



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0111703
 (43) 공개일자 2010년10월15일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 <i>C08F 8/30</i> (2006.01) <i>C08F 8/10</i> (2006.01)
 <i>C08F 279/02</i> (2006.01) <i>C08L 55/02</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2010-7016796</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월26일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2010년07월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2008/088366</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/086477
 국제공개일자 2009년07월09일</p> <p>(30) 우선권주장
 61/017,481 2007년12월28일 미국(US)
 61/044,769 2008년04월14일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 가부시킴가이사 브리지스톤
 일본 도쿄도 104-8340 주오구 교오바시 1초메 10
 방 1코</p> <p>(72) 발명자
 루오 스티븐
 미국 44301 오하이오주 애크론 사우스 메인 스트리트
 1655 브리지스톤 아메리카스 센터 포 리서치 앤드
 테크놀로지
 오자와 요이치
 일본 1870042 도쿄도 코다이라-시 나카마치
 221-3-604
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 이중희, 장수길</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 관능화된 중합체 및 제조 및 사용 방법

(57) 요약

관능화된 중합체는 중합체 사슬 및 1 이상의 디실릴아미노기를 포함하는 말단 관능기를 포함한다. 중합체는 말단 활성 중합체 사슬 및 1 이상의 디실릴아미노기 및 말단 활성 중합체와 반응할 수 있는 기를 포함하는 화합물의 반응 생성물일 수 있다. 이와 같은 화합물을 제조 및 사용하는 방법과 중합체 및 1 이상의 충전제 입자 유형을 함유하는 조성물과 그와 같은 조성물로부터 제공되는 가황물 또한 제공된다.

(72) 발명자

폴튼 제이슨

미국 44301 오키오주 애크론 사우스 메인 스트리트
1655 브리지스톤 아메리카스 센터 포 리서치 앤드
테크놀로지

브롬바흐 데니스 알

미국 44301 오키오주 애크론 사우스 메인 스트리트
1655 브리지스톤 아메리카스 센터 포 리서치 앤드
테크놀로지

하야스 마이클 더블유

미국 44301 오키오주 애크론 사우스 메인 스트리트
1655 브리지스톤 아메리카스 센터 포 리서치 앤드
테크놀로지

특허청구의 범위

청구항 1

말단 활성 중합체를 디실릴아미노기 및 말단 활성 중합체와 반응할 수 있는 기를 포함하는 화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 관능화된 중합체 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 말단 활성 중합체와 반응할 수 있는 기가 (티오)케토, 에폭시 및 에피티오로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 말단 활성 중합체와 반응할 수 있는 기가 케토기인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화합물이 추가로, 각각 방향족 고리 C 원자에 직접 결합한 1 이상의 질소 원자를 임의로 포함하는 2 이상의 방향족기를 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 디실릴아미노기의 각 Si 원자가 C₁-C₆ 알킬기에 결합되는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 화합물이 1 초과 10 이하의 디실릴아미노기를 포함하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 1 초과 10 이하의 디실릴아미노기 각각의 N 원자가 방향족 고리 C 원자와 직접 결합하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 중합체가 디엔 머를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 중합체가 약 ~95 % 이상의 시스-1,4-연결 함량을 갖는 방법.

청구항 10

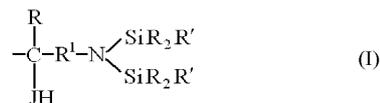
제1항에 있어서, 상기 반응이 액체 지방족 탄화수소를 포함하는 용매 시스템 내에서 수행되는 방법.

청구항 11

디실릴아미노기 및 헤테로원자를 포함하는 기의 잔기를 포함하는 말단 잔기를 포함하는 중합체.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 말단 잔기가 아래의 일반식을 갖는 중합체.



(상기 식에서 각 R이 개별적으로 수소 원자 또는 치환된 또는 비치환된 1가 유기기이고; J가 0 또는 S 원자이고; 각 R'가 개별적으로 R이거나 또는 R'기 둘 다가 함께 디실릴아미노기의 두 Si 원자 및 N 원자와 함께 고리형 관능성을 형성하는 치환된 또는 비치환된 2가 유기기를 형성한다)

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 C 원자에 부착된 R기가 메틸기인 중합체.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 R¹이 C₁-C₆ 알킬렌기인 중합체.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 C 원자에 부착된 R기가 치환된 페닐기인 중합체.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 R¹이 페닐렌기인 중합체.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 R'가 R이고 각 Si 원자에 부착된 각 R이 개별적으로 C₁-C₆ 알킬기인 중합체.

청구항 18

제11항에 있어서, 상기 중합체가 디엔 머플 포함하고, 약 95 % 이상의 시스-1,4-연결 함량을 갖는 중합체.

청구항 19

한 유형 이상의 입자 충전제 및 제11항 내지 제18항 중 어느 한 항의 중합체를 포함하는 가황물.

청구항 20

제19항의 가황물을 포함하는 물품.

명세서

배경기술

- [0001] 고무 제품, 예컨대 타이어 트레드는 종종 1 이상의 보강재, 예컨대 미립자 카본 블랙 및 실리카를 함유하는 탄성중합체 조성물로 제조된다; 예를 들면 문헌 [The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th ed. (1990), pp. 603-04] 참조.
- [0002] 타이어 트레드에 있어서는 우수한 마찰력 및 내마모성이 일차적 고려 사항이다; 그러나 자동차 연비 문제는 타이어의 작동중의 열 축적 및 히스테리시스(hysteresis)의 감소와 관련이 있는 구름(rolling) 저항의 최소화를 주장한다. 공교롭게도, 우수한 도로 마찰력을 제공하도록 설계된 조성물로 제조된 트레드는 일반적으로 증가된 구름 저항을 보인다.
- [0003] 충전제(들), 중합체(들) 및 첨가제들은 통상적으로 이와 같은 성질들의 허용 가능한 절충 또는 균형을 제공하도록 선택된다. 보강 충전제(들)가 탄성중합체 물질(들) 전체에 잘 분산되도록 하는 것은 가공성을 강화시키며 물성을 개선하는 역할을 한다. 충전제의 분산을, 그들의 탄성중합체(들)와의 상호작용을 증가시킴으로써 개선시킬 수 있다. 이러한 유형의 시도의 예는 통상적으로 말단에서 중합체의 화학적 개질, 표면 그래프팅, 배합 물질의 표면 산화 및 선택적 반응성 촉진제 존재하의 고온 혼합을 포함한다.
- [0004] 다양한 탄성중합체 물질이 종종 예컨대 타이어 부품과 같은 가황물의 제조에 사용된다. 천연 고무 이외에, 가장 흔하게 사용되는 것 중 일부는 흔히 촉매를 사용하는 공정에 의하여 생성되는 고-시스 폴리디엔 및 흔히 음이온 개시제를 사용하는 공정에 의하여 생성되는 스티렌/부타디엔 혼성중합체를 포함한다. 고-시스 폴리디엔 내에 도입될 수 있는 관능성은 종종 음이온 개시된 스티렌/부타디엔 혼성중합체로 내로 도입될 수 없고, 그 역도 성립한다.
- [0005] 란타나이드계 촉매로 제조된 시스-1,4-폴리디엔은 종종 선형 구조를 갖고, 이는 개선된 인장 특성, 개선된 내마모 및 내피로성 및 히스테리시스 손실의 감소를 제공한다고 여겨진다. 따라서 이와 같은 1,4-폴리디엔은 측면

벽 및 트레드와 같은 타이어 부품에 사용하기에 특히 적절하다.

발명의 내용

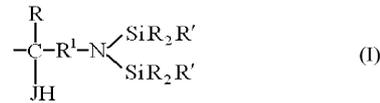
[0006]

요약

[0007]

일 태양에서 디실릴아미노기를 포함하는 말단 잔기를 갖는 중합체가 제공된다. 말단 잔기는 디실릴아미노기(들) 외에 1 이상의 헤테로원자를 포함하는 기를 포함하는 화합물의 라디칼일 수 있다. 특정 실시예에서, 말단 잔기는 아래의 화학식을 가질 수 있다.

[0008]



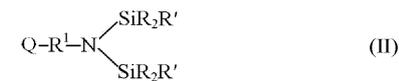
[0009]

상기 식에서 각 R이 개별적으로 수소 원자 또는 치환된 또는 비치환된 1가 유기(예컨대, 히드록카르빌)기이고; R¹이 치환된 또는 비치환된 2가 유기기, 예컨대 히드록카르빌렌기이나 여기에 제한되지는 않으며; J가 O 또는 S 이고; 각 R'가 개별적으로 R이거나 또는 R'기 둘 다가 함께 디실릴아미노기의 두 Si 원자 및 N 원자와 함께 고리형 관능성을 구성하는 치환된 또는 비치환된 2가 유기기를 형성한다.

[0010]

다른 태양에서 말단 활성(예컨대, 탄소음이온성 또는 의사-리빙(living)) 중합체 사슬 및 디실릴아미노기와 (티오)케토 또는 에폭시(또는 S 유사체, 즉 에피티오)기와 같은, 말단 활성 중합체와 반응할 수 있는 기 둘 다를 포함하는 화합물의 반응 생성물을 포함하는 관능화된 중합체가 제공된다. 이 유형의 관능성 중합체를 제조하는데 유용한 방법 또한 제공된다. 특정한 실시예에서, 중합체와 반응하는 화합물(여기서 "반응성 화합물"로도 지칭된다)은 아래의 화학식에 의해 정의된 구조를 가질 수 있다.

[0011]



[0012]

상기 식에서 R, R' 및 R¹는 상기와 같이 정의되며 Q는 말단 활성 중합체와 반응할 수 있는 헤테로원자 함유기이고; 특정 실시예에서 Q는 아래의 화학식 중 하나를 가질 수 있다.

[0013]



[0014]



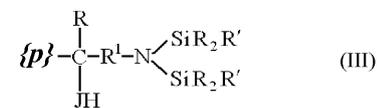
[0015]

상기 식에서 R 및 J는 상기와 같이 정의된다.

[0016]

추가 태양에서 아래의 화학식으로 정의되는 거대분자가 제공된다.

[0017]



[0018]

상기 식에서 {p}는 중합체 사슬을 나타내고 R, R', R¹ 및 J는 상기와 같이 정의된다.

[0019]

어떻게 특정 되든 관계없이, 중합체는 예컨대 카본 블랙 및 실리카와 같은 입자 충전제와 상호작용할 수 있다. 입자 충전제 및 그와 같은 중합체를 포함하는 가황물을 포함한 조성물 및 그와 같은 조성물의 제공 및 사용 방법 또한 제공된다.

[0020]

이들 태양 중 임의의 것 또는 각각에서, 중합체는 직접 결합된 방향족 펜던트(pendent)기를 포함할 수 있고 실질적으로 선형일 수 있으며/있거나 중합체 사슬 내부에 및/또는 중합체 사슬로부터 매달린 불포화를 포함할 수 있다. 이 불포화는 폴리엔 머(mer) 단위의 도입으로부터 기인할 수 있고 바람직하게는 중합체 사슬을 따라 실질적으로 무작위적이다.

[0021]

본 발명의 다른 태양은 하기의 예시적인 실시예의 설명으로부터 당업자에게 명백할 것이다. 설명의 이해를 돕

기 위하여, 특정한 정의를 바로 아래에 제공한다. 이들은 주위의 문맥이 반대의 의도를 명백하게 표시하지 않는 한, 전체에 적용될 것을 의도한다:

- [0022] "중합체"는 1 이상의 단량체의 중합 생성물이며, 단독-, 공-, 삼원-, 사원공중합체 등을 포함한다;
- [0023] "거대분자"는 그 구조 내에 2 이상의 중합체 사슬을 포함하는 화학물질을 의미한다;
- [0024] "머" 또는 "머 단위"는 단일 반응물 분자로부터 유도된 중합체의 일부를 의미한다(예, 에틸렌 머는 일반식 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 를 가짐);
- [0025] "공중합체"는 2 개의 반응물, 통상적으로 단량체로부터 유도된 머 단위를 포함하는 중합체를 의미하며, 랜덤, 블록, 세그먼트, 그래프트 등의 공중합체를 포함한다;
- [0026] "혼성중합체"는 2 이상의 반응물, 통상적으로 단량체로부터 유도된 머 단위를 포함하는 중합체를 의미하며, 공중합체, 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 포함한다;
- [0027] "(티오)케토"는 케토 또는 티오케토를 의미한다;
- [0028] "치환된"은 해당 기의 의도하는 목적을 방해하지 않는 이종원자 또는 관능기(예컨대, 히드로카르빌기)를 포함하는 것을 의미한다;
- [0029] "직접 결합된"이라는 것은 원자 또는 기가 개입 또는 개재됨이 없이 공유적으로 부착되는 것을 의미한다;
- [0030] "폴리엔"은 그 최장 부분 또는 사슬 내에 2 이상의 이중 결합이 위치하는 분자를 의미하며, 구체적으로 디엔, 트리엔 등을 포함한다;
- [0031] "폴리디엔"은 1 이상의 디엔으로부터의 머 단위를 포함하는 중합체를 의미한다;
- [0032] "phr"은 100 중량부(pbw) 고무당 pbw를 의미한다;
- [0033] "라디칼"은 반응의 결과로서 임의의 원자를 얻거나 또는 잃는지의 여부와 관계 없이, 다른 분자와 반응 후 잔존하는 분자의 부분을 의미한다;
- [0034] "비배위결합 음이온"은 입체적 장애 때문에 예컨대, 촉매 시스템의 활성 중심과 배위 결합을 형성하지 않는 입체적으로 부피가 큰 음이온을 의미한다;
- [0035] "비배위결합 음이온 전구체"는 반응 조건 하에서 비배위결합 음이온을 형성할 수 있는 화합물을 의미한다;
- [0036] "말단"은 중합체 사슬의 단부를 의미한다; 그리고
- [0037] "말단 잔기"는 말단에 위치하는 기 또는 관능기를 의미한다.
- [0038] 본 문서 전체에서 %의 형태로 제시된 모든 값은 주변의 문맥이 반대의 의도를 명백히 나타내지 않는 한, 중량%를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 상기 요약된 관능화된 거대분자 물질은 1 이상의 디실릴아미노기 및 말단 활성 중합체와 반응할 수 있는 기(여기서 이하 "관능화제")를 포함하는 1 이상의 화합물을 도입함으로써 제공될 수 있다. 완전한 또는 거의 완전한 관능화를 달성하기 위해 통상적으로 과량의 관능화제(들)가 사용되지만, 관능화제(들) 대 중합체 사슬의 몰 비를 조정하여 관능화된 중합체의 양을 조절할 수 있다.
- [0040] 중합체는 탄성중합체일 수 있으며, 폴리엔, 특히 디엔 및 트리엔으로부터 유도된 것과 같은 불포화를 포함하는 머 단위를 포함할 수 있다. 예시적인 폴리엔은 C_4 - C_{12} 디엔, 특히 공액 디엔, 예컨대 1,3-부타디엔, 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, 2,4-헥사디엔 등을 포함하나 여기에 제한되지 않는다.
- [0041] 의도한 최종 용도에 따라, 중합체 사슬 중 1 이상은 예를 들면 비닐 방향족 머, 특히 C_8 - C_{20} 비닐 방향족, 예컨대 스티렌, α -메틸 스티렌, p-메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, 비닐 나프탈렌 등의 혼입에 의하여 제공될 수 있는 펜던트 방향족 기를 포함할 수 있다. 1 이상의 폴리엔과 함께 사용할 경우, 펜던트 방향족성을 갖는 머 단위는 전체 머 함량을 기준으로 중합체 사슬의 ~1 내지 ~50 %, ~10 내지 ~45 % 또는 ~20 내지 ~35 %를 구성할 수 있다; 이러한 혼성중합체의 미세구조는 무작위적일 수 있다, 즉 구성 단량체의 각 유형으로부터 유도된 머 단위

는 블록을 형성하지 않으며, 그 대신 본질적으로 비-반복적인 방식으로 혼입된다. 무작위적 미세구조는 일부 최종 사용 분야, 예컨대 타이어 트레드의 제조에 사용되는 고무 조성물에서 특정한 이익을 제공할 수 있다.

- [0042] 예시적인 탄성중합체는 SBR로도 알려진, 1 이상의 폴리엔 및 스티렌의 혼성중합체, 예컨대 폴리(스티렌-co-부타디엔)을 포함한다.
- [0043] 폴리엔은 여러가지 방법으로 중합체 사슬에 혼입될 수 있다. 특히 타이어 트레드 분야의 경우, 이와 같은 혼입 방식을 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 총 폴리엔 함량을 기준으로 ~10 내지 ~80 %, 임의로 ~25 내지 ~65 %의 수치 백분율로 주어지는 전체 1,2-미세구조를 갖는 중합체 사슬이 특정한 최종 사용의 분야에 바람직할 수 있다. 총 폴리엔 함량을 기준으로 ~50 % 이하, 바람직하게는 ~45 % 이하, 더욱 바람직하게는 ~40 % 이하, 또 더 바람직하게는 ~35 % 이하 및 가장 바람직하게는 ~30 % 이하의 전체 1,2-미세구조를 갖는 중합체는 실질적으로 선형으로 여겨진다. 특정한 최종 용도 분야의 경우, 1,2-연결의 함량을 더 적게, 예를 들면 약 7 % 미만, 약 5 % 미만, 약 2 % 미만 또는 약 1 % 미만으로 유지하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0044] 중합체의 수평균 분자량(M_n)은 통상적으로 켄칭된 샘플이 ~2 내지 ~150, 더 통상적으로는 ~2.5 내지 ~125, 또 더 통상적으로는 ~5 내지 ~100, 가장 통상적으로는 ~10 내지 ~75의 검 무니(Mooney) 점도($ML_4/100$ °C)를 보이는 정도이다.
- [0045] 상기 유형의 중합체는 유화 중합 또는 용액 중합에 의하여 생성될 수 있으며, 용액 중합은 무작위성, 미세구조 등과 같은 성질에 대해 더 큰 조절을 제공한다. 용액 중합은 약 20 세기 중반 이후로 실시되어 왔으며, 따라서 그 일반적인 태양이 당업자에게 공지되어 있다; 그럼에도 불구하고, 참조의 편의를 위하여 여기에 특정 태양을 제공한다.
- [0046] 목적하는 중합체의 성질에 따라, 용액 중합의 구체적인 조건은 크게 변경될 수 있다. 하기의 논의에서, 음이온적으로 개시되는(리빙) 중합을 우선 설명한 후, 배위 촉매(의사-리빙) 중합을 설명한다. 이들 설명 이후에, 이렇게 생성된 중합체의 관능화 및 가공을 논의한다.
- [0047] 용액 중합은 통상적으로 개시제를 포함한다. 예시적인 개시제는 오르가노리튬 화합물, 특히 알킬리튬 화합물을 포함한다. 오르가노리튬 개시제의 예는 N-리튬옥사헥사메틸렌이민; n-부틸리튬; 트리부틸주석 리튬; 디알킬아미노리튬 화합물, 예컨대 디메틸아미노리튬, 디에틸아미노리튬, 디프로필아미노리튬, 디부틸아미노리튬 등; 디알킬아미노알킬리튬 화합물, 예컨대 디에틸아미노프로필리튬; 및 C_1 - C_{12} , 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬기를 포함하는 트리알킬스테닐리튬 화합물을 포함한다.
- [0048] 다관능성 개시제, 즉 1 초과개의 리빙 말단을 갖는 중합체를 형성할 수 있는 개시제 또한 사용할 수 있다. 다관능성 개시제의 예는 1,4-디리티오부탄, 1,10-디리티오데칸, 1,20-디리티오에이코산, 1,4-디리티오벤젠, 1,4-디리티오나프탈렌, 1,10-디리티오안트라센, 1,2-디리티오-1,2-디페닐에탄, 1,3,5-트리리티오벤젠, 1,5,15-트리리티오에이코산, 1,3,5-트리리티오시클로헥산, 1,3,5,8-테트라리티오데칸, 1,5,10,20-테트라리티오에이코산, 1,2,4,6-테트라리티오시클로헥산 및 4,4'-디리티오비페닐을 포함하나 여기에 제한되지 않는다.
- [0049] 오르가노리튬 개시제 외에, 소위 관능화된 개시제도 또한 유용할 수 있다. 이들은 중합체 사슬에 혼입되게 되어 사슬의 개시된 말단에 관능기를 제공한다. 이와 같은 물질의 예는, 디이소프로페닐벤젠과 같은 화합물과 임의로 사전-반응된, 예컨대 치환된 알디민, 케티민, 2차 아민 등과 같은 N-함유 유기 화합물과, 오르가노리튬 화합물의 반응 생성물(예를 들면 미국 특허 제5,153,159호 및 제5,567,815호 참조) 및, 리튬화 아릴 티오아세탈(예를 들면 미국 특허 제7,153,919호 참조)를 포함한다.
- [0050] 유용한 음이온 중합 용매는 다양한 C_5 - C_{12} 고리형 및 비고리형 알칸과 그들의 알킬화 유도체, 특정한 액체 방향족 화합물 및 그의 혼합물 등을 포함한다. 당업자는 다른 유용한 선택 및 조합을 숙지하고 있다.
- [0051] 용액 중합에서, 무작위화 및 비닐 함량(즉 1,2-미세구조) 모두는 중합 성분 내에 배위제, 일반적으로 극성 화합물의 포함을 통해 증가될 수 있다. 개시제 1 당량당 90 이하 또는 초과 당량의 배위제를 사용할 수 있으며, 그 양은 예를 들면 목적하는 비닐 함량, 사용한 비-폴리엔 단량체 수준, 반응 온도 및 사용한 특정 배위제의 성질에 의존한다. 배위제로 유용한 화합물로는 비결합 전자쌍을 갖는 헤테로원자(예, O 또는 N)를 포함하는 유기 화합물을 포함한다. 예는 모노- 및 올리고-알킬렌 글리콜의 디알킬 에테르; 왕관 에테르; 3차 아민, 예컨대 테트라메틸에틸렌 디아민; THF; THF 올리고머; 선형 및 고리형 올리고머 옥솔라닐 알칸(예를 들면 미국 특허 제 4,429,091호 참조), 예컨대 2,2-비스(2'-테트라히드로푸릴)프로판, 디-피페리딜 에탄, 헥사메틸포스포르아미드,

N,N'-디메틸피페라진, 디아자비시클로옥탄, 디에틸 에테르, 트리부틸아민 등을 포함한다.

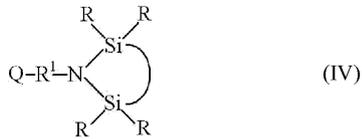
- [0052] 당업자는 용액 중합에 통상적으로 사용되는 조건을 숙지하나, 참조의 편의를 위해 대표적인 설명을 제공한다. 다음은 회분식 공정에 기초하지만, 이 설명을 반-회분식, 연속식 등의 공정으로 확대시키는 것은 당업자의 역량 내에 속한다.
- [0053] 용액 중합은 통상적으로 용매 및 단량체(들)의 블렌드를 적절한 반응 용기에 채우고, 종종 용액 또는 블렌드의 일부로 첨가되는 배위제(사용할 경우) 및 개시제를 첨가함으로써 시작된다; 대안으로서 단량체(들) 및 배위제를 개시제에 첨가할 수 있다. 절차는 통상적으로 무수, 혐기 조건하에서 실시한다. 반응물을 약 150 °C 이하의 온도로 가열하고, 교반할 수 있다. 소정의 전환율에 도달한 후, 열원(사용할 경우)을 제거할 수 있으며, 단지 중합을 위하여 반응 용기를 보유하고자 할 경우, 반응 혼합물을 관능화 및/또는 쉼팅을 위해 후-중합 용기로 옮긴다.
- [0054] 음이온 기술에 따라 제조된 중합체는 일반적으로 ~50,000 내지 ~500,000 달톤의 M_n 을 가질 수 있지만, 특정 실시예에서는 수 평균 분자량이 ~75,000 내지 ~250,000 달톤 또는 심지어는 ~90,000 내지 ~150,000 달톤 범위일 수 있다.
- [0055] 특정 최종 용도의 분야는 음이온(리빙) 중합을 통해 달성하기 어렵거나 비효율적일 수 있는 성질을 갖는 중합체를 요구한다. 예를 들면, 일부 분야에서, 높은시스-1,4-연결 함량을 갖는 공액 디엔 중합체가 바람직할 수 있다. 폴리디엔은 (리빙 중합에 사용된 개시제와 반대로) 촉매를 사용하는 공정에 의하여 생성될 수 있으며, 의사-리빙 성질을 나타낼 수 있다.
- [0056] 일부 촉매 시스템은 우선적으로 시스-1,4-폴리디엔을 생성하나 다른 것들은 우선적으로 트랜스-1,4-폴리디엔을 제공한다. 당업자는 각 유형의 시스템의 예에 익숙하다. 본 명세서의 나머지 부분은 특정한 시스-특이적 촉매 시스템에 기초하나, 이것은 예시의 목적일 뿐이며 관능화 방법 및 화합물을 제한하는 것으로 간주되지 않는다.
- [0057] 예시적인 배위 촉매 시스템은 공액 디엔 단량체를 중합하는데 유용한 것으로 알려진 란타나이드 금속을 사용할 수 있다. 특히, 공액 디엔의 1 이상의 유형으로부터 시스-1,4-폴리디엔을 제공하기 위해 란타나이드 화합물을 포함하는 촉매 시스템을 사용할 수 있다.
- [0058] 바람직한 란타나이드계 촉매 조성물은 예컨대 미국 특허 제6,699,813호 및 거기에 인용된 특허 문서에 상세히 기술된다. 용어 "촉매 조성물"은 성분의 단순 혼합물, 물리적 또는 화학적 인력에 의해 야기된 다양한 성분의 복합물, 성분 일부 또는 전부의 화학적 반응 생성물 또는 앞의 것들의 조합을 포함하도록 의도된다. 여기서 참조의 편의 및 용이성을 위해 축약된 설명이 제공된다.
- [0059] 예시적인 란타나이드 촉매 조성물은 (a) 란타나이드 화합물, 알킬화제 및 (비록 란타나이드 화합물 및/또는 알킬화제가 할로젠 원자를 함유할 시 할로젠-함유 화합물의 사용은 임의적이지만) 할로젠-함유 화합물; (b) 란타나이드 화합물 및 알루미늄옥산; 또는 (c) 란타나이드 화합물, 알킬화제 및 비배위결합 음이온 또는 그 전구체를 포함한다.
- [0060] 다양한 란타나이드 화합물 또는 그의 혼합물이 사용될 수 있다. 이들 화합물은 바람직하게는 탄화수소 용매, 예컨대 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, (디)에틸벤젠, 메시틸렌 등; 지방족 탄화수소, 예컨대 선형 및 분지형 C_5 - C_{10} 알칸, 석유 에테르, 케로센, 석유 스피릿 등; 또는 지환족 탄화수소, 예컨대 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 메틸시클로헥산 등에 가용성지만, 탄화수소 불용성 란타나이드 화합물은 중합 매질 내에 현탁될 수 있다. 바람직한 란타나이드 화합물은 1 이상의 Nd, La 또는 Sm 원자를 포함하는 것들 또는 디디튬(모나자이트 모래로부터 얻는 희토류 원소의 상업적인 혼합물)을 포함하는 것들을 포함한다. +3 산화 상태의 란타나이드 원자를 갖는 화합물이 통상적으로 사용되나 란타나이드 화합물 내의 란타나이드 원자(들)는 임의의 수의 산화 상태일 수 있다. 예시적인 란타나이드 화합물은 카르복실레이트, 오르가노포스페이트, 오르가노포스포네이트, 오르가노포스피네이트, 크산테이트, 카르바메이트, 디티오카르바메이트, β -디케토네이트, 알콕시드, 아릴옥시드, 할라이드, 의사-할라이드, 옥시할라이드 등을 포함한다; 이들 유형의 란타나이드 화합물 각각의 수많은 예를 상기 미국 특허 제6,699,813호에서 찾을 수 있다.
- [0061] 통상적으로, 란타나이드 화합물은 1 이상의 알킬화제, 즉 히드로카르빌기를 다른 금속으로 이송할 수 있는 유기 금속 화합물과 함께 사용된다. 통상적으로, 이들 시약은 1, 2 및 3족 금속과 같은 전기양성적 금속의 유기금속 화합물이다. 예시적인 알킬화제는 오르가노알루미늄 화합물 및 오르가노마그네슘 화합물을 포함한다. 오르가노알루미늄 화합물은 (1) n이 1 내지 3의 정수이고, 각 R^2 는 개별적으로 C 원자를 통해 Al 원자에 연결된 1가

유기기이며(N, O, B, Si, S, P와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있다) 각 X는 개별적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실레이트기, 알콕시드기 또는 아릴옥시드기인 일반식 $AlR^2_nX_{3-n}$ 를 갖는 화합물 및 (2) 트리히드로카르빌알루미늄 화합물을 물과 반응시킴으로써 제조할 수 있는 올리고머성 선형 또는 고리형 알루미늄산을 포함한다. 오르가노마그네슘 화합물은 X가 상기와 같이 정의되고 y가 1 내지 2의 정수이며, R³은 각 1가 유기기가 C 원자를 통해 Mg에 연결되는 것을 제외하고 R²와 동일한 일반식 $MgR^3_yX_{2-y}$ 를 갖는 화합물을 포함한다.

- [0062] 일부 촉매 조성물은 1 이상의 불안정한 할로젠 원자를 갖는 화합물을 함유할 수 있다. 바람직하게, 할로젠 함유 화합물은 란타나이드 화합물에 대해 상기한 바와 같이 탄화수소 용매에 가용성이지만, 탄화수소 불용성 화합물은 중합 매질 내에 현탁될 수 있다. 유용한 할로젠 함유 화합물은 원소 할로젠, 혼합된 할로젠, 수소 할라이드, 유기 할라이드, 무기 할라이드, 금속 할라이드, 유기금속 할라이드 및 앞의 것들 중 임의의 2 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0063] 다른 촉매 조성물은 비배위결합 음이온 또는 비배위결합 음이온 전구체를 함유한다. 예시적인 비-배위 음이온은 테트라아릴보레이트 음이온, 구체적으로 플루오르화된 테트라아릴보레이트 음이온 및 비배위결합 음이온 및 상대 양이온을 함유하는 이온성 화합물(예컨대, 트리페닐카르보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트)를 포함한다. 예시적인 비배위결합 음이온 전구체는 강한 전자-끌 기를 포함하는 붕소 화합물을 포함한다.
- [0064] 방금 설명한 유형의 촉매 조성물은, 가장 바람직한 성질을 갖는 중합체가 통상적으로 비교적 좁은 범위의 성분 농도 및 비를 사용하는 시스템으로부터 얻어지나, 넓은 범위의 농도 및 비에 걸쳐 공액 디엔을 입체특이적 폴리디엔으로 중합하는데 매우 높은 촉매 활성을 가진다. 추가로, 촉매 성분은 상호작용하여 활성 촉매종을 형성한다고 여겨지며, 따라서 각 성분의 최적의 농도는 다른 성분의 농도에 의존할 수 있다. 아래의 몰 비는 상기 성분에 기초한 다양한 상이한 시스템에 대해 비교적 예시적인 것으로 여겨진다.
- [0065] 알킬화제 대 란타나이드 화합물(알킬화제/Ln): ~1:1 내지 ~200:1, 바람직하게 ~2:1 내지 ~100:1, 더 바람직하게 ~5:1 내지 ~50:1;
- [0066] 할로젠 함유 화합물 대 란타나이드 화합물(할로젠 원자/Ln): ~1:2 내지 ~20:1, 바람직하게 ~1:1 내지 ~10:1, 더 바람직하게 ~2:1 내지 ~6:1;
- [0067] 알루미늄산 대 란타나이드 화합물, 구체적으로 알루미늄산 상의 알루미늄 원자 당량 대 란타나이드 화합물 내의 란타나이드 원자 당량(Al/Ln): ~50:1 내지 ~50,000:1, 바람직하게 ~75:1 내지 ~30,000:1, 더 바람직하게 ~100:1 내지 ~1000:1; 및
- [0068] 비배위결합 음이온 또는 전구체 대 란타나이드 화합물(An/Ln) ~1:2 내지 ~20:1, 바람직하게 ~3:4 내지 ~10:1, 더 바람직하게 ~1:1 내지 ~6:1.
- [0069] 란타나이드계 촉매로 생성된 폴리디엔의 분자량은 사용된 촉매의 양 및/또는 촉매 시스템 내의 공촉매 농도의 양을 조정함으로써 조절될 수 있다; 이 방식으로 넓은 범위의 분자량을 갖는 폴리디엔을 제조할 수 있다. 비록 초저분자량 폴리디엔(예컨대, 액체 폴리디엔)은 아주 높은 촉매 농도를 요구하지만, 일반적으로, 촉매 및 공촉매 농도를 증가시키는 것은 결과로 얻은 폴리디엔의 분자량을 감소시킨다.
- [0070] 란타나이드계 촉매 조성물에 1 이상의 Ni-함유 화합물을 포함시키는 것은 바람직하게 촉매 활성 및 중합체 미세 구조에 큰 악영향 없이 결과로 얻은 폴리디엔의 분자량의 조절을 용이하게 한다. 다양한 Ni-함유 화합물 또는 그 혼합물을 사용할 수 있다. 탄화수소-불용성 Ni 함유 화합물을 중합 매질 내에 현탁시켜 촉매적으로 활성인 종을 형성할 수 있으나, Ni-함유 화합물은 상기 제시한 것들과 같이 바람직하게는 탄화수소 용매에 가용성이다.
- [0071] Ni 원자가 +2 산화 상태인 2가 Ni 화합물이 일반적으로 바람직하나, Ni-함유 화합물 내의 Ni 원자는 0, +2, +3 및 +4 산화 상태를 포함한 임의의 수의 산화 상태일 수 있다. 예시적인 Ni 화합물은 카르복실레이트, 오르가노포스페이트, 오르가노포스포네이트, 오르가노포스페이트, 크산테이트, 카르바메이트, 디티오카르바메이트, β-디케토네이트, 알콕시드, 아릴옥시드, 할라이드, 의사-할라이드, 옥시할라이드, 오르가노니켈 화합물(즉, 예컨대 니켈로센, 데카메틸니켈로센 등과 같이 1 이상의 C-Ni 결합을 함유하는 화합물) 등을 포함한다.
- [0072] Ni-함유 화합물 대 란타나이드 화합물의 몰 비(Ni/Ln)는 일반적으로 ~1:1000 내지 ~1:1, 바람직하게는 ~1:200 내지 ~1:2 및 더 바람직하게는 ~1:100 내지 ~1:5 범위이다.
- [0073] 이들 유형의 촉매 조성물은 아래의 방법 중 임의의 것을 사용해 형성할 수 있다:

- [0074] (1) 현장에서, 촉매 성분을, 단량체와 용매를 함유하는 용액(또는 단순히 벌크 단량체)에 첨가한다. 첨가는 단계적으로 또는 동시에 일어날 수 있다. 후자의 경우, 바람직하게 알킬화제를 우선 첨가한 후, 순서대로 란타나이드 화합물, 니켈-함유 화합물(사용할 경우) 및 (사용할 경우)할로젠-함유 화합물 또는 비배위결합 음이온 또는 비배위결합 음이온 전구체를 첨가한다.
- [0075] (2) 사전 혼합. 공액 디엔 단량체(들)에 첨가하기 전, 성분들을 일반적으로 약 -20 내지 약 80 °C의 온도에서 중합 시스템 밖에서 혼합할 수 있다.
- [0076] (3) 단량체(들) 존재 하에 사전 형성. 촉매 성분을 소량의 공액 디엔 단량체(들)의 존재하에 약 -20 내지 약 80 °C의 온도에서 혼합한다. 공액 디엔 단량체의 양은 란타나이드 화합물 몰당 ~1 내지 ~500 몰, 바람직하게 ~5 내지 ~250 몰 또 더 바람직하게 ~10 내지 ~100 몰 범위일 수 있다. 결과로 얻은 촉매 조성물을 중합되어야 하는 나머지 공액 디엔 단량체(들)에 첨가한다.
- [0077] (4) 두 단계 공정
- [0078] (a) 공액 디엔 단량체의 부재하에 또는 소량의 공액 디엔 단량체의 존재하에 약 -20 °C 내지 약 80 °C의 온도에서 알킬화제를 란타나이드 화합물과 합한다.
- [0079] (b) 상기 반응 혼합물 및 나머지 성분들을 중합되어야 하는 나머지 공액 디엔 단량체(들)에 단계적으로 또는 동시에 가한다.
- [0080] (사용할 경우, Ni 함유 화합물을 상기 단계 중 어느 하나에서 포함시킬 수 있다)
- [0081] 상기 방법들에서 촉매 성분 중 1 이상의 용액을 중합 시스템 밖에서 제조할 경우, 바람직하게 유기 용매 또는 담체를 사용한다. 유용한 유기 용매는 상기에 기재된 것들을 포함한다.
- [0082] 시스-1,4-폴리디엔의 제조는 촉매 유효량의 촉매 조성물 존재 하에, 공액 디엔 단량체(들)를 중합시킴으로써 달성된다. 중합 덩어리 내에 사용될 총 촉매 농도는 다양한 요소, 예를 들면 성분들의 순도, 중합 온도, 중합 속도 및 목적인 전환률, 목적인 분자량 및 많은 다른 요소들의 상호작용에 의존한다; 따라서, 촉매 유효량의 각 촉매 성분이 사용되어야 한다고 언급하는 것 외에는, 특정한 총 촉매 농도를 명확하게 제시할 수 없다. 사용된 란타나이드 화합물의 양은 일반적으로 공액 디엔 단량체 100 g 당 ~0.01 내지 ~2 mmol, 바람직하게 ~0.02 내지 ~1 mmol, 더 바람직하게 공액 디엔 단량체 100 그램 당 ~0.05 내지 ~0.5 mmol 범위이다. 다른 모든 성분들은 일반적으로 란타나이드 화합물의 양을 기준으로 한 양으로 첨가된다(상기 제기된 다양한 비 참조).
- [0083] 중합은 바람직하게 유기 용매 내에서, 즉 단량체가 응축상인 용액 또는 침전 중합으로 수행된다. 촉매 성분은 바람직하게 유기 액체에 가용성이거나 현탁된다. 중합 개시시에 중합 매질 내에 존재하는 단량체의 양(중량%)은 일반적으로 ~3 내지 ~80 %, 바람직하게 ~5 내지 ~50 % 및 더 바람직하게 ~10 % 내지 ~30 % 범위이다. (중합은 또한 응축 액체상 또는 기체상에서 수행되는 벌크 중합의 방법으로 수행될 수 있다)
- [0084] 회분식, 연속식 또는 반-연속식 공정이 사용되는지와 관계없이, 중합은 바람직하게 N₂, Ar 또는 He와 같은 불활성 보호 기체에 의해 제공되는 혐기성 조건 하에서 보통으로 내지 격렬하게 교반하며 수행할 수 있다. 중합 온도는 넓게 변화할 수 있지만 통상적으로는 ~20 °C 내지 ~90 °C의 온도가 사용된다; 열은 외부 냉각 및/또는 단량체 또는 용매의 증발에 의한 냉각에 의해 제거될 수 있다. 사용되는 중합 압력은 넓게 변화할 수 있지만, 통상적으로는 약 0.1 내지 약 1 Mpa의 압력이 사용된다,
- [0085] 1,3-부타디엔이 중합되는 경우, 시스-1,4-폴리부타디엔은 일반적으로 폴리스티렌 표준을 사용한 GPC에 의해 측정했을 때 ~5,000 내지 ~200,000 달톤, ~25,000 내지 ~150,000 달톤 또는 ~50,000 내지 ~120,000 달톤의 M_n을 갖는다. 중합체의 다분산도는 일반적으로 ~1.5 내지 ~5.0, 통상적으로 ~2.0 내지 ~4.0 범위이다.
- [0086] 결과로 얻은 폴리디엔은 바람직하게 ~60 % 이상, 약 ~75 % 이상, 약 ~90 % 이상 및 심지어는 약 ~95 % 이상의 시스-1,4-연결 함량 및 ~7 % 미만, ~5 % 미만, ~2 % 미만 및 심지어는 ~1 % 미만의 1,2-연결 함량을 갖는다(둘 다 도입된 디엔의 총 질량을 기준으로 한다).
- [0087] 기술한 중합 공정 둘 다는 바람직하게 활성(리빙 또는 의사-리빙) 말단을 갖는 중합체 사슬을 생성하며, 이는 관능화된 중합체를 제공하기 위해 추가로 1 이상의 관능화제와 반응될 수 있다. 상기한 바와 같이, 관능화는 중합체 및 고무 화합물 내의 입자 충전제 사이의 상호작용을 강화할 수 있고, 그로써 결과로 얻은 가황물의 기계적 및 동적 성질을 개선시킨다.

[0088] 관능화제는 일반적으로 디실릴아미노기 및 헤테로원자-함유 기 또는 말단 활성 중합체와 반응할 수 있는 관능기를 포함한다; 이와 같은 기의 비제한적인 예는 (티오)이소시아나이드, (티오)알데히드, 이민, 아마이드, 트리히드로카르빌 이소시아나이드, (티오)카르복실산 에스테르 및 그 염, 카르복실산 무수물 및 산 할라이드, 카르본산의 디히드로카르빌 에스테르, (티오)케토, 에폭시 및 에피티오기를 포함한다. 이들 화합물 중 특정한 것의 구체예는 각 R'가 개별적으로 R일 수 있거나, 대안으로써 R'기 둘 다가 함께 디실릴아미노기의 두 Si 원자 및 N 원자와 함께 고리형 관능성을 형성하는 치환된 또는 비치환된 2가 유기기를 형성할 수 있는 상기 화학식(II)에 나타낸 것을 포함한다; 이 가능성 중 두 번째는 아래 구조로 나타낼 수 있다:



[0089]

[0090] 화학식(II)로 정의되는 바람직한 화합물은 Q가 화학식 (II-a)에서와 같이 정의되고 J가 0인 것을 포함한다. 이 군 내에서, 바람직한 하위 세트는 R¹이 페닐렌기인 화합물을 포함한다. 이 화합물의 바람직한 하위 세트의 구체예는 N,N-비스(트리메틸실릴)-2-아미노벤조페논, N,N-비스(트리메틸실릴)-3-아미노벤조페논, N,N-비스(트리메틸실릴)-4-아미노벤조페논 (아래에 BTMSAB로 축약), N,N-비스(트리메틸실릴)-2-아미노아세트페논, N,N-비스(트리메틸실릴)-3-아미노아세트페논, N,N-비스(트리메틸실릴)-4-아미노아세트페논, N,N-비스(트리메틸실릴)-2-아미노벤즈알데히드, N,N-비스(트리메틸실릴)-1-아미노안트라퀴논, N,N-비스(트리메틸실릴)-2-아미노안트라퀴논, N,N-비스(트리메틸실릴)-6-아미노플라본, N,N-비스(트리메틸실릴)-7-아미노플라본, N,N-비스(트리메틸실릴)-1-아미노-9-플루오레논, N,N-비스(트리메틸실릴)-2-아미노-9-플루오레논, N,N-비스(트리메틸실릴)-3-아미노-9-플루오레논, N,N-비스(트리메틸실릴)-4-아미노-9-플루오레논, N,N-비스(트리메틸실릴)-3-아미노코마린, N,N-비스(트리메틸실릴)-7-아미노-2-메틸크로몬, N,N-비스(트리메틸실릴)-7-아미노-4-메틸쿠마린, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-1,2-디아미노안트라퀴논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-1,4-디아미노안트라퀴논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-1,5-디아미노안트라퀴논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-2,6-디아미노안트라퀴논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-1,3-디아미노아세톤, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-2,2,2'-디아미노벤조페논 (아래에 TTMSDAB로 축약), N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-3,3'-디아미노벤조페논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-4,4'-디아미노벤조페논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-2,3-디아미노벤조페논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-2,4-디아미노벤조페논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-3,4-디아미노-벤조페논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-2,7-디아미노-9-플루오렌, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-1,4-디아미노안트라퀴논, N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-1,8-디아미노안트라퀴논 및 N,N,N',N'-테트라키스(트리메틸실릴)-1,4-디아미노안트라퀴논을 포함한다.

[0091] 화학식 (II)에 의해 정의되는 다른 바람직한 화합물은 Q가 화학식(II-b)에서와 같이 정의되고 J가 0인 것들을 포함한다. 이 군 내에서, 바람직한 하위 세트는 R¹이 C₁-C₆ 알킬렌기인 화합물을 포함한다. 이 화합물의 바람직한 하위 세트의 구체예는 N,N-비스(트리메틸실릴)글리시딜아민(아래에 BTMSGa로 축약)이다.

[0092] 이와 같은 관능화제(들)와 말단 반응성 중합체의 반응은 단순히 보통의 온도(예컨대, 0 °C 내지 75 °C)에서 혼합함으로써 비교적 빠르게(수 분 내지 수 시간) 수행될 수 있다. 일반적으로 란타나이드 화합물 몰당 ~0.01 내지 ~200 몰, 바람직하게 ~0.1 내지 ~150 몰 및 더 바람직하게 ~0.25 내지 ~75 몰의 관능화제(들)가 사용된다. 바람직한 경우, 중합 용기 내에서 관능화 반응을 수행할 수 있다.

[0093] 이 관능화 반응은 화학식 (III)로 정의되는 구조를 갖는 거대분자를 생성할 수 있고, 이는 또한 중합체, 구체적으로 탄소음이온성 또는 의사-리빙 중합체와 디실릴아미노기 및 반응성 중합체 말단에 첨가 또는 반응할 수 있는 1 이상의 관능기를 포함하는 화합물의 반응 생성물로도 기술될 수 있다. 반응성 중합체 말단과 반응할 수 있는 관능기의 비제한적인 예는 (티오)케토, 에폭시 및 에피티오기를 포함한다. 특정 실시예에서, 화합물은 또한 하나, 둘 또는 그 이상의 방향족(예컨대, 페닐)기를 함유할 수 있고, 이들 실시예 중 특정한 것에서 방향족기 각각은 그것의 고리 C 원자 중 하나에 결합된 1 이상의 N 원자를 가질 수 있다; 특정 바람직한 실시예에서, 각 N 원자는 C₁-C₆ 알킬 사슬을 함유하는 기와 실릴화된다. 다른 실시예에서, 에폭시 또는 에피티오 관능기는 C₁-C₆ 알킬렌기를 통해 디실릴아미노기에 부착될 수 있다. 방금 기술한 유형의 화합물은 일반적으로 화학식 (II)에 제시된 구조에 따라 정의될 수 있다.

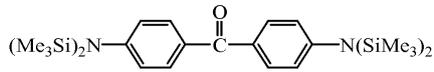
- [0094] 관능화 반응 후, 임의의 잔류 반응성 중합체 사슬 및 촉매 조성물을 불활성화시키기 위해 중합체 시멘트에 켄칭제를 첨가할 수 있다. 켄칭제는 예컨대 알콜, 카르복실산, 무기산, 물 등과 같은 1 이상의 양성자성 화합물일 수 있다. 켄칭제 첨가 전, 동시 또는 후에 항산화제를 첨가할 수 있다. 사용된 항산화제의 양은 중합체 생성물의 ~0.2 내지 ~1 중량% 범위일 수 있다.
- [0095] 관능화된 중합체를 드럼 건조, 압출기 건조, 진공 건조 등과 같은 통상적인 기술로 중합 혼합물로부터 단리할 수 있고, 기술들은 물, 알콜 또는 증기와와 응고와 병용될 수 있다. 응고가 수행되는 경우, 오븐 건조가 바람직할 수 있다.
- [0096] 관능화된 중합체는 특히 카본 블랙 및 실리카와 같은 보강 충전제와 배합될 시 특히 바람직한 성질을 나타낼 수 있다. 그들은 측벽 또는 트레드 스톱 화합물에 사용될 수 있거나 예컨대 단지 폴리엔-유도된 머 단위를 포함하는 단독 및 혼성중합체(예컨대, 폴리(부타디엔) 및 폴리(이소프렌) 및, 부타디엔, 이소프렌 등을 혼입한 공중합체), SBR, 부틸 고무, 네오프렌, 에틸렌/프로필렌 고무, 에틸렌/프로필렌/디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 실리콘 고무, 플루오로엘라스토머, 에틸렌/아크릴 고무, 에틸렌/비닐 아세테이트 혼성중합체, 에피클로로히드린 고무, 염소화 폴리에틸렌 고무, 클로로술폰화 폴리에틸렌 고무, 수소화 니트릴 고무, 테트라플루오로에틸렌/프로필렌 고무 등 중 1 이상과 같은 비관능화된 합성 고무 및/또는 천연 고무를 포함한 임의의 통상적으로 사용되는 트레드 스톱 고무와 블렌딩될 수 있다. 관능화된 중합체(들)를 통상의 고무(들)와 블렌딩할 경우, 그 양은 전체 고무를 약 5 내지 약 99 %로 변할 수 있으며, 통상의 고무(들)가 전체 고무를 나머지를 차지한다. 최소량은 목적하는 히스테리시스 감소도에 상당한 정도로 의존한다.
- [0097] 탄성중합체 물질은 통상적으로 부피 분율로 충전되며, 이는 탄성중합체 스톱의 총 부피로 나눈 첨가된 충전제(들)의 총 부피이며, 종종 ~25 %이다; 통상적으로 보강 충전제의 (합한)양은 약 30 내지 약 100 phr이고, 범위의 상한은 대개 공정 기기가 충전제가 사용될 시 부과되는 증가된 점성을 얼마나 효과적으로 취급할 수 있는지에 따라 정의된다.
- [0098] 유용한 충전제는 퍼니스 블랙, 채널 블랙 및 램프 블랙을 포함하나 여기에 제한되지 않는 다양한 형태의 카본 블랙을 포함한다. 보다 구체적으로, 카본 블랙의 예는 초 내마모성 퍼니스 블랙, 고 내마모성 퍼니스 블랙, 고속 압출 퍼니스 블랙, 미세 퍼니스 블랙, 준 초 내마모성 퍼니스 블랙, 반-보강 퍼니스 블랙, 중간 가공 채널 블랙, 경질 가공 채널 블랙, 전도성 채널 블랙 및 아세틸렌 블랙을 포함한다; 이들 중 2 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 표면적(EMSA)이 20 m²/g 이상, 바람직하게는 약 35 m²/g 이상인 카본 블랙이 바람직하다; 표면적 값은 CTAB 기법을 사용한 ASTM D-1765에 의하여 측정할 수 있다. 펠릿을 형성하지 않은 카본 블랙이 특정한 혼합기에 사용하기에 바람직할 수 있으나, 카본 블랙은 펠릿을 형성한 형태 또는 펠릿을 형성하지 않은 유모성 덩어리의 형태일 수 있다.
- [0099] 카본 블랙의 양은 약 50 phr 이하일 수 있고, 약 5 내지 약 40 phr이 통상적이다.
- [0100] 비정질 실리카(SiO₂)도 충전제로 사용할 수 있다. 실리카는 그들이 초미세 구형 입자로서 침전되는 물에서의 화학적 반응에 의하여 생성되기 때문에 일반적으로 습식 가공, 수화된 실리카로 분류된다. 이러한 1차 입자는 응괴로 강하게 결합되며, 이는 다시 응집물로 덜 강하게 결합된다. "고분산성 실리카"는 세질핀 현미경에 의하여 관찰될 수 있는 탄성중합체 매트릭스 내에서 탈응집 및 분산되는 매우 강한 능력을 갖는 임의의 실리카이다.
- [0101] 표면적은 상이한 실리카의 보강 특성의 확실한 척도를 제공하며; 브루나우어, 에멧 앤드 텔러(Brunauer, Emmet and Teller)법("BET")(문헌 [J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 et seq.])은 표면적을 측정하는 알려진 방법이다. 실리카의 BET 표면적은 일반적으로 450 m²/g 미만이며, 통상적으로 ~32 내지 ~400 m²/g 또는 ~100 내지 ~250 m²/g 또는 ~150 내지 ~220 m²/g이다.
- [0102] 실리카 충전제(사용할 시)의 pH는 일반적으로 약 5 내지 약 7 또는 약간 초과이며, 바람직하게는 약 5.5 내지 약 6.8이다.
- [0103] 상업적으로 입수가 가능한 실리카는 분말화 및 입상의 실리카인 하이-실(Hi-Sil)TM(피피지 인더스트리즈, 인크, 미국 펜실베이니아주 피츠버그 소재(PG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania)의 다양한 등급을 포함한다. 다른 상업적으로 입수가 가능한 실리카의 공급자는 그레이스 데이비슨(미국 메릴랜드주 볼티모어 소재(Grace Davison (Baltimore, Maryland))), 테구사 코포레이션(미국 뉴저지주 파시패니 소재(Degussa Corp. (Parsippany, New Jersey))), 로디아 실리카 시스템즈(미국 뉴저지주 크랜버리 소재((Cranbury, New Jersey))) 및 제이.엠. 휴버 코포레이션(미국 뉴저지주 에디슨 소재(J.M. Huber Corp. (Edison, New Jersey)))를

포함한다.

- [0104] 실리카는 약 1 내지 약 100 phr의 양으로, 바람직하게는 약 5 내지 약 80 phr의 양으로 사용될 수 있다. 카본 블랙과 함께 사용될 시, 실리카의 양은 약 1 phr 만큼 낮게 감소할 수 있다; 실리카의 양이 감소하면서, 더 적은 양의 공정 조제 및 존재시, 실란이 사용될 수 있다.
- [0105] 실리카가 사용될 경우, 탄성중합체(들)와의 우수한 혼합 및 상호작용을 보장하도록 커플링제, 예컨대 실란이 종종 첨가된다. 일반적으로, 첨가되는 실란의 양은 탄성중합체 화합물 내에 존재하는 실리카 충전제의 중량을 기준으로 약 4 내지 약 20 % 사이의 범위이다.
- [0106] 커플링제는 일반식 A-T-G를 가질 수 있으며, 여기서 A는 실리카 충전제 표면 위의 기(예컨대, 표면 실란올기)와 물리적 및/또는 화학적으로 결합할 수 있는 관능기를 나타내며; T는 탄화수소기 연결을 나타내며; G는 탄성중합체와 결합(예컨대, 황-함유 연결을 통해)할 수 있는 관능기를 나타낸다. 이러한 커플링제는 오르가노실란, 특히 다중황화 알콕시실란(예를 들면 미국 특허 제3,873,489호, 제3,978,103호, 제3,997,581호, 제4,002,594호, 제5,580,919호, 제5,583,245호, 제5,663,396호, 제5,684,171호, 제5,684,172호, 제5,696,197호 등 참조) 또는 상기한 G 및 A 관능기를 갖는 폴리오르가노실록산을 포함한다. 예시적인 커플링제는 비스[3-(트리에톡시실릴)프로필]테트라술퍼다이다.
- [0107] 가공 조제의 첨가는 사용되는 실란의 양을 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 가공 조제로서 사용된 당의 지방산 에스테르의 설명에 대하여 미국 특허 제6,525,118호를 참조한다. 가공 조제로서 유용한 추가의 충전제는 무기 충전제, 예컨대 점토(함수 알루미늄 실리케이트), 활석(함수 마그네슘 실리케이트) 및 운모와 비무기 충전제, 예컨대 우레아 및 황산나트륨을 포함하나 여기에 제한되지 않는다. 다른 변이체도 사용할 수 있으나, 바람직한 운모는 주로 알루미늄, 실리카 및 칼리를 포함한다. 추가의 충전제는 ~40 phr 이하, 통상적으로 ~20 phr 이하의 양으로 사용될 수 있다.
- [0108] 다른 통상의 고무 첨가제 또한 첨가될 수 있다. 이는 예컨대, 가공유, 가소제, 분해방지제, 예컨대 산화방지제 및 오존화 방지제, 경화제 등을 포함한다.
- [0109] 모든 성분은 표준 기기, 예컨대 반버리(Banbury) 또는 브라벤더(Brabender) 혼합기로 혼합할 수 있다. 통상적으로, 혼합은 2 이상의 단계로 실시된다. 제1 단계(종종 마스터배치 단계로서 지칭됨) 중, 혼합은 통상적으로 ~120 °C 내지 ~130 °C의 온도에서 개시되며 소위 드롭 온도, 통상적으로 ~165°C에 도달할 때까지 증가된다.
- [0110] 제제가 실리카를 포함할 경우, 실란 성분(들)의 별도의 첨가를 위해 별도의 제-밀링 단계가 종종 사용된다. 이 단계는 종종 마스터배치 단계에 사용된 온도보다 약간 더 낮기는 하나, 이러한 온도와 유사한 온도에서, 즉 ~90 °C로부터 ~150 °C의 드롭 온도로 상승시키면서 실시된다.
- [0111] 보장된 고무 화합물은 통상적으로 약 0.2 내지 약 5 phr의 1 이상의 공지의 가황화제, 예컨대 황 또는 과산화물계 경화 시스템으로 경화된다. 적절한 가황화제의 일반적인 개시에 대해 당업자는 예컨대 문헌[Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Tech., 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), vol. 20, pp. 365-468]에 제공된 것을 참조하도록 한다. 가황화제, 촉진제 등은 최종 혼합 단계에서 첨가한다. 가황화의 바람직하지 않은 스코칭 및/또는 조기 개시의 가능성을 감소시키기 위하여, 혼합 단계는 종종 저온에서, 예를 들면 ~60 내지 ~65 °C에서 출발하여 ~105 °C 내지 ~110 °C를 넘지 않게 실시한다.
- [0112] 그 후, 배합된 혼합물을 임의의 다양한 부품으로 성형시키기 전에 시트로 가공(예, 밀링)한 후, 통상적으로 혼합 단계중에 사용된 최고 온도보다 ~5 °C 내지 ~15 °C 더 높은 온도에서, 가장 통상적으로는 약 170 °C에서 가황화시킨다.
- [0113] 하기의 비제한적이고, 예시적인 실시예는 본 발명의 실시예에 유용할 수 있는 상세한 조건 및 물질을 당업자에게 제공한다.
- [0114] <실시예>
- [0115] 실시예 1: TTMSDAB
- [0116] 약 5.1 g 4,4'-디아미노벤조페논, 10.7 g 트리에틸아민 및 10 mL 톨루엔을 얼음조 내에서 냉각된 등근바닥 반응 플라스크 내에서 혼합시켰다. 이 혼합물에 50 ml 톨루엔 내의 23.5 g 트리메틸실릴 트리플루오로메탄술포네이트 용액을 적가했다.
- [0117] 톨루엔 및 미반응 시약을 진공 하에서 제거하기 전 결과로 얻은 혼합물을 실온에서 2일 동안 교반했다. 잔류물

을 100 mL 헥산으로 추출했다. 40 °C 진공 하에서 헥산층을 증발시켜 ~11.0 g(92 % 수득률)의 황색 고체를 얻었다.

[0118] ¹H NMR 분광 자료(C₆D₆, 25 °C, 테트라메틸실란 기준)로부터 생성물의 구조는 아래와 같이 확인되었다:



[0119]

상기 식은 상기 화학식 (II)로부터의 구조와 상응하며 R 및 R'는 각각 메틸기, R¹은 페닐렌기 및 Q는 J가 0이고 R이 디실릴아미노기-치환된 페닐렌기인 화학식(II-a)로 나타내진다.

[0121]

실시예 2: BTMSAB

[0122]

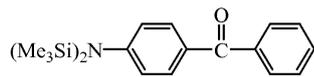
약 12.0 g 4-아미노벤조페논, 13.5 g 트리에틸아민 및 15 mL 톨루엔(15 mL)을 얼음조 내에서 냉각된 둥근바닥 반응 플라스크 내에서 혼합시켰다. 이 혼합물에 50 ml 톨루엔 내의 29.7 g 트리메틸실릴 트리플루오로메탄술포네이트 용액을 적가했다.

[0123]

톨루엔 및 미반응 시약을 진공 하에서 제거하기 전 결과로 얻은 혼합물을 실온에서 2일 동안 교반했다. 잔류물을 100 mL 헥산으로 추출했다. 50 °C 진공 하에서 헥산층을 증발시켜 ~19.3 g(93 % 수득률)의 점성 황갈색 액체를 얻었다.

[0124]

¹H NMR 분광 자료(C₆D₆, 25 °C, 테트라메틸실란 기준)로부터 생성물의 구조는 아래와 같이 확인되었다:



[0125]

상기 식은 상기 화학식 (II)로부터의 구조와 상응하며 R 및 R'는 각각 메틸기, R¹은 페닐렌기 및 Q는 J가 0이고 R이 페닐기인 화학식(II-a)로 나타내진다.

[0127]

실시예 3: BTMSGGA

[0128]

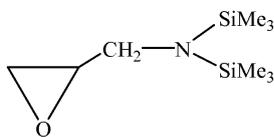
약 10.4 g 에피클로로히드린 및 리튬 비스(트리메틸실릴)아미드의 1.0 M THF 용액 112 ml를 환류 응축기에 연결된 플라스크 내에서 혼합했다. 환류되도록 혼합물을 약 1 시간 동안 가열했다.

[0129]

실온 진공 하에서 증발을 통해 반응 혼합물로부터 용매를 제거했다. 나머지 반응 혼합물을 진공 하에서 증류해 ~12.1 g(50 % 수득률)의 무색 액체를 얻었다.

[0130]

¹H NMR 분광 자료(C₆D₆, 25 °C, 테트라메틸실란 기준)로부터 생성물의 구조는 아래와 같이 확인되었다:



[0131]

상기 식은 상기 화학식 (II)로부터의 구조와 상응하며 R 및 R'는 각각 메틸기, R¹은 메틸렌기 및 Q는 J가 0이고 각 R이 H인 화학식(II-b)로 나타내진다.

[0133]

실시예 4: 시스-1,4-폴리부타디엔(비개질)의 합성

[0134]

터빈 교반기 블레이드가 장착된 반응기에 1.403 kg 헥산 및 3.083 kg의 헥산 내 1,3-부타디엔 20.6 %(중량) 용액을 첨가했다.

[0135]

4.32 M의 톨루엔 내 메틸알루미늄산 7.35 mL, 1.66 g의 상기 부타디엔 용액, 0.537 M의 시클로헥산 내 네오디움 베르사테이트 0.59 mL, 1.0 M의 헥산 내 디소부틸알루미늄 히드ريد 6.67 mL 및 1.0 M의 헥산 내 디에틸알루미늄 클로리드 1.27 mL를 혼합해 사전형성된 촉매를 제조하였다. 반응기에 채우기 전, 촉매를 ~15 분 동안 숙성시켰다.

[0136] 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정했고, 촉매 첨가 ~53 분 후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각시켰다. 결과로 얻은 중합체 시멘트를 5 g 2,6-디-터트-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 12 L 이소프로판올로 응고시킨 다음 드럼 건조시켰다.

[0137] 실시예 5: 두 번째 시스-1,4-폴리부타디엔(비개질)의 합성

[0138] 아래의 표에 요약되는 사용된 반응물 및 촉매 성분의 양으로 실시예 4의 공정을 실질적으로 반복했다.

표 1

	양
중합체	
헥산	1.651 kg
헥산 내 1,3-부타디엔 22.4% (중량)	2.835 kg
촉매	
톨루엔 내 메틸알루미늄옥산 4.32 M	6.10 mL
헥산 내 1,3-부타디엔 22.4% (중량)	1.27 g
시클로헥산 내 네오디뮴 베르사테이트 0.537 M	0.49 mL
헥산 내 디이소부틸알루미늄 히드라이드 1.0 M	5.53 mL
헥산 내 디에틸알루미늄 클로라이드 1.0 M	1.05 mL

[0139]

[0140] 촉매 첨가 약 72 분 후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각했다. 결과로 얻은 중합체 시멘트를 실시예 4에서와 같이 응고시키고 드럼 건조시켰다.

[0141] 실시예 4 및 5로부터의 대조 중합체의 성질은 아래 표 3에 따른다.

[0142] 실시예 6-9: 개질 시스-1,4-폴리부타디엔

[0143] 실시예 4로부터의 공정을 실질적으로 반복했다. 반응기에 1.526 kg 헥산 및 2.940 kg의 헥산 내 1,3-부타디엔 18.8 %(중량) 용액을 첨가했다.

[0144] 실시예 4에 제시한 바와 같이 사전형성된 촉매를 제조 및 숙성시켰다.

[0145] 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정했고, 촉매 첨가 ~60 분 후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.

[0146] 중합체 시멘트의 일부를 네 개의 N₂-세척된 병으로 옮기고 상이한 관능화 물질과 반응시켰다. 상세한 내용을 아래 표에 제시한다.

표 2

	중합체 시멘트 양	관능화 수단
실시에 6	423 g	시클로헥산 내 TTMSDAB(실시에 1) 0.200 M 8.88 mL
실시에 7 (비교예)	425 g	톨루엔 내 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논 0.294 M 6.07 mL
실시에 8	433 g	시클로헥산 내 BTMSAB(실시에 2) 0.300 M 6.06 mL
실시에 9 (비교예)	422 g	톨루엔 내 4-(디에틸아미노)벤조페논 0.350 M 5.06 mL

[0147]

[0148] 각 병을 65 °C로 유지되는 수조 내에서 ~30 분 동안 덩블링시켰다. 각 병내의 중합체를 0.5 g 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 3 L 이소프로판올로 응고시킨 다음 드럼 건조시켰다.

[0149] 이들 관능화된 중합체들의 성질도 아래 표 3에 요약하였다.

[0150] 실시예 10: BTMSGa-개질된 시스-1,4-폴리부타디엔

[0151] 실시예 4로부터의 공정을 실질적으로 반복했다. 반응기에 1.512 kg 헥산 및 2.954 kg의 헥산 내 1,3-부타디엔 21.5 %(중량) 용액을 첨가했다.

[0152] 실시예 4에 제시한 바와 같이 사전형성된 촉매를 제조 및 숙성시켰다.

[0153] 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정했고, 촉매 첨가 ~55 분 후, 중합 혼합물을 실온으로 냉각시켰다.

[0154] 중합체 시멘트의 435 g 부분을 N₂-세척된 병으로 옮기고 헥산 내 BTMSGa 0.463 M 5.26 mL(실시에 3으로부터)과 반응시켰다. 이 병을 실시예 6-9에서와 같은 방식으로 처리했다.

[0155] 실시예 4-10에서 제조한 중합체의 성질을 아래에 표 형태로 제시했다. 1-분 위밍업 시간 및 4-분 실행 시간을 사용하는 몬산토(Monsanto)TM 무니 점도계(큰 회전자)로 겔 무니 점도(ML₁₊₄) 값을 측정했다; 폴리스티렌 표준을 사용하는 GPC로 분자량을 측정했다; 그리고 IR 분광법 분석으로 1,2-, 시스 1,4- 및 트랜스 1,4- 연결 함량을 측정했다.

표 3

실시에 4-10으로부터의 중합체의 성질

	4	5	6	7	8	9	10
M _n (kg/mol)	116.9	130.7	110.9	107.8	108.8	111.0	115.5
M _w /M _n	1.86	1.99	1.83	1.87	1.85	1.84	1.93
100°C에서 겔 ML ₁₊₄	29.4	44.2	21.6	21.8	20.9	21.9	41.7
시스 1,4-연결 함량 (%)	94.5	95.0	94.3	94.3	94.3	94.3	94.3
트랜스 1,4-연결 함량 (%)	5.0	4.5	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
1,2-연결 함량 (%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

[0156]

[0157] 실시예 11-13: 스티렌/부타디엔 공중합체의 합성

[0158] 터빈 교반기 블레이드가 장착된 반응기에 5.100 kg 헥산, 1.278 kg 스티렌 용액(헥산 내, 33.0 중량%) 및 22.0 %(중량)의 헥산 내 1,3-부타디엔 용액 7.670 kg을 첨가했다. 반응기를 11.98 mL n-부틸리튬 용액(헥산 내, 1.6 M) 및 3.95 mL의 2,2-비스(2'-테트라히드로푸릴)프로판 용액(헥산 내, 1.6 M)으로 채웠다. 반응기 재킷을 가열 하고 배치 온도가 50 °C에 도달하면, 반응기 재킷을 찬물로 냉각했다.

[0159] N₂-세척된 병에서, 중합체 시멘트의 420 g 부분을 0.3 g 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 이소프로판올

3 mL로 켄칭한 다음 응고(0.5 g 2,6-디-터트-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 이소프로판올 ~3 L)시킨 후 드럼 건조시켰다. 이는 아래 표의 실시예 11로 나타낸다.

[0160] 또 다른 N₂-세척된 병에서, 중합체 시멘트의 416 g 부분을 헥산 내 BTMSG 0.50 M ~5.1 mL(실시예 3으로부터)와 반응시켰다. 병을 50 °C로 유지되는 수조 내에서 ~30 분 동안 덩블링시켰다. 결과로 얻은 혼합물을 상기와 같이 응고시키고 드럼 건조했다. 이는 아래 표의 실시예 13으로 나타낸다.

[0161] 아래 도 2를 위한 두 번째 기준점을 제공할 목적으로, 다른 비개질 SBR(아래에 실시예 12로 나타냄)을 제조했다. 터빈 교반기 블레이드가 장착된 더 작은 반응기에 1.597 kg 헥산, 0.399 kg 스티렌 용액(헥산 내 34.0 중량%) 및 헥산 내 1,3-부타디엔 22.3 %(중량) 용액 2.440 kg을 첨가했다. 반응기를 2.58 mL n-부틸리튬 용액(헥산 내 1.6 M) 및 0.85 mL의 2,2-비스(2'-테트라히드로푸릴)프로판 용액(헥산 내 1.6 M)으로 채웠다. 반응기 재킷을 가열하고, 배치 온도가 55 °C에 도달하면 반응기 재킷을 냉수로 냉각했다. 이 중합체 시멘트를 반응기로부터 제거하고 2,6-디-터트-부틸-4-메틸페놀을 함유하는 이소프로판올 내에서 응고시키고 드럼 건조시켰다.

표 4

실시예 11-13으로부터의 중합체의 성질

	11	12	13
M _n (kg/mol)	106.1	185.5	112.2
M _w /M _n	1.03	1.05	1.16
100°C에서 검 ML ₁₊₄	8.7	49.5	15.2
T _g (°C)	-32	-31	-32
스티렌 함량 (%)	21.2	20.0	21.2
1,2-연결 함량 (%)	56.2	55.5	56.2

[0162]

[0163] 실시예 14-22: 가황물의 제조 및 시험

[0164] 아래 제시된 제제를 사용해 실시예 4-10으로부터의 폴리부타디엔 및 실시예 11-13으로부터의 스티렌/부타디엔 공중합체로 충전된 화합물을 제조했으며, 양은 phr로 주어졌다.

표 5

충전된 화합물의 조성

	cis-1,4-폴리디엔 (실시에 14-20)	SBR (실시에 21-23)
합성된 중합체	80	100
폴리이소프렌	20	0
카본 블랙 (N343 유형)	50	50
기름 (낮은 PCA 함량)	10	10
왁스	2	2
항산화제	1	0.95
ZnO	2.5	2.5
스테아르산	2	2
촉진제	1.3	1.3
황	1.5	1.5
합계	170.3	170.25

[0165]

[0166]

실시에 14-20(폴리부타디엔)에 대해 130 °C 및 실시에 21-23(SBR)에 대해 100 °C에서 1-분 워밍업 시간 및 4-분 실행 시간을 사용하는 알파 테크놀로지스(Alpha Technologies)TM 무니 점도계(큰 회전자)로 무니 점도(ML_{1+4}) 값을 측정했다.

[0167]

각 화합물로부터 제조한 가황물을 171 °C에서 ~15 분 동안 경화시켰다. ASTM-D412에 기술된 절차를 사용해 인장 기계 성질을 측정했다. 페인(Payne) 효과($\Delta G'$) 및 히스테리시스 자료($\tan \delta$)를 표 6에 제시한 조건에 따라 수행된 동적 변형 스위프(sweep) 실험으로부터 얻었다.

표 6

변형 스위프 실험

	시스-1,4-폴리디엔 (실시에 14-20)	SBR (실시에 21-23)
온도 (°C)	50	60
주파수 (Hz)	1	10
변형 스위프	0.1% - 20%	0.25% - 15%
$\Delta G'$ 에 대한 변형 값	0.1% 및 20%	0.25% 및 14%
$\tan \delta$ 에 대한 변형 값	3%	5%

[0168]

[0169]

이들 가황물의 물성은 각각 T_b 가 파괴점 인장 강도이고 E_b 가 파괴점 신장률%인 아래 표 7에 따른다.

표 7

화합물 및 가황물의 물성

	중합체 (Ex. no.)	화합물 ML ₁₊₄	23°C에서 T _b (MPa)	23°C에서 E _b (%)	ΔG' (MPa)	tan δ
14	4	54.6	12.3	424	2.99	0.135
15	5	67.2	13.1	435	2.56	0.124
16	6	65.6	11.5	336	1.78	0.100
17	7	57.8	12.6	373	2.11	0.118
18	8	58.2	12.8	380	2.33	0.121
19	9	53.6	14.2	410	3.00	0.137
20	10	68.6	13.4	350	2.11	0.101
21	11	31.7	15.5	474	4.03	0.249
22	12	89.1	17.6	529	1.75	0.157
23	13	56.3	18.3	468	0.72	0.131

[0170]

[0171]

표 7의 자료는 특히 디실릴아미노기-함유 화합물로 관능화된 시스-1,4-폴리부타디엔을 사용한 화합물로부터 제조된 가황물(실시예 16, 18 및 20)이 비개질 시스-1,4-폴리부타디엔으로 제조된 것들에 비해 50 °C에서의 tan δ(감소된 히스테리시스를 나타냄) 및 ΔG'(중합체 및 카본 블랙 충전제 사이의 강화된 상호작용에 의한 감소된 페인 효과를 나타냄)의 감소를 제공함을 보여준다. 디알킬아미노기-함유 화합물로 관능화된 중합체로 실시예 17 및 19(비교예)를 제조했고, 그들 중 하나(실시예 19)는 비개질된 중합체로 제조된 가황물에 비해 히스테리시스 및 페인 효과의 감소를 보이지 않았으나 다른 것(실시예 17)은 상응하는 디실릴아미노 유사체(실시예 16)로 달성된 것보다 상대적으로 더 낮은 정도의 감소된 히스테리시스 및 감소된 페인 효과를 보였다.

[0172]

SBR 혼성중합체에 대해, BTMSG-개질된 SBR을 사용한 화합물로부터 제조된 가황물(실시예 23)은 비관능화된 SBR 대조 중합체를 사용한 화합물로부터 제조된 가황물(실시예 21-22)보다 60 °C에서 더 낮은 tan δ(감소된 히스테리시스를 나타냄) 및 더 낮은 ΔG'(SBR 및 카본 블랙 충전제 입자 사이의 더 강한 상호작용성에 의한 감소된 페인 효과를 나타냄)를 보였다.