 범위의 시스 함량을 가지고,

5% 내지 10% 범위의 비닐 함량을 가지며,

고무의 총 스티렌 함량이 10% 이상 차이가 나는 스티렌 함량을 갖는 것으로, 100 이상의 반복 단위를 갖는 분절이 고무내에 존재하지 않는 스티렌-부타디엔 고무.