



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월09일  
(11) 등록번호 10-2299919  
(24) 등록일자 2021년09월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 136/06 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01)  
C08C 19/44 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
C08F 4/54 (2006.01) C08F 8/32 (2006.01)  
C08K 3/04 (2006.01) C08L 19/00 (2006.01)  
C08L 9/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08F 136/06 (2013.01)  
B60C 1/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7011089
- (22) 출원일자(국제) 2014년10월01일  
심사청구일자 2019년08월21일
- (85) 번역문제출일자 2016년04월27일
- (65) 공개번호 10-2016-0065912
- (43) 공개일자 2016년06월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/058563
- (87) 국제공개번호 WO 2015/050947  
국제공개일자 2015년04월09일
- (30) 우선권주장  
61/885,669 2013년10월02일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
JP6027220 B2\*  
KR1020100091969 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
가부시킴가이사 브리지스톤  
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 3초메 1반 1고
- (72) 발명자  
루오 스티븐  
미국 44321 오하이오주 코플리 힐사이드 드라이브 4453  
덱스타인 조슈아 에스.  
미국 44321 오하이오주 코플리 크릭레지 레인 145
- (74) 대리인  
장수길, 박보현

전체 청구항 수 : 총 11 항

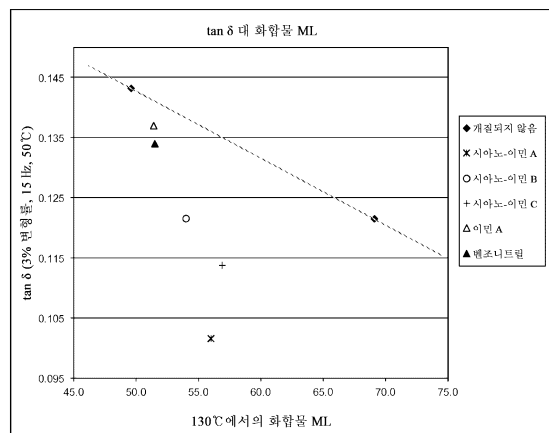
심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **시아노 기를 함유하는 이민 화합물로 작용화된 중합체**

(57) 요약

(i) 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 형성하는 단계; 및 (ii) 반응성 중합체를, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08C 19/44* (2013.01)

*C08F 2/44* (2013.01)

*C08F 4/545* (2013.01)

*C08F 8/32* (2013.01)

*C08K 3/04* (2013.01)

*C08L 19/006* (2013.01)

*C08L 9/00* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

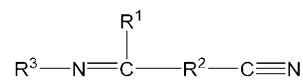
**청구항 1**

(i) 공액 다이엔 단량체(conjugated diene monomer)를 포함하는 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 형성하는 단계; 및

(ii) 반응성 중합체를, 시아노기를 함유하는 이민 화합물과 반응시키는 단계

를 포함하며, 상기 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 하기 화학식 I에 의해 정의되는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

[화학식 I]



(여기서, R<sup>1</sup>은 헤테로원자가 없는 하이드로카르빌 기이고, R<sup>2</sup>는 결합 또는 하이드로카르빌렌 기이고, R<sup>3</sup>은 헤테로원자가 없는 하이드로카르빌 기임)

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 형성하는 단계는 배위 촉매를 이용하는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 배위 촉매는 란타나이드-기재 촉매인, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 란타나이드-기재 촉매는 (a) 란타나이드-함유 화합물, (b) 알킬화제, 및 (c) 할로겐 공급원을 포함하는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 알킬화제는 알루미늄 산 및 화학식 AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub> (여기서, 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 R은 탄소 원자에 의해 알루미늄 원자에 부착되는 하이드로카르빌 기이고, 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 X는 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실레이트 기, 알콕사이드 기, 또는 아릴옥사이드 기이고, n은 1 내지 3의 정수임)으로 나타내어지는 유기알루미늄 화합물을 포함하는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 6**

제3항에 있어서, 상기 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 형성하는 단계는 20 중량% 미만의 유기 용매를 포함하는 중합 혼합물 내에서 일어나는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 N-[α-(시아노아릴)하이드로카르빌리덴]아릴아민, N-(시아노알킬리덴)알킬아민, N-[α-(시아노아릴)하이드로카르빌리덴]알킬아민, 및 N-(시아노알킬리덴)아릴아민으로 이루어진 군으로부터 선택되는 N-(시아노하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민인, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, N-[α-(시아노아릴)하이드로카르빌리덴]아릴아민은 N-(2-시아노부틸리덴)-n-부틸아민, N-(3-시

아노부틸리덴)-n-부틸아민, N-(4-시아노부틸리덴)-n-부틸아민, N-(2-시아노부틸리덴)-n-펜틸아민, N-(3-시아노부틸리덴)-n-펜틸아민, N-(4-시아노부틸리덴)-n-펜틸아민, N-(2-시아노부틸리덴)-n-헥실아민, N-(3-시아노부틸리덴)-n-헥실아민, N-(4-시아노부틸리덴)-n-헥실아민, N-(2-시아노부틸리덴)사이클로헥실아민, N-(3-시아노부틸리덴)사이클로헥실아민, 및 N-(4-시아노부틸리덴)사이클로헥실아민의 시스 및 트랜스 이성체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서, N-(시아노알킬리덴)알킬아민은 N-(2-시아노벤질리덴)-n-부틸아민, N-(3-시아노벤질리덴)-n-부틸아민, N-(4-시아노벤질리덴)-n-부틸아민, N-(2-시아노벤질리덴)-n-펜틸아민, N-(3-시아노벤질리덴)-n-펜틸아민, N-(4-시아노벤질리덴)-n-펜틸아민, N-(2-시아노벤질리덴)-n-헥실아민, N-(3-시아노벤질리덴)-n-헥실아민, N-(4-시아노벤질리덴)-n-헥실아민, N-(2-시아노벤질리덴)사이클로헥실아민, N-(3-시아노벤질리덴)사이클로헥실아민, 및 N-(4-시아노벤질리덴)사이클로헥실아민의 시스 및 트랜스 이성체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 10**

제7항에 있어서, N-[ $\alpha$ -(시아노아릴)하이드로카르빌리덴]알킬아민은 N-(2-시아노부틸리덴)아닐린, N-(3-시아노부틸리덴)아닐린, N-(4-시아노부틸리덴)아닐린, N-(2-시아노부틸리덴)-2-메틸아닐린, N-(3-시아노부틸리덴)-2-메틸아닐린, N-(4-시아노부틸리덴)-2-메틸아닐린, N-(2-시아노부틸리덴)-3-메틸아닐린, N-(3-시아노부틸리덴)-3-메틸아닐린, N-(4-시아노부틸리덴)-3-메틸아닐린, N-(2-시아노부틸리덴)-4-메틸아닐린, N-(3-시아노부틸리덴)-4-메틸아닐린, 및 N-(4-시아노부틸리덴)-4-메틸아닐린의 시스 및 트랜스 이성체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**청구항 11**

제7항에 있어서, N-(시아노알킬리덴)아릴아민은 N-벤질리덴-2-시아노아닐린, N-벤질리덴-3-시아노아닐린, N-벤질리덴-4-시아노아닐린, N-(2-메틸벤질리덴)-2-시아노아닐린, N-(2-메틸벤질리덴)-3-시아노아닐린, N-(2-메틸벤질리덴)-4-시아노아닐린, N-(3-메틸벤질리덴)-2-시아노아닐린, N-(3-메틸벤질리덴)-3-시아노아닐린, N-(3-메틸벤질리덴)-4-시아노아닐린, N-(4-메틸벤질리덴)-2-시아노아닐린, N-(4-메틸벤질리덴)-3-시아노아닐린, 및 N-(4-메틸벤질리덴)-4-시아노아닐린의 시스 및 트랜스 이성체로 이루어진 군으로부터 선택되는, 작용화된 중합체의 제조 방법.

**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

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 본 명세서에 참고로 포함된, 2013년 10월 2일자로 출원된 미국 가출원 제61/885,669호로부터의 이득을 주장한다.

[0002] 기술분야

[0003] 본 발명의 하나 이상의 실시 형태는 시아노기를 함유하는 이민 화합물로 작용화된 중합체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0004] 타이어 제조 기술 분야에서는, 감소된 이력 현상(hysteresis), 즉, 기계적 에너지의 열로의 손실이 더 적은 현상을 나타내는 고무 가황물을 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 감소된 이력 현상을 나타내는 고무 가황물이 타이어 구성요소, 예를 들어, 사이드월(sidewall) 및 트레드(tread)에 유리하게 사용되어, 바람직하게는 낮은 롤링 저항성(rolling resistance)을 갖는 타이어를 산출한다. 고무 가황물의 이력 현상은 종종 가교결합된 고무 네트워크 내의 유리 중합체 사슬 말단뿐만 아니라, 충전제 응집체의 분리 때문이다.

[0005] 작용화된 중합체가 고무 가황물의 이력 현상을 감소시키는 데 이용되어 왔다. 작용화된 중합체의 작용기는 충전제 입자와의 상호 작용을 통해 유리 중합체 사슬 말단의 수를 감소시킬 수 있다. 또한, 작용기는 충전제 응

집을 감소시킬 수 있다. 그럼에도 불구하고, 중합체에 부여된 특정 작용기가 이력 현상을 감소시킬 수 있는지의 여부는 종종 예측 불가능하다.

- [0006] 작용화된 중합체는 소정 작용화제를 사용한 반응성 중합체의 중합-후 처리에 의해서 제조될 수 있다. 그러나, 특정 작용화제를 사용한 처리에 의해 반응성 중합체가 작용화될 수 있는지의 여부는 예측 불가능할 수 있다. 예를 들어, 한 유형의 중합체에 대해 작용하는 작용화제가 다른 유형의 중합체에 대해 반드시 작용하지는 않으며, 그 반대도 성립한다.
- [0007] 란타나이드-기재 촉매 시스템은 공액 다이엔 단량체(conjugated diene monomer)를 중합하여 높은 함량의 시스-1,4-결합을 갖는 폴리다이엔을 형성하기에 유용한 것으로 알려져 있다. 중합의 완료 시에, 중합체 사슬들 중 일부는 소정 작용화제와 반응하여 작용화된 시스-1,4-폴리다이엔을 산출할 수 있는 반응성 말단을 갖는다는 점에서, 생성되는 시스-1,4-폴리다이엔은 유사-리빙(pseudo-living) 특성을 나타낼 수 있다.
- [0008] 란타나이드-기재 촉매 시스템을 사용하여 생성되는 시스-1,4-폴리다이엔은 전형적으로 선형 골격을 갖는데, 이는 다른 촉매 시스템, 예를 들어, 티타늄-, 코발트-, 및 니켈-기재 촉매 시스템을 사용하여 제조되는 시스-1,4-폴리다이엔과 비교하여, 더 우수한 인장 특성, 더 높은 내마모성, 더 낮은 이력 현상, 및 더 우수한 내피로성을 제공하는 것으로 여겨진다. 그러므로, 란타나이드-기재 촉매를 사용하여 제조되는 시스-1,4-폴리다이엔은 사이드월 및 트레드와 같은 타이어 구성요소에서 사용하기에 특히 적합하다.
- [0009] 음이온성 개시제가, 공액 다이엔 단량체를 중합하여 1,2-, 시스-1,4- 및 트랜스-1,4-결합의 조합을 갖는 폴리다이엔을 형성하기 위해 유용한 것으로 알려져 있다. 음이온성 개시제는 공액 다이엔 단량체와 비닐-치환된 방향족 화합물의 공중합을 위해 또한 유용하다. 중합체의 완료 시에, 중합체 사슬이, 추가의 사슬 성장을 위해 추가적인 단량체와 반응할 수 있거나 또는 소정 작용화제와 반응하여 작용화된 중합체를 제공할 수 있는 리빙 말단을 갖는다는 점에서, 음이온성 개시제를 사용하여 제조되는 중합체는 리빙 특성을 나타낼 수 있다.
- [0010] 작용화된 중합체가, 특히 타이어의 제조에서, 유리하기 때문에, 감소된 이력 현상을 제공하는 새로운 작용화된 중합체를 개발할 필요성이 존재한다.

**발명의 내용**

- [0011] 본 발명의 하나 이상의 실시 형태는, (i) 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 형성하는 단계, 및 (ii) 반응성 중합체를, 시아노기를 함유하는 이민 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 작용화된 중합체의 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 하나 이상의 실시 형태는, (i) 공액 다이엔 단량체, 및 선택적으로 그와 공중합 가능한 단량체를 중합하여, 반응성 사슬 말단을 갖는 중합체를 형성하는 단계, 및 (ii) 중합체의 반응성 사슬 말단을, 시아노기를 함유하는 이민 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는, 작용화된 중합체의 제조 방법을 추가로 제공한다.
- [0013] 본 발명의 하나 이상의 실시 형태는, (i) 공액 다이엔 단량체, 및 선택적으로 그와 공중합 가능한 단량체를 중합하여, 반응성 사슬 말단을 갖는 중합체를 형성하는 단계, 및 (ii) 중합체의 반응성 사슬 말단을, 시아노기를 함유하는 이민 화합물과 반응시키는 단계에 의해 제조되는, 작용화된 중합체를 추가로 제공한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0014] 도 1은 작용화되지 않은 시스-1,4-폴리부타다이엔으로부터 제조된 가황물과 비교하여, 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 따라 제조된 작용화된 시스-1,4-폴리부타다이엔으로부터 제조된 가황물에 대한 이력 손실 (tan δ) 대 무니(Mooney) 점도 (130℃에서의 ML<sub>1+4</sub>)의 그래프.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0015] 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 따르면, 공액 다이엔 단량체 및 선택적으로 그와 공중합 가능한 단량체를 중합하여 반응성 중합체를 제조하고, 이어서, 이러한 반응성 중합체를, 시아노기를 함유하는 이민 화합물과의 반응에 의해 작용화시킨다. 생성되는 작용화된 중합체는 타이어 구성요소의 제조에 사용될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 생성되는 작용화된 중합체는 유리하게 낮은 이력 현상을 나타내는 타이어 구성요소를 제공한다.
- [0016] 공액 다이엔 단량체의 예에는 1,3-부타다이엔, 아이소프렌, 1,3-펜타다이엔, 1,3-헥사다이엔, 2,3-다이메틸-1,3-부타다이엔, 2-에틸-1,3-부타다이엔, 2-메틸-1,3-펜타다이엔, 3-메틸-1,3-펜타다이엔, 4-메틸-1,3-펜타다이

엔, 및 2,4-헥사다이엔이 포함된다. 둘 이상의 공액 다이엔의 혼합물이 공중합에 또한 이용될 수 있다.

- [0017] 공액 다이엔 단량체와 공중합 가능한 단량체의 예에는 비닐-치환된 방향족 화합물, 예를 들어, 스티렌, *p*-메틸 스티렌, *a*-메틸스티렌, 및 비닐나프탈렌이 포함된다.
- [0018] 하나 이상의 실시 형태에서, 반응성 중합체는, 단량체가 배위 촉매 시스템을 사용하여 중합되는 배위 중합에 의해서 제조된다. 배위 중합의 중요한 기계학적 특징은 도서 (예를 들어, 문헌[Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 2001]) 및 리뷰 논문 (예를 들어, 문헌 [Mulhaupt, R., *Macromolecular Chemistry and Physics* 2003, volume 204, pages 289-327])에 논의되어 있다. 배위 촉매는, 성장하는 중합체 사슬로의 단량체의 삽입 전에 활성 금속 중심에의 단량체의 배위 또는 착물화와 관련되는 메커니즘에 의해서 단량체의 중합을 개시하는 것으로 여겨진다. 배위 촉매의 유리한 특징은 중합의 화학량론적 제어를 제공할 수 있고 그에 의해서 입체규칙성(stereoregular) 중합체를 생성할 수 있다는 점이다. 본 기술 분야에 공지된 바와 같이, 배위 촉매를 생성하는 다수의 방법이 있지만, 모든 방법이 궁극적으로는, 단량체와 배위할 수 있고 단량체를 활성 금속 중심과 성장하는 중합체 사슬 사이의 공유 결합에 삽입할 수 있는 활성 중간체를 발생시킨다. 공액 다이엔의 배위 중합은 중간체로서의  $\pi$ -알릴 착물을 통해 진행되는 것으로 여겨진다. 배위 촉매는 1성분, 2성분, 3성분, 또는 다성분 시스템일 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 배위 촉매는 중금속 화합물 (예를 들어, 전이 금속 화합물 또는 란타나이드-함유 화합물), 알킬화제 (예를 들어, 유기알루미늄 화합물), 및 선택적으로 기타 공촉매(co-catalyst) 성분 (예를 들어, 루이스 산 또는 루이스 염기)을 조합하여 형성될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 중금속 화합물은 배위 금속 화합물로서 지칭될 수 있다.
- [0019] 다양한 절차가 배위 촉매를 제조하는 데 사용될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 배위 촉매는, 중합될 단량체에 개별적으로 촉매 성분들을 단계식으로 또는 동시에 첨가하여 원 위치(in situ)에서 형성될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 배위 촉매는 사전 형성될 수 있다. 즉, 촉매 성분들을 임의의 단량체의 부재 하에 또는 소량의 단량체의 존재 하에 중합 시스템 밖에서 사전 혼합한다. 생성된 사전 형성된 촉매 조성물을, 원한다면, 에이징할 수 있으며, 이어서, 중합될 단량체에 첨가한다.
- [0020] 유용한 배위 촉매 시스템에는 란타나이드-기재 촉매 시스템이 포함된다. 이러한 촉매 시스템은 유리하게는, 켄칭(quenching) 전에, 반응성 사슬 말단을 가지며 유사-리빙 중합체로서 지칭될 수 있는 시스-1,4-폴리다이엔을 생성할 수 있다. 다른 배위 촉매 시스템이 또한 이용될 수 있지만, 란타나이드-기재 촉매가 특히 유리한 것으로 밝혀졌으며, 따라서, 본 발명의 범주를 제한함이 없이, 더욱 상세하게 논의될 것이다.
- [0021] 본 발명의 실시는 임의의 특정 란타나이드-기재 촉매 시스템의 선택에 의해 반드시 제한되는 것은 아니다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이용되는 촉매 시스템은 (a) 란타나이드-함유 화합물, (b) 알킬화제, 및 (c) 할로젠 공급원을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 비-배위 음이온을 함유하는 화합물 또는 비-배위 음이온 전구체가 할로젠 공급원 대신에 이용될 수 있다. 이러한 또는 다른 실시 형태에서, 상기에 기술된 성분 또는 요소에 더하여, 다른 유기금속 화합물, 루이스 염기, 및/또는 촉매 개질제가 이용될 수 있다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제6,699,813호에 개시된 바와 같이 니켈-함유 화합물이 분자량 조절제로서 사용될 수 있다.
- [0022] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 이용되는 란타나이드-기재 촉매 시스템은 란타나이드-함유 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명에 유용한 란타나이드-함유 화합물은, 란탄, 네오디뮴, 세륨, 프라세오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀름, 에르븀, 툴륨, 이테르븀, 루테튬, 및 디디뮴 중 적어도 하나의 원자를 포함하는 그러한 화합물이다. 일 실시 형태에서, 이러한 화합물은 네오디뮴, 란탄, 사마륨, 또는 디디뮴을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 "디디뮴"은 모나자이트 모래로부터 얻어지는 희토류 원소의 시판 혼합물을 나타낼 것이다. 또한, 본 발명에 유용한 란타나이드-함유 화합물은 원소 란타나이드의 형태일 수 있다.
- [0023] 란타나이드-함유 화합물 중의 란타나이드 원자는 0, +2, +3, 및 +4 산화 상태를 포함하지만 이에 한정되지 않는 다양한 산화 상태일 수 있다. 일 실시 형태에서, 란타나이드 원자가 +3 산화 상태인 3가 란타나이드-함유 화합물이 이용될 수 있다. 적합한 란타나이드-함유 화합물에는, 란타나이드 카르복실레이트, 란타나이드 유기포스페이트, 란타나이드 유기포스포네이트, 란타나이드 카르바메이트, 란타나이드 다이티오카르바메이트, 란타나이드 잔테이트, 란타나이드  $\beta$ -다이케토네이트, 란타나이드 알콕사이드 또는 아틸옥사이드, 란타나이드 할라이드, 란타나이드 유사-할라이드, 란타나이드 옥시할라이드, 및 유기란타나이드 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.



- [0024] 하나 이상의 실시 형태에서, 란타나이드-함유 화합물은 탄화수소 용매, 예를 들어, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 또는 지환족 탄화수소 중에 가용성일 수 있다. 그러나, 중합 매질 중에 현탁되어 촉매적으로 활성인 화학종을 형성할 수 있기 때문에, 탄화수소-불용성 란타나이드-함유 화합물이 또한 본 발명에 유용할 수 있다.
- [0025] 설명의 용이성을 위해, 유용한 란타나이드-함유 화합물의 추가 논의는 네오디뮴 화합물에 중점을 둘 것이지만, 당업자는 다른 란타나이드 금속을 기재로 하는 유사한 화합물을 선택할 수 있을 것이다.
- [0026] 적합한 네오디뮴 카르복실레이트에는, 네오디뮴 포르메이트, 네오디뮴 아세테이트, 네오디뮴 아크릴레이트, 네오디뮴 메타크릴레이트, 네오디뮴 말레레이트, 네오디뮴 글루코네이트, 네오디뮴 시트레이트, 네오디뮴 푸마레이트, 네오디뮴 락테이트, 네오디뮴 말레에이트, 네오디뮴 옥살레이트, 네오디뮴 2-에틸헥사노에이트, 네오디뮴 네오데카노에이트 (네오디뮴 베르사테이트로도 알려짐), 네오디뮴 나프테네이트, 네오디뮴 스테아레이트, 네오디뮴 올레에이트, 네오디뮴 벤조에이트, 및 네오디뮴 피콜리네이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0027] 적합한 네오디뮴 유기포스페이트에는, 네오디뮴 다이부틸 포스페이트, 네오디뮴 다이헥틸 포스페이트, 네오디뮴 다이옥틸 포스페이트, 네오디뮴 비스(1-메틸헥틸) 포스페이트, 네오디뮴 비스(2-에틸헥실) 포스페이트, 네오디뮴 다이데실 포스페이트, 네오디뮴 다이도데실 포스페이트, 네오디뮴 다이옥타데실 포스페이트, 네오디뮴 다이올레일 포스페이트, 네오디뮴 다이페닐 포스페이트, 네오디뮴 비스(p-노닐페닐) 포스페이트, 네오디뮴 부틸 (2-에틸헥실) 포스페이트, 네오디뮴 (1-메틸헥틸) (2-에틸헥실) 포스페이트, 및 네오디뮴 (2-에틸헥실) (p-노닐페닐) 포스페이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0028] 적합한 네오디뮴 유기포스포네이트에는, 네오디뮴 부틸 포스포네이트, 네오디뮴 헥틸 포스포네이트, 네오디뮴 옥틸 포스포네이트, 네오디뮴 (1-메틸헥틸) 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 헥틸 헥틸포스포네이트, 네오디뮴 옥틸 옥틸포스포네이트, 네오디뮴 (1-메틸헥틸) (1-메틸헥틸)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-메틸헥틸) (2-에틸헥실)포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) (1-메틸헥틸)포스포네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실) (p-노닐페닐)포스포네이트, 및 네오디뮴 (p-노닐페닐) (2-에틸헥실)포스포네이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0029] 적합한 네오디뮴 유기포스피네이트에는, 네오디뮴 부틸포스피네이트, 네오디뮴 헥틸포스피네이트, 네오디뮴 옥틸포스피네이트, 네오디뮴 (1-메틸헥틸)포스피네이트, 네오디뮴 (2-에틸헥실)포스피네이트, 네오디뮴 데실포스피네이트, 네오디뮴 도데실포스피네이트, 네오디뮴 옥타데실포스피네이트, 네오디뮴 올레일포스피네이트, 네오디뮴 페닐포스피네이트, 네오디뮴 (p-노닐페닐)포스피네이트, 네오디뮴 다이부틸포스피네이트, 네오디뮴 다이헥틸포스피네이트, 네오디뮴 다이옥틸포스피네이트, 네오디뮴 비스(1-메틸헥틸)포스피네이트, 네오디뮴 비스(2-에틸헥실)포스피네이트, 네오디뮴 다이데실포스피네이트, 네오디뮴 다이도데실포스피네이트, 네오디뮴 다이옥타데실포스피네이트, 네오디뮴 다이올레일포스피네이트, 네오디뮴 다이페닐포스피네이트, 네오디뮴 비스(p-노닐페닐) 포스피네이트, 네오디뮴 부틸 (2-에틸헥실) 포스피네이트, 네오디뮴 (1-메틸헥틸)(2-에틸헥실)포스피네이트, 및 네오디뮴 (2-에틸헥실)(p-노닐페닐)포스피네이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0030] 적합한 네오디뮴 카르바메이트에는, 네오디뮴 다이메틸카르바메이트, 네오디뮴 다이에틸카르바메이트, 네오디뮴 다이아이스프로필카르바메이트, 네오디뮴 다이부틸카르바메이트, 및 네오디뮴 다이벤질카르바메이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0031] 적합한 네오디뮴 다이티오카르바메이트에는, 네오디뮴 다이메틸다이티오카르바메이트, 네오디뮴 다이에틸다이티오카르바메이트, 네오디뮴 다이아이스프로필다이티오카르바메이트, 네오디뮴 다이부틸다이티오카르바메이트, 및 네오디뮴 다이벤질다이티오카르바메이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0032] 적합한 네오디뮴 잔테이트에는, 네오디뮴 메틸잔테이트, 네오디뮴 에틸잔테이트, 네오디뮴 아이소프로필잔테이트, 네오디뮴 부틸잔테이트, 및 네오디뮴 벤질잔테이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.



- [0033] 적합한 네오디뮴 β-다이케토네이트에는, 네오디뮴 아세틸아세토네이트, 네오디뮴 트라이플루오로아세틸아세토네이트, 네오디뮴 헥사플루오로아세틸아세토네이트, 네오디뮴 벤조일아세토네이트, 및 네오디뮴 2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵타다이오네이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0034] 적합한 네오디뮴 알콕사이드 또는 아릴옥사이드에는, 네오디뮴 메톡사이드, 네오디뮴 에톡사이드, 네오디뮴 아이소프로폭사이드, 네오디뮴 2-에틸헥소옥사이드, 네오디뮴 페녹사이드, 네오디뮴 노닐페녹사이드, 및 네오디뮴 나프톡사이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0035] 적합한 네오디뮴 할라이드에는, 네오디뮴 플루오라이드, 네오디뮴 클로라이드, 네오디뮴 브로마이드, 및 네오디뮴 요오다이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 네오디뮴 유사-할라이드에는, 네오디뮴 시아나이드, 네오디뮴 시아네이트, 네오디뮴 티오시아네이트, 네오디뮴 아자이드, 및 네오디뮴 페로시아나이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 네오디뮴 옥시할라이드에는, 네오디뮴 옥시플루오라이드, 네오디뮴 옥시클로라이드, 및 네오디뮴 옥시브로마이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 루이스 염기, 예를 들어, 테트라하이드로푸란 ("THF")이, 이러한 부류의 네오디뮴 화합물을 불활성 유기 용매 중에 용해시키기 위한 보조제로서 이용될 수 있다. 란타나이드 할라이드, 란타나이드 옥시할라이드, 또는 할로겐 원자를 함유하는 다른 란타나이드-함유 화합물이 이용되는 경우, 란타나이드-함유 화합물은 선택적으로 란타나이드-기재 촉매 시스템에서의 할로겐 공급원의 전부 또는 일부를 또한 제공한다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 유기란타나이드 화합물은 적어도 하나의 란타나이드-탄소 결합을 함유하는 임의의 란타나이드-함유 화합물을 지칭한다. 이러한 화합물은, 배타적이지는 않지만, 주로 사이클로펜타다이에닐 ("Cp"), 치환된 사이클로펜타다이에닐, 알릴, 및 치환된 알릴 리간드를 함유하는 것이다. 적합한 유기란타나이드 화합물에는,  $Cp_3Ln$ ,  $Cp_2LnR$ ,  $Cp_2LnCl$ ,  $CpLnCl_2$ ,  $CpLn$ (사이클로옥타테트라엔),  $(C_5Me_5)_2LnR$ ,  $LnR_3$ ,  $Ln(알릴)_3$ , 및  $Ln(알릴)_2Cl$ 이 포함되지만 이에 한정되지 않으며, 여기서, Ln은 란타나이드 원자를 나타내고, R은 하이드로카르빌 기를 나타낸다. 하나 이상의 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 하이드로카르빌 기는, 예를 들어, 질소, 산소, 붕소, 규소, 황, 및 인 원자와 같은 헤테로원자를 함유할 수 있다.
- [0037] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 사용되는 란타나이드-기재 촉매 시스템은 알킬화제를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 하이드로카르빌화제로 또한 지칭될 수 있는, 알킬화제는 하나 이상의 하이드로카르빌 기를 다른 금속으로 옮길 수 있는 유기금속 화합물을 포함한다. 일반적으로, 이러한 제제는 1족, 2족, 및 3족 금속 (IA족, IIA족, 및 IIIA족 금속)과 같은 전기양성 금속의 유기금속 화합물을 포함한다. 본 발명에 유용한 알킬화제에는, 유기알루미늄 및 유기마그네슘 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 유기알루미늄 화합물은 적어도 하나의 알루미늄-탄소 결합을 함유하는 임의의 알루미늄 화합물을 지칭한다. 하나 이상의 실시 형태에서, 탄화수소 용매에 가용성인 유기알루미늄 화합물이 이용될 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 유기마그네슘 화합물은 적어도 하나의 마그네슘-탄소 결합을 함유하는 임의의 마그네슘 화합물을 지칭한다. 하나 이상의 실시 형태에서, 탄화수소에 가용성인 유기마그네슘 화합물이 이용될 수 있다. 하기에 더욱 상세하게 기재되는 바와 같이, 적합한 알킬화제의 몇몇 화학종은 할라이드의 형태일 수 있다. 알킬화제가 할로겐 원자를 포함하는 경우, 알킬화제는 또한 전술한 촉매 시스템에서의 할로겐 공급원의 전부 또는 일부로서 역할을 할 수 있다.
- [0038] 하나 이상의 실시 형태에서, 란타나이드-기재 촉매 시스템에 이용될 수 있는 유기알루미늄 화합물에는 일반식  $AlR_nX_{3-n}$ 으로 나타내어지는 것이 포함되며, 여기서, 각각의 R은 독립적으로 탄소 원자에 의해 알루미늄 원자에 부착되는 1가 유기 기일 수 있고, 각각의 X는 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실레이트 기, 알콕사이드 기, 또는 아릴옥사이드 기일 수 있고, n은 1 내지 3의 범위의 정수일 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 각각의 R은 독립적으로, 예를 들어, 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알케닐, 아릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 알릴, 및 알키닐 기와 같은 하이드로카르빌 기일 수 있으며, 각각의 기는 1개의 탄소 원자, 또는 기를 형성하기에 적절한 최소 개수의 탄소 원자 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 하이드로카르빌 기는, 질소, 산소, 붕소, 규소, 황, 및 인 원자를 포함하지만 이에 한정되지 않는 헤테로원자를 함유할 수 있다.
- [0039] 일반식  $AlR_nX_{3-n}$ 으로 나타내어질 수 있는 유기알루미늄 화합물의 유형에는, 트라이하이드로카르빌알루미늄, 다이하이드로카르빌알루미늄 하이드라이드, 하이드로카르빌알루미늄 다이하이드라이드, 다이하이드로카르빌알루미늄 카르복실레이트, 하이드로카르빌알루미늄 비스(카르복실레이트), 다이하이드로카르빌알루미늄 알콕사이드, 하이드로카르빌알루미늄 다이알콕사이드, 다이하이드로카르빌알루미늄 할라이드, 하이드로카르빌알루미늄 다이할라이

드, 다이하이드로카르빌알루미늄 아릴옥사이드, 및 하이드로카르빌알루미늄 다이아릴옥사이드 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 일 실시 형태에서, 알킬화제는 트라이하이드로카르빌알루미늄, 다이하이드로카르빌알루미늄 하이드라이드, 및/또는 하이드로카르빌알루미늄 다이하이드라이드 화합물을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 알킬화제가 유기알루미늄 하이드라이드 화합물을 포함하는 경우, 전술한 할로겐 공급원은, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 제7,008,899호에 개시된 바와 같은, 주석 할라이드에 의해 제공될 수 있다.

[0040] 적합한 트라이하이드로카르빌알루미늄 화합물에는 트라이메틸알루미늄, 트라이에틸알루미늄, 트라이아이소부틸알루미늄, 트라이-n-프로필알루미늄, 트라이아이소프로필알루미늄, 트라이-n-부틸알루미늄, 트라이-t-부틸알루미늄, 트라이-n-펜틸알루미늄, 트라이네오펜틸알루미늄, 트라이-n-헥실알루미늄, 트라이-n-옥틸알루미늄, 트리스(2-에틸헥실)알루미늄, 트라이사이클로헥실알루미늄, 트리스(1-메틸사이클로펜틸)알루미늄, 트라이페닐알루미늄, 트라이-p-톨릴알루미늄, 트리스(2,6-다이메틸페닐)알루미늄, 트라이벤질알루미늄, 다이에틸페닐알루미늄, 다이에틸-p-톨릴알루미늄, 다이에틸벤질알루미늄, 에틸다이페닐알루미늄, 에틸다이-p-톨릴알루미늄, 및 에틸다이벤질알루미늄이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0041] 적합한 다이하이드로카르빌알루미늄 하이드라이드 화합물에는, 다이에틸알루미늄 하이드라이드, 다이-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 다이아이소프로필알루미늄 하이드라이드, 다이-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 다이아이소부틸알루미늄 하이드라이드, 다이-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 다이페닐알루미늄 하이드라이드, 다이-p-톨릴알루미늄 하이드라이드, 다이벤질알루미늄 하이드라이드, 페닐에틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐아이소프로필알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐아이소부틸알루미늄 하이드라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴에틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴아이소프로필알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴아이소부틸알루미늄 하이드라이드, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 하이드라이드, 벤질에틸알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질아이소프로필알루미늄 하이드라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 하이드라이드, 벤질아이소부틸알루미늄 하이드라이드, 및 벤질-n-옥틸알루미늄 하이드라이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0042] 적합한 하이드로카르빌알루미늄 다이하이드라이드에는, 에틸알루미늄 다이하이드라이드, n-프로필알루미늄 다이하이드라이드, 아이소프로필알루미늄 다이하이드라이드, n-부틸알루미늄 다이하이드라이드, 아이소부틸알루미늄 다이하이드라이드, 및 n-옥틸알루미늄 다이하이드라이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

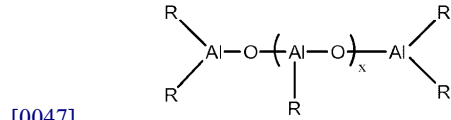
[0043] 적합한 다이하이드로카르빌알루미늄 할라이드 화합물에는, 다이에틸알루미늄 클로라이드, 다이-n-프로필알루미늄 클로라이드, 다이아이소프로필알루미늄 클로라이드, 다이-n-부틸알루미늄 클로라이드, 다이아이소부틸알루미늄 클로라이드, 다이-n-옥틸알루미늄 클로라이드, 다이페닐알루미늄 클로라이드, 다이-p-톨릴알루미늄 클로라이드, 다이벤질알루미늄 클로라이드, 페닐에틸알루미늄 클로라이드, 페닐-n-프로필알루미늄 클로라이드, 페닐아이소프로필알루미늄 클로라이드, 페닐-n-부틸알루미늄 클로라이드, 페닐아이소부틸알루미늄 클로라이드, 페닐-n-옥틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴에틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-프로필알루미늄 클로라이드, p-톨릴아이소프로필알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-부틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴아이소부틸알루미늄 클로라이드, p-톨릴-n-옥틸알루미늄 클로라이드, 벤질에틸알루미늄 클로라이드, 벤질-n-프로필알루미늄 클로라이드, 벤질아이소프로필알루미늄 클로라이드, 벤질-n-부틸알루미늄 클로라이드, 벤질아이소부틸알루미늄 클로라이드, 및 벤질-n-옥틸알루미늄 클로라이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0044] 적합한 하이드로카르빌알루미늄 다이할라이드 화합물에는, 에틸알루미늄 다이클로라이드, n-프로필알루미늄 다이클로라이드, 아이소프로필알루미늄 다이클로라이드, n-부틸알루미늄 다이클로라이드, 아이소부틸알루미늄 다이클로라이드, 및 n-옥틸알루미늄 다이클로라이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

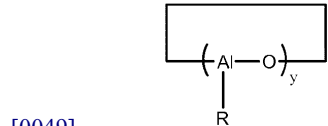
[0045] 일반식  $AlR_nX_{3-n}$ 으로 나타내어질 수 있는 알킬화제로서 유용한 다른 유기알루미늄 화합물에는, 다이메틸알루미늄 헥사노에이트, 다이에틸알루미늄 옥토에이트, 다이아이소부틸알루미늄 2-에틸헥사노에이트, 다이메틸알루미늄 네오데카노에이트, 다이에틸알루미늄 스테아레이트, 다이아이소부틸알루미늄 올레에이트, 메틸알루미늄 비스(헥사노에이트), 에틸알루미늄 비스(옥토에이트), 아이소부틸알루미늄 비스(2-에틸헥사노에이트), 메틸알루미늄 비스(네오데카노에이트), 에틸알루미늄 비스(스테아레이트), 아이소부틸알루미늄 비스(올레에이트), 다이메틸알루미늄 메톡사이드, 다이에틸알루미늄 메톡사이드, 다이아이소부틸알루미늄 메톡사이드, 다이메틸알루미늄 에톡사이드, 다이에틸알루미늄 에톡사이드, 다이아이소부틸알루미늄 에톡사이드, 다이메틸알루미늄 페녹사이드, 다이에틸알루미늄 페녹사이드, 다이아이소부틸알루미늄 페녹사이드, 메틸알루미늄 다이메톡사이드, 에틸알루미늄 다

이메톡사이드, 아이소부틸알루미늄 다이메톡사이드, 메틸알루미늄 다이메톡사이드, 에틸알루미늄 다이메톡사이드, 아이소부틸알루미늄 다이페녹사이드, 메틸알루미늄 다이페녹사이드, 에틸알루미늄 다이페녹사이드, 및 아이소부틸알루미늄 다이페녹사이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0046] 란타나이드-기재 촉매 시스템에서의 알킬화제로서 사용하기 위해 적합한 유기알루미늄 화합물의 다른 부류는 알루미늄옥산이다. 알루미늄옥산은 일반식:



[0048] 으로 나타내어질 수 있는 올리고머성 선형 알루미늄옥산, 및 일반식:



[0050] 으로 나타내어질 수 있는 올리고머성 환형 알루미늄옥산을 포함할 수 있으며, 상기 식에서, x는 1 내지 약 100, 또는 약 10 내지 약 50의 범위의 정수일 수 있고; y는 2 내지 약 100, 또는 약 3 내지 약 20의 범위의 정수일 수 있고; 각각의 R은 독립적으로 탄소 원자에 의해 알루미늄 원자에 부착되는 1가 유기 기일 수 있다. 일 실시 형태에서, 각각의 R은 독립적으로 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알케닐, 아릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 알릴, 및 알키닐 기를 포함하지만 이에 한정되지 않는 하이드로카르빌 기일 수 있으며, 각각의 기는 1개의 탄소 원자, 또는 기를 형성하기에 적절한 최소 개수의 탄소 원자 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 하이드로카르빌 기는, 질소, 산소, 붕소, 규소, 황, 및 인 원자를 포함하지만 이에 한정되지 않는 헤테로원자를 또한 함유할 수 있다. 본 출원에 사용되는 바와 같은 알루미늄옥산의 몰 수는 올리고머성 알루미늄옥산 분자의 몰 수가 아니라 알루미늄 원자의 몰 수를 말한다는데 것에 유의하여야 한다. 이러한 관행은 알루미늄옥산을 이용하는 촉매 시스템의 기술 분야에서 보통 이용된다.

[0051] 알루미늄옥산은 트라이하이드로카르빌알루미늄 화합물을 물과 반응시켜서 제조될 수 있다. 이러한 반응은, 예를 들어, (1) 트라이하이드로카르빌알루미늄 화합물을 유기 용매 중에 용해하고 이어서 물과 접촉시키는 방법, (2) 트라이하이드로카르빌알루미늄 화합물을 예를 들어, 금속 염에 함유된 결정수 또는 무기 또는 유기 화합물에 흡착된 물과 반응시키는 방법, 또는 (3) 트라이하이드로카르빌알루미늄 화합물을 중합될 단량체 또는 단량체 용액의 존재 하에 물과 반응시키는 방법과 같은 공지의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0052] 적합한 알루미늄옥산 화합물에는, 메틸알루미늄옥산 ("MAO"), 개질된 메틸알루미늄옥산 ("MMAO"), 에틸알루미늄옥산, n-프로필알루미늄옥산, 아이소프로필알루미늄옥산, 부틸알루미늄옥산, 아이소부틸알루미늄옥산, n-헵틸알루미늄옥산, 네오펜틸알루미늄옥산, n-헥실알루미늄옥산, n-옥틸알루미늄옥산, 2-에틸헥실알루미늄옥산, 사이클로헥실알루미늄옥산, 1-메틸사이클로헵틸알루미늄옥산, 페닐알루미늄옥산, 및 2,6-다이메틸페닐알루미늄옥산이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 개질된 메틸알루미늄옥산은, 당업자에게 공지된 기술을 사용하여, 메틸알루미늄옥산의 메틸 기의 약 20 내지 80%를 C<sub>2</sub> 내지 C<sub>12</sub> 하이드로카르빌 기로, 바람직하게는 아이소부틸 기로 치환하여서 형성될 수 있다.

[0053] 하나 이상의 실시 형태에서, 알루미늄옥산은 단독으로 또는 다른 유기알루미늄 화합물과 조합되어 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 메틸알루미늄옥산 및 적어도 하나의 다른 유기알루미늄 화합물 (예를 들어, AlR<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>), 예를 들어, 다이아이소부틸 알루미늄 하이드라이드가 조합되어 사용될 수 있다. 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 미국 특허 출원 공개 제2008/0182954호는, 알루미늄옥산 및 유기알루미늄 화합물이 조합되어 사용될 수 있는 다른 예를 제공한다.

[0054] 상기에 언급된 바와 같이, 란타나이드-기재 촉매 시스템에 유용한 알킬화제는 유기마그네슘 화합물을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이용될 수 있는 유기마그네슘 화합물에는 일반식 MgR<sub>2</sub>로 나타내어지는 것들이 포함되며, 여기서, 각각의 R은 독립적으로 탄소 원자에 의해 마그네슘 원자에 부착되는 1가 유기 기일 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 각각의 R은 독립적으로 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 및 알키닐 기를 포함하지만 이에 한정되지 않는 하이드로카르빌 기일 수 있으며, 각각의 기는 1개의 탄소 원자, 또는 기를 형성하기

에 적절한 최소 개수의 탄소 원자 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 하이드로카르빌 기는, 질소, 산소, 규소, 황, 및 인 원자를 포함하지만 이에 한정되지 않는 헤테로원자를 또한 함유할 수 있다.

- [0055] 일반식  $MgR_2$ 로 나타내어질 수 있는 적합한 유기마그네슘 화합물에는, 다이에틸마그네슘, 다이-n-프로필마그네슘, 다이아이소프로필마그네슘, 다이부틸마그네슘, 다이헥실마그네슘, 다이페닐마그네슘, 및 다이벤질마그네슘이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0056] 알킬화제로서 이용될 수 있는 유기마그네슘 화합물의 다른 부류는 일반식  $RMgX$ 로 나타내어질 수 있으며, 여기서, R은 탄소 원자에 의해 마그네슘 원자에 부착되는 1가 유기 기일 수 있고, X는 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실레이트 기, 알콕사이드 기, 또는 아릴옥사이드 기일 수 있다. 알킬화제가 할로젠 원자를 포함하는 유기마그네슘 화합물인 경우에, 유기마그네슘 화합물은 알킬화제 및 촉매 시스템에서의 적어도 일부분의 할로젠 공급원 둘 모두로서 역할을 할 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, R은 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알케닐, 아릴, 알릴, 치환된 아릴, 아르알킬, 알크아릴, 및 알키닐 기를 포함하지만 이에 한정되지 않는 하이드로카르빌 기일 수 있으며, 각각의 기는 1개의 탄소 원자, 또는 기를 형성하기에 적절한 최소 개수의 탄소 원자 내지 약 20개의 탄소 원자를 함유한다. 이러한 하이드로카르빌 기는, 질소, 산소, 붕소, 규소, 황, 및 인 원자를 포함하지만 이에 한정되지 않는 헤테로원자를 또한 함유할 수 있다. 일 실시 형태에서, X는 카르복실레이트 기, 알콕사이드 기, 또는 아릴옥사이드 기일 수 있으며, 각각의 기는 1 내지 약 20개 범위의 탄소 원자를 함유한다.
- [0057] 일반식  $RMgX$ 로 나타내어질 수 있는 유기마그네슘 화합물의 유형에는, 하이드로카르빌마그네슘 하이드라이드, 하이드로카르빌마그네슘 할라이드, 하이드로카르빌마그네슘 카르복실레이트, 하이드로카르빌마그네슘 알콕사이드, 및 하이드로카르빌마그네슘 아릴옥사이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0058] 일반식  $RMgX$ 로 나타내어질 수 있는 적합한 유기마그네슘 화합물에는, 메틸마그네슘 하이드라이드, 에틸마그네슘 하이드라이드, 부틸마그네슘 하이드라이드, 헥실마그네슘 하이드라이드, 페닐마그네슘 하이드라이드, 벤질마그네슘 하이드라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 부틸마그네슘 클로라이드, 헥실마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 부틸마그네슘 브로마이드, 헥실마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 헥사노에이트, 에틸마그네슘 헥사노에이트, 부틸마그네슘 헥사노에이트, 헥실마그네슘 헥사노에이트, 페닐마그네슘 헥사노에이트, 벤질마그네슘 헥사노에이트, 메틸마그네슘 에톡사이드, 에틸마그네슘 에톡사이드, 부틸마그네슘 에톡사이드, 헥실마그네슘 에톡사이드, 페닐마그네슘 에톡사이드, 벤질마그네슘 에톡사이드, 메틸마그네슘 페녹사이드, 에틸마그네슘 페녹사이드, 부틸마그네슘 페녹사이드, 헥실마그네슘 페녹사이드, 페닐마그네슘 페녹사이드, 및 벤질마그네슘 페녹사이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0059] 상기에 언급된 바와 같이, 본 발명에 이용되는 란타나이드-기재 촉매 시스템은 할로젠 공급원을 포함할 수 있다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용어 할로젠 공급원은 적어도 하나의 할로젠 원자를 포함하는 임의의 물질을 말한다. 하나 이상의 실시 형태에서, 적어도 일부분의 할로젠 공급원은 상기에 기재된 란타나이드-함유 화합물 및/또는 상기에 기재된 알킬화제 중 어느 하나에 의해 제공될 수 있는데, 그러한 화합물이 적어도 하나의 할로젠 원자를 함유하는 경우에 그러하다. 환원하면, 란타나이드-함유 화합물은 란타나이드-함유 화합물 및 적어도 일부분의 할로젠 공급원 둘 모두로서 역할을 할 수 있다. 유사하게, 알킬화제는 알킬화제 및 적어도 일부분의 할로젠 공급원 둘 모두로서 역할을 할 수 있다.
- [0060] 다른 실시 형태에서, 적어도 일부분의 할로젠 공급원은 개별적이고 별개인 할로젠-함유 화합물의 형태로 촉매 시스템에 존재할 수 있다. 하나 이상의 할로젠 원자를 함유하는 다양한 화합물, 또는 이들의 혼합물이 할로젠 공급원으로서 이용될 수 있다. 할로젠 원자의 예에는 불소, 염소, 브롬, 및 요오드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 둘 이상의 할로젠 원자의 조합이 또한 이용될 수 있다. 탄화수소 용매에 가용성인 할로젠-함유 화합물이 본 발명에서의 사용하기에 적합하다. 그러나, 탄화수소-불용성 할로젠-함유 화합물은, 중합 시스템 중에 현탁되어서 촉매적으로 활성인 화학종을 형성할 수 있으며, 그러므로 또한 유용하다.
- [0061] 이용될 수 있는 할로젠-함유 화합물의 유용한 유형에는, 원소 할로젠, 혼합 할로젠, 수소 할라이드, 유기 할라이드, 무기 할라이드, 금속성 할라이드, 및 유기금속 할라이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0062] 적합한 원소 할로젠에는, 불소, 염소, 브롬, 및 요오드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 적합한 혼합 할로젠의 일부 구체적인 예에는 요오드 모노클로라이드, 요오드 모노브로마이드, 요오드 트라이클로라이드, 및 요오드 펜타플루오라이드가 포함된다.



- [0063] 적합한 수소 할라이드에는, 수소 플루오라이드, 수소 클로라이드, 수소 브로마이드, 및 수소 요오다이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0064] 적합한 유기 할라이드에는, t-부틸 클로라이드, t-부틸 브로마이드, 알릴 클로라이드, 알릴 브로마이드, 벤질 클로라이드, 벤질 브로마이드, 클로로-다이-페닐메탄, 브로모-다이-페닐메탄, 트라이페닐메틸 클로라이드, 트라이페닐메틸 브로마이드, 벤질리덴 클로라이드, 벤질리덴 브로마이드, 메틸트라이클로로실란, 페닐트라이클로로실란, 다이메틸다이클로로실란, 다이페닐다이클로로실란, 트라이메틸클로로실란, 벤조일 클로라이드, 벤조일 브로마이드, 프로피오닐 클로라이드, 프로피오닐 브로마이드, 메틸 클로로포르메이트, 및 메틸 브로모포르메이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0065] 적합한 무기 할라이드에는, 인 트라이클로라이드, 인 트라이브로마이드, 인 펜타클로라이드, 인 옥시클로라이드, 인 옥시브로마이드, 붕소 트라이플루오라이드, 붕소 트라이클로라이드, 붕소 트라이브로마이드, 규소 테트라플루오라이드, 규소 테트라클로라이드, 규소 테트라브로마이드, 규소 테트라요오다이드, 비소 트라이클로라이드, 비소 트라이브로마이드, 비소 트라이요오다이드, 셀레늄 테트라클로라이드, 셀레늄 테트라브로마이드, 텔루륨 테트라클로라이드, 텔루륨 테트라브로마이드, 및 텔루륨 테트라요오다이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0066] 적합한 금속성 할라이드에는, 주석 테트라클로라이드, 주석 테트라브로마이드, 알루미늄 트라이클로라이드, 알루미늄 트라이브로마이드, 안티몬 트라이클로라이드, 안티몬 펜타클로라이드, 안티몬 트라이브로마이드, 알루미늄 트라이요오다이드, 알루미늄 트라이플루오라이드, 갈륨 트라이클로라이드, 갈륨 트라이브로마이드, 갈륨 트라이요오다이드, 갈륨 트라이플루오라이드, 인듐 트라이클로라이드, 인듐 트라이브로마이드, 인듐 트라이요오다이드, 인듐 트라이플루오라이드, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 테트라브로마이드, 티타늄 테트라요오다이드, 아연 다이클로라이드, 아연 다이브로마이드, 아연 다이요오다이드, 및 아연 다이플루오라이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0067] 적합한 유기금속 할라이드에는, 다이메틸알루미늄 클로라이드, 다이에틸알루미늄 클로라이드, 다이메틸알루미늄 브로마이드, 다이에틸알루미늄 브로마이드, 다이메틸알루미늄 플루오라이드, 다이에틸알루미늄 플루오라이드, 메틸알루미늄 다이클로라이드, 에틸알루미늄 다이클로라이드, 메틸알루미늄 다이브로마이드, 에틸알루미늄 다이브로마이드, 메틸알루미늄 다이플루오라이드, 에틸알루미늄 다이플루오라이드, 메틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 아이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸마그네슘 클로라이드, 메틸마그네슘 브로마이드, 메틸마그네슘 요오다이드, 에틸마그네슘 클로라이드, 에틸마그네슘 브로마이드, 부틸마그네슘 클로라이드, 부틸마그네슘 브로마이드, 페닐마그네슘 클로라이드, 페닐마그네슘 브로마이드, 벤질마그네슘 클로라이드, 트라이메틸주석 클로라이드, 트라이메틸주석 브로마이드, 트라이에틸주석 클로라이드, 트라이에틸주석 브로마이드, 다이-t-부틸주석 다이클로라이드, 다이-t-부틸주석 다이브로마이드, 다이부틸주석 다이클로라이드, 다이부틸주석 다이브로마이드, 트라이부틸주석 클로라이드, 및 트라이부틸주석 브로마이드가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0068] 하나 이상의 실시 형태에서, 란타나이드-기재 촉매 시스템은 비-배위 음이온을 함유하는 화합물 또는 비-배위 음이온 전구체를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 비-배위 음이온을 함유하는 화합물, 또는 비-배위 음이온 전구체는 상기에 기재된 할로젠 공급원 대신에 이용될 수 있다. 비-배위 음이온은, 입체 장애 때문에, 예를 들어, 촉매 시스템의 활성 중심과 배위 결합을 형성하지 않는 입체적으로 벌키한 음이온이다. 본 발명에 유용한 비-배위 음이온에는, 테트라아릴보레이트 음이온 및 플루오르화된 테트라아릴보레이트 음이온이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 비-배위 음이온을 함유하는 화합물은 반대 양이온, 예를 들어, 카르보늄, 암모늄, 또는 포스포늄 양이온을 또한 함유할 수 있다. 예시적인 반대 양이온에는, 트리아릴카르보늄 양이온 및 N,N-다이알킬아닐리늄 양이온이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 비-배위 음이온 및 반대 양이온을 함유하는 화합물의 예에는, 트라이페닐카르보늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 트라이페닐카르보늄 테트라키스[3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐]보레이트, 및 N,N-다이메틸아닐리늄 테트라키스[3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐]보레이트가 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0069] 비-배위 음이온 전구체가 또한 이러한 실시 형태에서 사용될 수 있다. 비-배위 음이온 전구체는 반응 조건 하에서 비-배위 음이온을 형성할 수 있는 화합물이다. 유용한 비-배위 음이온 전구체에는, 트리아릴붕소 화합물, BR<sub>3</sub> (여기서, R은 강한 전자-끌기(electron-withdrawing) 아릴 기, 예를 들어, 펜타플루오로페닐 또는 3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐 기임)이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

- [0070] 본 발명에 사용되는 란타나이드-기재 촉매 조성물은 전술한 촉매 성분들을 조합하거나 혼합하여 형성될 수 있다. 하나 이상의 활성 촉매 화학종이 란타나이드-기재 촉매 성분들의 조합으로부터 생성되는 것으로 여겨지지만, 다양한 촉매 성분들 또는 요소들 사이의 상호 작용 또는 반응의 정도는 임의의 큰 정도의 확실성으로 알려져 있지 않다. 그러므로, 용어 "촉매 조성물"은 성분들의 단순 혼합물, 물리적 또는 화학적 인력에 의해 유발되는 다양한 성분들의 복합체, 성분들의 화학 반응 생성물, 또는 전술한 것들의 조합을 망라하는 데 이용되어 왔다.
- [0071] 전술한 란타나이드-기재 촉매 조성물은 광범위한 촉매 농도 및 촉매 성분 비에 걸쳐 공액 다이엔을 시스-1,4-폴리다이엔으로 중합하기 위한 높은 촉매 활성을 가질 수 있다. 몇몇 요인들이 촉매 성분 중 어느 하나의 최적 농도에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 촉매 성분들이 상호 작용하여 활성 화학종을 형성할 수 있기 때문에, 어느 하나의 촉매 성분에 대한 최적 농도는 다른 촉매 성분들의 농도에 따라 좌우될 수 있다.
- [0072] 하나 이상의 실시 형태에서, 알킬화제 대 란타나이드-함유 화합물의 몰 비 (알킬화제/Ln)는 약 1:1 내지 약 1,000:1, 다른 실시 형태에서 약 2:1 내지 약 500:1, 및 다른 실시 형태에서 약 5:1 내지 약 200:1로 다양할 수 있다.
- [0073] 알루미늄산 및 적어도 하나의 다른 유기알루미늄 제제 둘 모두가 알킬화제로서 이용되는 그러한 실시 형태에서, 알루미늄산 대 란타나이드-함유 화합물의 몰 비 (알루미늄산/Ln)는 5:1 내지 약 1,000:1, 다른 실시 형태에서 약 10:1 내지 약 700:1, 및 다른 실시 형태에서 약 20:1 내지 약 500:1로 다양할 수 있으며; 적어도 하나의 다른 유기알루미늄 화합물 대 란타나이드-함유 화합물의 몰 비 (Al/Ln)는 약 1:1 내지 약 200:1, 다른 실시 형태에서 약 2:1 내지 약 150:1, 및 다른 실시 형태에서 약 5:1 내지 약 100:1로 다양할 수 있다.
- [0074] 할로젠-함유 화합물 대 란타나이드-함유 화합물의 몰 비는 할로젠 공급원 내의 할로젠 원자의 몰 대 란타나이드-함유 화합물 내의 란타나이드 원자의 몰의 비 (할로젠/Ln)의 관점에서 가장 잘 설명된다. 하나 이상의 실시 형태에서, 할로젠/Ln 몰 비는 약 0.5:1 내지 약 20:1, 다른 실시 형태에서 약 1:1 내지 약 10:1, 및 다른 실시 형태에서 약 2:1 내지 약 6:1로 다양할 수 있다.
- [0075] 또 다른 실시 형태에서, 비-배위 음이온 또는 비-배위 음이온 전구체 대 란타나이드-함유 화합물의 몰 비 (An/Ln)는 약 0.5:1 내지 약 20:1, 다른 실시 형태에서 약 0.75:1 내지 약 10:1, 및 다른 실시 형태에서 약 1:1 내지 약 6:1일 수 있다.
- [0076] 란타나이드-기재 촉매 조성물은 다양한 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0077] 일 실시 형태에서, 란타나이드-기재 촉매 조성물은 촉매 성분들을, 단계식으로 또는 동시에, 단량체 및 용매를 함유하는 용액에, 또는 벌크 단량체에 첨가하여 원 위치에서 형성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 알킬화제를 먼저 첨가한 다음, 란타나이드-함유 화합물을 첨가하고, 이어서, 할로젠 공급원을 첨가하거나 또는 비-배위 음이온을 함유하는 화합물 또는 비-배위 음이온 전구체를 첨가할 수 있다.
- [0078] 다른 실시 형태에서, 란타나이드-기재 촉매 조성물은 사전 형성될 수 있다. 즉, 약 -20°C 내지 약 80°C일 수 있는 적절한 온도에서 소량의 적어도 하나의 공액 다이엔 단량체의 존재 하에 또는 임의의 단량체의 부재 하에 촉매 성분들을 중합 시스템 밖에서 사전 혼합한다. 촉매의 사전 형성을 위해 사용될 수 있는 공액 다이엔 단량체의 양은 란타나이드-함유 화합물의 몰당 약 1 내지 약 500 몰, 다른 실시 형태에서 약 5 내지 약 250 몰, 및 다른 실시 형태에서 약 10 내지 약 100 몰의 범위일 수 있다. 생성되는 촉매 조성물을, 중합될 단량체에 첨가하기 전에, 원한다면, 에이징할 수 있다.
- [0079] 또 다른 실시 형태에서, 란타나이드-기재 촉매 조성물은 2-단계 절차를 사용하여 형성될 수 있다. 제1 단계는 약 -20°C 내지 약 80°C일 수 있는 적절한 온도에서 소량의 적어도 하나의 공액 다이엔 단량체의 존재 하에 또는 임의의 단량체의 부재 하에 알킬화제를 란타나이드-함유 화합물과 조합하는 것을 포함할 수 있다. 제1 단계에서 사용되는 단량체의 양은 촉매를 사전 형성하기 위해 상기에 기술된 것과 유사할 수 있다. 제2 단계에서는, 제1 단계에서 형성된 혼합물 및 할로젠 공급원, 비-배위 음이온, 또는 비-배위 음이온 전구체는 중합될 단량체에 단계식으로 또는 동시에 충전될 수 있다.
- [0080] 하나 이상의 실시 형태에서, 반응성 중합체는, 단량체가 음이온성 개시제를 사용하여 중합되는 음이온성 중합에 의해 제조된다. 음이온성 중합의 중요한 기계학적 특징은 도서 (예를 들어, 문헌[Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications; Marcel Dekker: New York, 1996]) 및 리뷰 논문 (예를 들어, 문헌[Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001,

101(12), 3747-3792])에 기재되어 있다. 음이온성 개시제는 유리하게는, 켈칭 전에, 추가의 사슬 성장을 위해 추가적인 단량체와 반응할 수 있거나 또는 소정 작용화제와 반응하여 작용화된 중합체를 제공할 수 있는 리빙 중합체를 생성할 수 있다.

- [0081] 본 발명의 실시는 임의의 특정 음이온성 개시제의 선택에 의해 제한되지 않는다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이용되는 음이온성 개시제는 중합체 사슬의 머리 (즉, 중합체 사슬이 시작하는 위치)에 작용기를 부여하는 작용성 개시제이다. 특정 실시 형태에서, 작용기는 하나 이상의 헤테로원자 (예를 들어, 질소, 산소, 붕소, 규소, 황, 주석, 및 인 원자) 또는 헤테로사이클릭 기를 포함한다. 소정 실시 형태에서, 작용기는, 작용기를 포함하지 않는 중합체로부터 제조되는 유사한 카본 블랙 충전된 가황물과 비교하여, 작용기를 함유하는 중합체로부터 제조되는 카본 블랙 충전된 가황물의 50℃ 이력 손실을 감소시킨다.
- [0082] 예시적인 음이온성 개시제에는 유기리튬 화합물이 포함된다. 하나 이상의 실시 형태에서, 유기리튬 화합물은 헤테로원자를 포함할 수 있다. 이러한 또는 다른 실시 형태에서, 유기리튬 화합물은 하나 이상의 헤테로사이클릭 기를 포함할 수 있다.
- [0083] 유기리튬 화합물의 유형에는 알킬리튬, 아릴리튬 화합물, 및 사이클로알킬리튬 화합물이 포함된다. 유기리튬 화합물의 구체적인 예에는 에틸리튬, n-프로필리튬, 아이소프로필리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, t-부틸리튬, n-아밀리튬, 아이소아밀리튬, 및 페닐리튬이 포함된다.
- [0084] 다른 음이온성 개시제에는 알킬마그네슘 할라이드 화합물, 예를 들어, 부틸마그네슘 브로마이드 및 페닐마그네슘 브로마이드가 포함된다. 또 다른 음이온성 개시제에는 유기소듐 화합물, 예를 들어, 페닐소듐 및 2,4,6-트라이메틸페닐소듐이 포함된다. 중합체 사슬의 양측 말단이 리빙인 다이-리빙 중합체가 생성되게 하는 그러한 음이온성 개시제가 또한 고려된다. 그러한 개시제의 예에는, 1,3-다이아이소프로페닐벤젠과 sec-부틸리튬을 반응시켜 제조되는 것과 같은 다이리티오 개시제가 포함된다. 이들 및 관련된 2작용성 개시제는, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제3,652,516호에 기재되어 있다. 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제5,552,483호를 포함하는 라디칼 음이온성 개시제가 또한 이용될 수 있다.
- [0085] 특정 실시 형태에서, 유기리튬 화합물에는 환형 아민-함유 화합물, 예를 들어, 리티오헥사메틸렌이민이 포함된다. 이들 및 관련된 유용한 개시제는, 본 명세서에 참고로 포함된, 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 개시되어 있다. 다른 실시 형태에서, 유기리튬 화합물에는 리튬화 알킬티오아세탈, 예를 들어, 2-리티오-2-메틸-1,3-다이티안이 포함된다. 이들 및 관련된 유용한 개시제는, 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 출원 공개 제2006/0030657호, 제2006/0264590호, 및 제2006/0264589호에 개시되어 있다. 또 다른 실시 형태에서, 유기리튬 화합물에는 알콕시실릴-함유 개시제, 예를 들어, 리튬화 t-부틸다이메틸프로폭시실란이 포함된다. 이들 및 관련된 유용한 개시제는, 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 출원 공개 제2006/0241241호에 개시되어 있다.
- [0086] 하나 이상의 실시 형태에서, 이용되는 음이온성 개시제는 트라이알킬주석리튬 화합물, 예를 들어, 트라이-n-부틸주석리튬이다. 이들 및 관련된 유용한 개시제는, 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 제3,426,006호 및 제5,268,439호에 개시되어 있다.
- [0087] 공액 다이엔 단량체 및 비닐-치환된 방향족 단량체를 함유하는 탄성중합체성 공중합체가 음이온성 중합에 의해 제조되는 경우, 공액 다이엔 단량체 및 비닐-치환된 방향족 단량체는 95:5 내지 50:50, 또는 다른 실시 형태에서, 90:10 내지 65:35의 중량비로 사용될 수 있다. 공중합에서의 공단량체들의 랜덤화를 촉진하고 중합체의 미세구조 (예를 들어 공액 다이엔 단량체의 1,2-결합)를 제어하기 위해서, 전형적으로 극성 배위자(coordinator)인 랜덤화제(randomizer)가 음이온성 개시제와 함께 이용될 수 있다.
- [0088] 랜덤화제로서 유용한 화합물에는 산소 또는 질소 헤테로원자 및 비결합 전자쌍을 갖는 것들이 포함된다. 랜덤화제의 예시적인 유형에는 선형 및 환형 올리고머성 옥솔라닐 알칸; 모노 및 올리고 알킬렌 글리콜의 다이알킬 에테르 (글라임 에테르로도 알려져 있음); 크라운 에테르; 3차 아민; 선형 THF 올리고머; 알칼리 금속 알콕사이드; 및 알칼리 금속 설포네이트가 포함된다. 선형 및 환형 올리고머성 옥솔라닐 알칸은, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제4,429,091호에 기재되어 있다. 랜덤화제의 구체적인 예에는 2,2-비스(2'-테트라하이드로푸릴)프로판, 1,2-다이메톡시에탄, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 (TMEDA), 테트라하이드로푸란 (THF), 1,2-다이피페리디에탄, 다이피페리디메탄, 헥사메틸포스포르아미드, N,N'-다이메틸피페라진, 다이아자바이사이클로옥탄, 다이메틸 에테르, 다이에틸 에테르, 트라이-n-부틸아민, 포타슘 t-아밀레이트, 포타슘 4-도데실설포



네이트, 및 이들의 혼합물이 포함된다.

- [0089] 이용되는 랜덤화제의 양은 중합체의 원하는 미세구조, 단량체 대 공단량체의 비, 중합 온도뿐만 아니라, 이용되는 특정 랜덤화제의 속성과 같은 다양한 요인에 따라 좌우될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이용되는 랜덤화제의 양은 음이온성 개시제의 몰당 0.05 내지 100 몰의 범위일 수 있다.
- [0090] 음이온성 개시제 및 랜덤화제는 다양한 방법에 의해 중합 시스템에 도입될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 음이온성 개시제 및 랜덤화제는 중합될 단량체에 단계식으로 또는 동시에 개별적으로 첨가될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 음이온성 개시제 및 랜덤화제는 임의의 단량체의 부재 하에 또는 소량의 단량체의 존재 하에 중합 시스템 밖에서 사전 혼합될 수 있으며, 생성되는 혼합물은, 원한다면, 에이징될 수 있으며, 이어서, 중합될 단량체에 첨가될 수 있다.
- [0091] 하나 이상의 실시 형태에서, 배위 촉매 또는 음이온성 개시제가 반응성 중합체를 제조하는 데에 사용되는지의 여부와는 관계없이, 촉매 또는 개시제를 중합 시스템으로 전달하는 것을 촉진하기 위하여, 용매가 촉매 또는 개시제를 용해 또는 현탁시키는 데에 담체로서 이용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 단량체가 담체로서 사용될 수 있다. 또 다른 실시 형태에서, 촉매 또는 개시제는 임의의 용매 없이 그들의 니트(neat) 상태로 사용될 수 있다.
- [0092] 하나 이상의 실시 형태에서, 적합한 용매에는 촉매 또는 개시제의 존재 하에서 단량체의 중합 동안 증식(propagating) 중합체 사슬로의 혼입 또는 중합을 겪지 않는 그러한 유기 화합물이 포함된다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이러한 유기 화합물은 주위 온도 및 압력에서 액체이다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이러한 유기 용매는 촉매 또는 개시제에 대해 불활성이다. 예시적인 유기 용매에는 낮은 또는 비교적 낮은 비점을 갖는 탄화수소, 예를 들어, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 및 지환족 탄화수소가 포함된다. 방향족 탄화수소의 비제한적인 예에는 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠, 다이에틸벤젠, 및 메시틸렌이 포함된다. 지방족 탄화수소의 비제한적인 예에는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, n-데칸, 아이소펜탄, 아이소헥산, 아이소헵탄, 아이소옥탄, 2,2-다이메틸부탄, 석유 에테르, 등유, 및 석유 스피릿(petroleum spirit)이 포함된다. 그리고, 지환족 탄화수소의 비제한적인 예에는 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로펜탄, 및 메틸사이클로헥산이 포함된다. 상기 탄화수소들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 본 기술 분야에 공지된 바와 같이, 지방족 및 지환족 탄화수소는 바람직하게는 환경적인 이유로 이용될 수 있다. 저비점 탄화수소 용매는 중합의 완료 시에 전형적으로 중합체로부터 분리된다.
- [0093] 유기 용매의 다른 예에는 오일-증량(oil-extend) 중합체에 보통 사용되는 탄화수소 오일을 포함하는, 고분자량의 고비점 탄화수소가 포함된다. 이러한 오일의 예에는 과라핀계 오일, 방향족 오일, 나프텐계 오일, 피마자유 이외의 식물유, 및 MES, TDAE, SRAE, 증질 나프텐계 오일을 포함하는 저 PCA 오일이 포함된다. 이러한 탄화수소는 비휘발성이기 때문에, 전형적으로 분리를 필요로 하지 않으며 중합체에 포함된 채로 남아 있다.
- [0094] 본 발명에 따른 반응성 중합체의 생성은 촉매적으로 효과적인 양의 촉매 또는 개시제의 존재 하에 공액 다이엔 단량체를, 선택적으로 공액 다이엔 단량체와 공중합 가능한 단량체와 함께 중합함으로써 달성될 수 있다. 촉매 또는 개시제, 공액 다이엔 단량체, 선택적으로 공단량체, 및 이용되는 경우 임의의 용매의 도입은 중합 혼합물을 형성하며, 그러한 중합 혼합물에서 반응성 중합체가 형성된다. 이용되는 촉매 또는 개시제의 양은 이용되는 촉매 또는 개시제의 유형, 성분들의 순도, 중합 온도, 원하는 중합 속도 및 전환율, 원하는 분자량, 및 다수의 다른 요인들과 같은 다양한 요인들의 상호 작용에 따라 좌우될 수 있다. 따라서, 촉매적으로 효과적인 양의 촉매 또는 개시제가 사용될 수 있다고 말하는 것 외에는, 특정 촉매 또는 개시제의 양을 확고하게 기술하는 것은 불가능하다.
- [0095] 하나 이상의 실시 형태에서, 사용되는 배위 금속 화합물 (예를 들어, 란타나이드-함유 화합물)의 양은 단량체 100 그램당 약 0.001 내지 약 2 mmol, 다른 실시 형태에서 약 0.005 내지 약 1 mmol, 및 또 다른 실시 형태에서 약 0.01 내지 약 0.2 mmol로 다양할 수 있다.
- [0096] 음이온성 개시제 (예를 들어, 알킬리튬 화합물)가 이용되는 다른 실시 형태에서, 개시제 로딩은 단량체 100 그램당 약 0.05 내지 약 100 mmol, 다른 실시 형태에서 약 0.1 내지 약 50 mmol, 및 또 다른 실시 형태에서 약 0.2 내지 약 5 mmol로 다양할 수 있다.
- [0097] 하나 이상의 실시 형태에서, 중합은 상당한 양의 용매를 포함하는 중합 시스템 중에서 수행될 수 있다. 일 실시 형태에서, 중합될 단량체 및 형성된 중합체 둘 모두가 용매에 가용성인 용액 중합 시스템이 이용될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 형성된 중합체가 불용성인 용매를 선택함으로써 침전 중합 시스템이 이용될 수 있다. 둘

모두의 경우에, 촉매 또는 개시제를 제조하는 데 사용될 수 있는 용매의 양 이외의 용매의 양이 보통 중합 시스템에 첨가된다. 추가적인 용매는 촉매 또는 개시제를 제조하는 데 사용되는 용매와 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 예시적인 용매는 상기에 기술되어 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 중합 혼합물의 용매 함량은 중합 혼합물의 총 중량을 기준으로 20 중량% 초과, 다른 실시 형태에서 50 중량% 초과, 및 또 다른 실시 형태에서 80 중량% 초과일 수 있다.

[0098] 다른 실시 형태에서, 이용되는 중합 시스템은 일반적으로 용매를 실질적으로 포함하지 않거나 또는 최소한의 양의 용매를 포함하는 벌크 중합 시스템으로 간주될 수 있다. 당업자는 벌크 중합 공정 (즉, 단량체가 용매로서 작용하는 공정)의 이득을 인식할 것이고, 그러므로 중합 시스템은 벌크 중합을 수행함으로써 추구되는 이득에 악영향을 주는 것보다 더 적은 용매를 포함한다. 하나 이상의 실시 형태에서, 중합 혼합물의 용매 함량은 중합 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 미만, 다른 실시 형태에서 약 10 중량% 미만, 및 또 다른 실시 형태에서 약 5 중량% 미만일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 중합 혼합물은 이용되는 원료에 내재하는 것 이외의 용매를 함유하지 않는다. 또 다른 실시 형태에서, 중합 혼합물은 용매가 실질적으로 결여되며, 이는 중합 공정에 달리 분명한 영향을 주는 용매의 그러한 양의 부재를 말한다. 용매가 실질적으로 결여된 중합 시스템은 용매를 실질적으로 포함하지 않는 것으로 지칭될 수 있다. 특정 실시 형태에서, 중합 혼합물은 용매가 결여된다.

[0099] 중합은 본 기술 분야에 공지된 임의의 통상적인 중합 용기에서 수행될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 용액 중합은 통상적인 교반 탱크 반응기(stirred-tank reactor)에서 수행될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 벌크 중합은, 특히 단량체 전환율이 약 60% 미만인 경우에, 통상적인 교반 탱크 반응기에서 수행될 수 있다. 전형적으로 고도로 점성인 시멘트를 야기하는, 특히 벌크 중합 공정에서의 단량체 전환율이 약 60% 초과인 또 다른 실시 형태에서, 벌크 중합은 중합 하에서의 점성 시멘트가 피스톤에 의해, 또는 실질적으로 피스톤에 의해 움직이게 되는 긴 반응기에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 자가-세정(self-cleaning) 단축 또는 이축 교반기를 따라서 시멘트가 밀려나오게 되는 압출기가 이러한 목적에 적합하다. 유용한 벌크 중합 공정의 예는, 본 명세서에 참고로 포함된 미국 특허 제7,351,776호에 개시되어 있다.

[0100] 하나 이상의 실시 형태에서, 중합을 위해 사용되는 모든 성분들이 단일 용기 (예를 들어, 통상적인 교반 탱크 반응기) 내에서 조합될 수 있고, 중합 공정의 모든 단계가 이러한 용기 내에서 수행될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 둘 이상의 성분이 한 용기에서 사전 조합되고, 이어서, 단량체 (또는 적어도 그의 대부분)의 중합이 수행될 수 있는 다른 용기로 옮겨질 수 있다.

[0101] 중합은 배치(batch) 공정, 연속 공정, 또는 반연속 공정으로서 수행될 수 있다. 반연속 공정에서, 단량체는 이미 중합된 그러한 단량체를 대체하는데 필요한 대로 단속적으로 충전된다. 하나 이상의 실시 형태에서, 중합이 진행되는 조건은 중합 혼합물의 온도를 약 -10°C 내지 약 200°C, 다른 실시 형태에서 약 0°C 내지 약 150°C, 및 다른 실시 형태에서 약 20°C 내지 약 100°C의 범위 내로 유지하도록 제어될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 열적으로 제어되는 반응기 재킷에 의한 외부 냉각, 반응기에 연결된 환류 응축기의 사용을 통한 단량체의 증발 및 응축에 의한 내부 냉각, 또는 두 방법의 조합에 의해서 중합열이 제거될 수 있다. 또한, 중합 조건은 약 0.1 기압 내지 약 50 기압, 다른 실시 형태에서 약 0.5 기압 내지 약 20 기압, 및 다른 실시 형태에서 약 1 기압 내지 약 10 기압의 압력 하에서 중합을 수행하도록 제어될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 중합이 수행될 수 있는 압력에는 단량체의 대부분이 액체상인 것을 보장하는 압력이 포함된다. 이러한 또는 다른 실시 형태에서, 중합 혼합물은 혐기성 조건 하에서 유지될 수 있다.

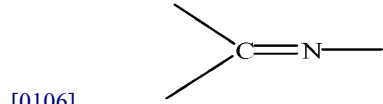
[0102] 중합이 배위 촉매 (예를 들어, 란타나이드-기체 촉매)에 의해서 또는 음이온성 개시제 (예를 들어, 알킬리튬 개시제)에 의해서 촉매 또는 개시되는지의 여부와는 관계없이, 생성되는 중합체 사슬의 일부 또는 전부는, 중합 혼합물이 켈칭되기 전에, 반응성 사슬 말단을 가질 수 있다. 따라서, 반응성 중합체에 대한 언급은 배위 촉매 또는 음이온성 개시제를 사용하는 중합체의 합성에서 유래하는 반응성 사슬 말단을 갖는 중합체를 말한다. 상기에 언급된 바와 같이, 배위 촉매 (예를 들어, 란타나이드-기체 촉매)를 사용하여 제조되는 반응성 중합체는 유사-리빙 중합체로 지칭될 수 있고, 음이온성 개시제 (예를 들어, 알킬리튬 개시제)를 사용하여 제조되는 반응성 중합체는 리빙 중합체로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 반응성 중합체를 포함하는 중합 혼합물은 활성 중합 혼합물로 지칭될 수 있다. 반응성 말단을 갖는 중합체 사슬의 백분율은 촉매 또는 개시제의 유형, 단량체의 유형, 성분들의 순도, 중합 온도, 단량체 전환율, 및 다수의 다른 요인들과 같은 다양한 요인들에 따라 좌우된다. 하나 이상의 실시 형태에서, 중합체 사슬의 약 20% 이상이 반응성 말단을 갖고, 다른 실시 형태에서 중합체 사슬의 약 50% 이상이 반응성 말단을 갖고, 또 다른 실시 형태에서 중합체 사슬의 약 80% 이상이 반응성 말단을 갖는다. 아무튼, 반응성 중합체는 시아노기를 함유하는 이민 화합물과 반응하여 본 발명의 작

용화된 중합체를 형성할 수 있다.

[0103] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 적어도 하나의 이민기 및 적어도 하나의 시아노기를 함유하는 그러한 화합물을 포함한다. 하나 이상의 실시 형태에서, 적어도 하나의 이민기는 결합을 통해 적어도 하나의 시아노기에 직접적으로 연결될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 적어도 하나의 이민기는 2가 유기기를 통해 적어도 하나의 시아노기에 간접적으로 연결될 수 있다.

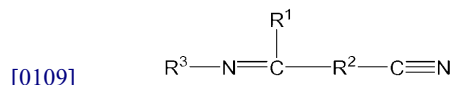
[0104] 니트릴기로 또한 지칭될 수 있는 시아노기는 화학식  $-C\equiv N$ 으로 정의될 수 있다.

[0105] 하나 이상의 실시 형태에서, 이민기는 하기 화학식에 의해 정의될 수 있다:



[0107] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 하기 화학식 I에 의해 정의될 수 있다:

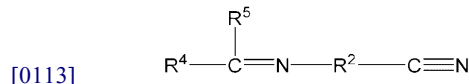
[0108] [화학식 I]



[0110] 여기서,  $R^1$ 은 수소 원자 또는 1가 유기기이고,  $R^2$ 는 결합 또는 2가 유기기이고,  $R^3$ 은 1가 유기기이거나, 또는  $R^1$  및  $R^2$ 가 연결되어 3가 유기기를 형성한다. 소정 실시 형태에서,  $R^1$ ,  $R^2$ , 및  $R^3$ 은 헤테로사이클릭기가 없다. 소정 실시 형태에서,  $R^2$ 는 페닐렌기 또는 치환된 페닐렌기이고  $R^3$ 은 페닐기 또는 치환된 페닐기이다.

[0111] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 하기 화학식 II에 의해 정의될 수 있다:

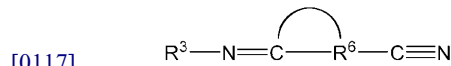
[0112] [화학식 II]



[0114] 여기서,  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가 유기기이고,  $R^2$ 는 결합 또는 2가 유기기이거나, 또는  $R^4$  및  $R^5$ 가 연결되어 2가 유기기를 형성한다. 소정 실시 형태에서,  $R^2$ ,  $R^4$ , 및  $R^5$ 는 헤테로사이클릭기가 없다. 소정 실시 형태에서,  $R^2$ 는 페닐렌기 또는 치환된 페닐렌기이고  $R^4$  및/또는  $R^5$ 는 페닐기 또는 치환된 페닐기이다.

[0115] 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 I의  $R^1$  및  $R^2$ 가 연결되어 3가 유기기를 형성하는 경우, 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 하기 화학식 III에 의해 정의될 수 있다:

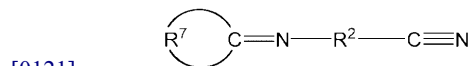
[0116] [화학식 III]



[0118] 여기서,  $R^3$ 은 1가 유기기이고,  $R^6$ 은 3가 유기기이다. 소정 실시 형태에서,  $R^3$  및  $R^6$ 은 헤테로사이클릭기가 없다.

[0119] 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 II의  $R^4$  및  $R^5$ 가 연결되어 2가 유기기를 형성하는 경우, 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 하기 화학식 IV에 의해 정의될 수 있다:

[0120] [화학식 IV]



- [0122] 여기서,  $R^2$ 는 결합 또는 2가 유기 기이고,  $R^7$ 은 2가 유기 기이다. 소정 실시 형태에서,  $R^7$ 은 헤테로 원자가 없고  $R^2$  및  $R^7$ 은 헤테로사이클릭 기가 없다.
- [0123] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물의 1가 유기 기는, 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 사이클로알케닐, 아릴, 알릴, 아르알킬, 알크아릴, 또는 알킬닐 기를 포함하지만 이에 한정되지 않는 하이드로카르빌 기일 수 있다. 하이드로카르빌 기는 치환된 하이드로카르빌 기를 또한 포함하는데, 이는 하나 이상의 수소 원자가 하이드로카르빌 기와 같은 치환체로 대체되어 있는 하이드로카르빌 기를 말한다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이러한 기는 1개의, 또는 기를 형성하기에 적절한 최소한의 개수의 탄소 원자 내지 약 20개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 이들 기는 소정 헤테로원자를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있다. 적합한 헤테로원자에는 질소, 붕소, 산소, 규소, 황, 주석, 및 인 원자가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 하나 이상의 실시 형태에서, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 및 아릴 기는 비-헤테로사이클릭 기이다. 하나 이상의 실시 형태에서, 치환된 하이드로카르빌 기를 형성하는 치환체는 비-헤테로사이클릭 기이다.
- [0124] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물의 2가 유기 기에는, 알킬렌, 사이클로알킬렌, 알케닐렌, 사이클로알케닐렌, 알킬닐렌, 사이클로알킬닐렌, 또는 아릴렌 기와 같은, 그러나 이에 한정되지 않는 하이드로카르빌렌 기가 포함될 수 있다. 하이드로카르빌렌 기는 치환된 하이드로카르빌렌 기를 포함하는데, 이는 하나 이상의 수소 원자가 하이드로카르빌 기와 같은 치환체로 대체되어 있는 하이드로카르빌렌 기를 말한다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이러한 기는 1개의, 또는 기를 형성하기에 적절한 최소한의 개수의 탄소 원자 내지 약 20개의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 이들 기는 소정 헤테로원자를 함유할 수 있거나 함유하지 않을 수 있다. 적합한 헤테로원자에는 질소, 붕소, 산소, 규소, 황, 주석, 및 인 원자가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 하나 이상의 실시 형태에서, 사이클로알킬렌, 사이클로알케닐렌, 및 아릴렌 기는 비-헤테로사이클릭 기이다. 하나 이상의 실시 형태에서, 치환된 하이드로카르빌렌 기를 형성하는 치환체는 비-헤테로사이클릭 기이다.
- [0125] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물의 1가 및/또는 2가 기는 하나 이상의 이민 기 또는 시아노 기를 함유할 수 있다. 예를 들어, 시아노 기는 화학식 I의  $R^1$ ,  $R^2$ , 또는  $R^3$ 에 펜던트로 부착될 수 있다. 이들 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물은 2개 이상의 시아노기 또는 이민 기를 함유할 수 있다.
- [0126] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물이 화학식 I에 의해 정의되는 경우, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물은 N-(시아노하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 I의  $R^2$ 가 아릴렌 기이고  $R^3$ 이 아릴 기인 경우, N-(시아노하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민은 N-[ $\alpha$ -(시아노아릴)하이드로카르빌리덴]아릴아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 I의  $R^2$ 가 알킬렌 기이고  $R^3$ 이 알킬 기인 경우, N-(시아노하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민은 N-(시아노알킬리덴)알킬아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 I의  $R^2$ 가 아릴렌 기이고  $R^3$ 이 알킬 기인 경우, N-(시아노하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민은 N-[ $\alpha$ -(시아노아릴)하이드로카르빌리덴]알킬아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 I의  $R^2$ 가 알킬렌 기이고  $R^3$ 이 아릴 기인 경우, N-(시아노하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민은 N-(시아노알킬리덴)아릴아민으로 지칭될 수 있다.
- [0127] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물이 화학식 II에 의해 정의되는 경우, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물은 N-하이드로카르빌리덴(시아노하이드로카르빌)아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 II의  $R^2$ 가 아릴렌 기이고  $R^4$  또는  $R^5$  중 어느 하나가 아릴 기인 경우, N-하이드로카르빌리덴(시아노하이드로카르빌)아민은 N-( $\alpha$ -아릴하이드로카르빌리덴)(시아노아릴)아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 II의  $R^2$ 가 알킬렌 기이고,  $R^4$  및  $R^5$ 가 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬 기인 경우, N-하이드로카르빌리덴(시아노하이드로카르빌)아민은 N-알킬리덴(시아노알킬)아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 II의  $R^2$ 가 알킬렌 기이고  $R^4$  또는  $R^5$  중 어느 하나가 아릴 기인 경우, N-하이드로카르빌리덴(시아노하이드로카르빌)아민은 N-( $\alpha$ -아릴하이드로카르빌리덴)(시아노알킬)아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 II의  $R^2$ 는 아릴렌 기이고,  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬 기인 경우, N-하이드로카르빌리덴(시아노하이드로카르빌)아민은 N-알킬리덴(시아노아릴)아민으로 지칭될 수 있다.



- [0128] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노기를 함유하는 이민 화합물이 화학식 III에 의해 정의되는 경우, 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 N-(시아노사이클로하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 III의 R<sup>3</sup>이 알킬기인 경우, N-(시아노사이클로하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민은 N-(시아노사이클로하이드로카르빌리덴)알킬아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 III의 R<sup>3</sup>이 아릴기인 경우, N-(시아노사이클로하이드로카르빌리덴)하이드로카르빌아민은 N-(시아노사이클로하이드로카르빌리덴)아릴아민으로 지칭될 수 있다.
- [0129] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노기를 함유하는 이민 화합물이 화학식 IV에 의해 정의되는 경우, 시아노기를 함유하는 이민 화합물은 N-사이클로하이드로카르빌리덴(시아노하이드로카르빌)아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 IV의 R<sup>2</sup>가 알킬렌기인 경우, N-사이클로하이드로카르빌리덴(시아노하이드로카르빌)아민은 N-사이클로하이드로카르빌리덴(시아노알킬)아민으로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 화학식 IV의 R<sup>2</sup>가 아릴렌기인 경우, N-사이클로하이드로카르빌리덴(시아노하이드로카르빌)아민은 N-사이클로하이드로카르빌리덴(시아노아릴)아민으로 지칭될 수 있다.
- [0130] N-[ $\alpha$ -(시아노아릴)하이드로카르빌리덴]아릴아민의 대표적인 예에는 N-(2-시아노벤질리덴)아닐린, N-(3-시아노벤질리덴)아닐린, N-(4-시아노벤질리덴)아닐린, N-(2-시아노벤질리덴)-2-메틸아닐린, N-(3-시아노벤질리덴)-2-메틸아닐린, N-(4-시아노벤질리덴)-2-메틸아닐린, N-(2-시아노벤질리덴)-3-메틸아닐린, N-(3-시아노벤질리덴)-3-메틸아닐린, N-(4-시아노벤질리덴)-3-메틸아닐린, N-(2-시아노벤질리덴)-4-메틸아닐린, N-(3-시아노벤질리덴)-4-메틸아닐린, N-(4-시아노벤질리덴)-4-메틸아닐린, N-(2-시아노벤질리덴)-n-부틸아민, N-(3-시아노벤질리덴)-n-부틸아민, 및 N-(4-시아노벤질리덴)-n-부틸아민의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.
- [0131] N-(시아노알킬리덴)알킬아민의 대표적인 예에는 N-(2-시아노부틸리덴)-n-부틸아민, N-(3-시아노부틸리덴)-n-부틸아민, N-(4-시아노부틸리덴)-n-부틸아민, N-(2-시아노부틸리덴)-n-펜틸아민, N-(3-시아노부틸리덴)-n-펜틸아민, N-(4-시아노부틸리덴)-n-펜틸아민, N-(2-시아노부틸리덴)-n-헥실아민, N-(3-시아노부틸리덴)-n-헥실아민, N-(4-시아노부틸리덴)-n-헥실아민, N-(2-시아노부틸리덴)사이클로헥실아민, N-(3-시아노부틸리덴)사이클로헥실아민, 및 N-(4-시아노부틸리덴)사이클로헥실아민의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.
- [0132] N-[ $\alpha$ -(시아노아릴)하이드로카르빌리덴]알킬아민의 대표적인 예에는 N-(2-시아노벤질리덴)-n-부틸아민, N-(3-시아노벤질리덴)-n-부틸아민, N-(4-시아노벤질리덴)-n-부틸아민, N-(2-시아노벤질리덴)-n-펜틸아민, N-(3-시아노벤질리덴)-n-펜틸아민, N-(4-시아노벤질리덴)-n-펜틸아민, N-(2-시아노벤질리덴)-n-헥실아민, N-(3-시아노벤질리덴)-n-헥실아민, N-(4-시아노벤질리덴)-n-헥실아민, N-(2-시아노벤질리덴)사이클로헥실아민, N-(3-시아노벤질리덴)사이클로헥실아민, 및 N-(4-시아노벤질리덴)사이클로헥실아민의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.
- [0133] N-(시아노알킬리덴)아릴아민의 대표적인 예에는 N-(2-시아노부틸리덴)아닐린, N-(3-시아노부틸리덴)아닐린, N-(4-시아노부틸리덴)아닐린, N-(2-시아노부틸리덴)-2-메틸아닐린, N-(3-시아노부틸리덴)-2-메틸아닐린, N-(4-시아노부틸리덴)-2-메틸아닐린, N-(2-시아노부틸리덴)-3-메틸아닐린, N-(3-시아노부틸리덴)-3-메틸아닐린, N-(4-시아노부틸리덴)-3-메틸아닐린, N-(2-시아노부틸리덴)-4-메틸아닐린, N-(3-시아노부틸리덴)-4-메틸아닐린, 및 N-(4-시아노부틸리덴)-4-메틸아닐린의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.
- [0134] N-( $\alpha$ -아릴하이드로카르빌리덴)(시아노아릴)아민의 대표적인 예에는 N-벤질리덴-2-시아노아닐린, N-벤질리덴-3-시아노아닐린, N-벤질리덴-4-시아노아닐린, N-(2-메틸벤질리덴)-2-시아노아닐린, N-(2-메틸벤질리덴)-3-시아노아닐린, N-(2-메틸벤질리덴)-4-시아노아닐린, N-(3-메틸벤질리덴)-2-시아노아닐린, N-(3-메틸벤질리덴)-3-시아노아닐린, N-(3-메틸벤질리덴)-4-시아노아닐린, N-(4-메틸벤질리덴)-2-시아노아닐린, N-(4-메틸벤질리덴)-3-시아노아닐린, 및 N-(4-메틸벤질리덴)-4-시아노아닐린의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.
- [0135] N-알킬리덴(시아노알킬)아민의 대표적인 예에는 N-메틸리덴(2-시아노에틸)아민, N-메틸리덴(2-시아노프로필)아민, N-메틸리덴(3-시아노프로필)아민, N-메틸리덴(2-시아노펜틸)아민, N-메틸리덴(3-시아노펜틸)아민, N-메틸리덴(4-시아노펜틸)아민, N-메틸리덴(5-시아노펜틸)아민, N-메틸리덴(4-시아노사이클로헥실)아민, N-에틸리덴(2-시아노에틸)아민, N-에틸리덴(2-시아노프로필)아민, N-에틸리덴(3-시아노프로필)아민, N-에틸리덴(2-시아노펜틸)아민, N-에틸리덴(3-시아노펜틸)아민, N-에틸리덴(4-시아노펜틸)아민, N-에틸리덴(5-시아노펜틸)아민, N-에틸리덴(4-시아노사이클로헥실)아민, N-프로필리덴(2-시아노에틸)아민, N-프로필리덴(2-시아노프로필)아민, N-프로필리덴(3-시아노프로필)아민, N-프로필리덴(2-시아노펜틸)아민, N-프로필리덴(3-시아노펜틸)아민, N-프로필리덴(4-시아노펜틸)아민, N-프로필리덴(5-시아노펜틸)아민, 및 N-프로필리덴(4-시아노사이

클로헥실)아민의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.

[0136] N-( $\alpha$ -아릴하이드로카르빌리덴)(시아노알킬)아민의 대표적인 예에는 N-벤질리덴(2-시아노에틸)아민, N-벤질리덴(2-시아노프로필)아민, N-벤질리덴(3-시아노프로필)아민, N-벤질리덴(2-시아노펜틸)아민, N-벤질리덴(3-시아노펜틸)아민, N-벤질리덴(4-시아노펜틸)아민, N-벤질리덴(5-시아노펜틸)아민, N-벤질리덴(4-시아노사이클로헥실)아민, N-(2-메틸벤질리덴)(2-시아노에틸)아민, N-(2-메틸벤질리덴)(2-시아노프로필)아민, N-(2-메틸벤질리덴)(3-시아노프로필)아민, N-(2-메틸벤질리덴)(2-시아노펜틸)아민, N-(2-메틸벤질리덴)(3-시아노펜틸)아민, N-(2-메틸벤질리덴)(4-시아노펜틸)아민, N-(2-메틸벤질리덴)(5-시아노펜틸)아민, N-(2-메틸벤질리덴)(4-시아노사이클로헥실)아민, N-(3-메틸벤질리덴)(2-시아노에틸)아민, N-(3-메틸벤질리덴)(2-시아노프로필)아민, N-(3-메틸벤질리덴)(3-시아노펜틸)아민, N-(3-메틸벤질리덴)(2-시아노펜틸)아민, N-(3-메틸벤질리덴)(3-시아노펜틸)아민, N-(3-메틸벤질리덴)(4-시아노펜틸)아민, N-(3-메틸벤질리덴)(5-시아노펜틸)아민, N-(3-메틸벤질리덴)(4-시아노사이클로헥실)아민, N-(4-메틸벤질리덴)(2-시아노에틸)아민, N-(4-메틸벤질리덴)(2-시아노프로필)아민, N-(4-메틸벤질리덴)(3-시아노프로필)아민, N-(4-메틸벤질리덴)(2-시아노펜틸)아민, N-(4-메틸벤질리덴)(3-시아노펜틸)아민, N-(4-메틸벤질리덴)(4-시아노펜틸)아민, N-(4-메틸벤질리덴)(5-시아노펜틸)아민, 및 N-(4-메틸벤질리덴)(4-시아노사이클로헥실)아민의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.

[0137] N-알킬리덴(시아노아릴)아민의 대표적인 예에는 N-메틸리덴-2-시아노아닐린, N-메틸리덴-3-시아노아닐린, N-메틸리덴-4-시아노아닐린, N-에틸리덴-2-시아노아닐린, N-에틸리덴-3-시아노아닐린, N-에틸리덴-4-시아노아닐린, N-프로필리덴-2-시아노아닐린, N-프로필리덴-3-시아노아닐린, 및 N-프로필리덴-4-시아노아닐린의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.

[0138] N-(시아노사이클로하이드로카르빌리덴)알킬아민의 대표적인 예에는 N-(2-시아노사이클로헥실리덴)메틸아민, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)메틸아민, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)메틸아민, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)메틸아민, N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)메틸아민, N-(2-시아노사이클로헥실리덴)-n-부틸아민, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)-n-부틸아민, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)-n-부틸아민, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)-n-부틸아민, N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)-n-부틸아민, N-(2-시아노사이클로헥실리덴)-n-펜틸아민, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)-n-펜틸아민, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)-n-펜틸아민, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)-n-펜틸아민, N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)-n-펜틸아민, N-(2-시아노사이클로헥실리덴)-n-헥실아민, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)-n-헥실아민, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)-n-헥실아민, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)-n-헥실아민, N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)-n-헥실아민, N-(2-시아노사이클로헥실리덴)사이클로헥실아민, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)사이클로헥실아민, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)사이클로헥실아민, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)사이클로헥실아민, 및 N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)사이클로헥실아민의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.

[0139] N-(시아노사이클로하이드로카르빌리덴)아릴아민의 대표적인 예에는 N-(2-시아노사이클로헥실리덴)아닐린, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)아닐린, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)아닐린, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)아닐린, N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)아닐린, N-(2-시아노사이클로헥실리덴)-2-메틸아닐린, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)-2-메틸아닐린, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)-2-메틸아닐린, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)-2-메틸아닐린, N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)-2-메틸아닐린, N-(2-시아노사이클로헥실리덴)-3-메틸아닐린, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)-3-메틸아닐린, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)-3-메틸아닐린, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)-3-메틸아닐린, N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)-3-메틸아닐린, N-(2-시아노사이클로헥실리덴)-4-메틸아닐린, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)-4-메틸아닐린, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)-4-메틸아닐린, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)-4-메틸아닐린, N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)-4-메틸아닐린, N-(2-시아노사이클로헥실리덴)벤질아민, N-(3-시아노사이클로헥실리덴)벤질아민, N-(4-시아노사이클로헥실리덴)벤질아민, N-(2-시아노사이클로펜틸리덴)벤질아민, 및 N-(3-시아노사이클로펜틸리덴)벤질아민의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.

[0140] N-사이클로하이드로카르빌리덴(시아노알킬)아민의 대표적인 예에는 N-사이클로헥실리덴(시아노메틸)아민, N-사이클로헥실리덴(2-시아노에틸)아민, N-사이클로헥실리덴(2-시아노프로필)아민, N-사이클로헥실리덴(3-시아노프로필)아민, N-사이클로헥실리덴(2-시아노펜틸)아민, N-사이클로헥실리덴(3-시아노펜틸)아민, N-사이클로헥실리덴(4-시아노펜틸)아민, N-사이클로헥실리덴(5-시아노펜틸)아민, N-사이클로헥실리덴(4-시아노사이클로헥실)아민, N-사이클로펜틸리덴(시아노메틸)아민, N-사이클로펜틸리덴(2-시아노에틸)아민, N-사이클로펜틸리덴(2-시아노프로필)아민, N-사이클로펜틸리덴(3-시아노프로필)아민, N-사이클로펜틸리덴(2-시아노펜틸)아민, N-사이클로펜틸리덴(3-시아노펜틸)아민, N-사이클로펜틸리덴(4-시아노펜틸)아

민, N-사이클로펜틸리덴(5-시아노펜틸)아민, 및 N-사이클로펜틸리덴(4-시아노사이클로헥실)아민의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.

- [0141] N-사이클로하이드로카르빌리덴(시아노아틸)아민의 대표적인 예에는 N-사이클로헥실리덴-2-시아노아닐린, N-사이클로헥실리덴-3-시아노아닐린, N-사이클로헥실리덴-4-시아노아닐린, N-사이클로펜틸리덴-2-시아노아닐린, N-사이클로펜틸리덴-3-시아노아닐린, 및 N-사이클로펜틸리덴-4-시아노아닐린의 시스 및 트랜스 이성체가 포함된다.
- [0142] 본 발명의 작용화된 중합체를 산출하도록 중합 혼합물에 첨가될 수 있는 시아노기를 함유하는 이민 화합물의 양은 반응성 중합체를 합성하는 데 사용되는 촉매 또는 개시제의 유형 및 양, 및 원하는 작용화 정도를 포함하는 다양한 요인들에 따라 좌우될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 반응성 중합체가 란타나이드-기재 촉매를 이용하여 제조되는 경우, 이용되는 시아노기를 함유하는 이민 화합물의 양은 란타나이드-함유 화합물의 란타나이드 금속을 기준으로 기재될 수 있다. 예를 들어, 시아노기를 함유하는 이민 화합물 대 란타나이드 금속의 몰 비는 약 1:1 내지 약 200:1, 다른 실시 형태에서 약 5:1 내지 약 150:1, 및 다른 실시 형태에서 약 10:1 내지 약 100:1일 수 있다.
- [0143] 다른 실시 형태에서, 예를 들어, 음이온성 개시제를 사용하여 반응성 중합체가 제조되는 경우에, 이용되는 시아노기를 함유하는 이민 화합물의 양은 개시제와 결합되는 금속 양이온의 양을 기준으로 기재될 수 있다. 예를 들어, 유기리튬 개시제가 이용되는 경우, 시아노기를 함유하는 이민 화합물 대 리튬 양이온의 몰 비는 약 0.3:1 내지 약 2:1, 다른 실시 형태에서 약 0.6:1 내지 약 1.5:1, 및 다른 실시 형태에서 0.8:1 내지 약 1.2:1 일 수 있다.
- [0144] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노기를 함유하는 이민 화합물에 더하여, 맞춤 특성을 갖는 작용화된 중합체를 산출하기 위해 보조-작용화제(co-functionalizing agent)가 중합 혼합물에 또한 첨가될 수 있다. 둘 이상의 보조-작용화제의 혼합물이 또한 이용될 수 있다. 보조-작용화제는, 시아노기를 함유하는 이민 화합물의 도입 전에, 그와 함께, 또는 그 후에 중합 혼합물에 첨가될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 보조-작용화제는, 시아노기를 함유하는 이민 화합물의 도입 5분 이상 후에, 다른 실시 형태에서 10분 이상 후에, 및 다른 실시 형태에서 30분 이상 후에 중합 혼합물에 첨가된다.
- [0145] 하나 이상의 실시 형태에서, 보조-작용화제에는, 본 발명에 의해 생성되는 반응성 중합체와 반응할 수 있고, 그에 의해, 보조-작용화제와 반응하지 않은 증식 사슬과는 구별되는 작용기를 갖는 중합체를 제공할 수 있는 화합물 또는 시약이 포함된다. 작용기는 다른 중합체 사슬(증식 및/또는 비-증식)과, 또는 중합체에 조합될 수 있는 다른 성분, 예를 들어, 보강 충전제(예를 들어 카본 블랙)와 반응하거나 상호 작용할 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 보조-작용화제와 반응성 중합체 사이의 반응은 부가 또는 치환 반응을 통해 진행된다.
- [0146] 유용한 보조-작용화제에는 둘 이상의 중합체 사슬을 함께 연결하지 않고 단순히 중합체 사슬의 말단에 작용기를 제공하는 화합물뿐만 아니라, 작용성 연결기를 통해 둘 이상의 중합체 사슬을 함께 커플링하거나 연결하여 단일 거대분자를 형성할 수 있는 화합물이 포함될 수 있다. 후자의 유형의 보조-작용화제는 커플링제로 또한 지칭될 수 있다.
- [0147] 하나 이상의 실시 형태에서, 보조-작용화제에는 중합체 사슬에 헤테로원자를 부가하거나 부여하는 화합물이 포함된다. 특정 실시 형태에서, 보조-작용화제에는 중합체 사슬에 작용기를 부여하여 작용화된 중합체를 형성하는 그러한 화합물이 포함되는데, 작용화된 중합체로부터 제조되는 카본 블랙 충전된 가황물의 50°C 이력 손실은 작용화되지 않은 중합체로부터 제조된 유사한 카본 블랙 충전된 가황물과 비교하여 감소된다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이력 손실의 이러한 감소는 5% 이상, 다른 실시 형태에서 10% 이상, 및 다른 실시 형태에서 15% 이상이다.
- [0148] 하나 이상의 실시 형태에서, 적합한 보조-작용화제에는 본 발명에 따라 생성되는 반응성 중합체와 반응할 수 있는기를 함유하는 그러한 화합물이 포함된다. 예시적인 보조-작용화제에는 케톤, 퀴논, 알데하이드, 아미드, 에스테르, 아이소시아네이트, 아이소티오시아네이트, 에폭사이드, 이민, 아미노케톤, 아미노티오케톤, 및 산 무수물이 포함된다. 이러한 화합물의 예는 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 출원 공개 제2006/0004131 A1호, 제2006/0025539 A1호, 제2006/0030677 A1호, 및 제2004/0147694 A1호; 일본 특허 출원 공개 제05-051406A호, 제05-059103A호, 제10-306113A호, 및 제11-035633A호에 개시되어 있으며; 이들은 본 명세서에 참고로 포함된다. 보조-작용화제의 다른 예에는 미국 특허 제7,879,952호에 기재된 바와 같은 아진 화합물, 미국 특허 제7,671,138호에 개시된 바와 같은 하이드로벤즈아미드 화합물, 미국 특허 제7,732,534호에 개시



된 바와 같은 니트로 화합물, 및 미국 특허 제8,088,868호에 개시된 바와 같은 보호된 옥심 화합물이 포함되며, 이들 모두는 본 명세서에 참고로 포함된다.

- [0149] 특정 실시 형태에서, 이용되는 보조-작용화제는 금속 할라이드, 메탈로이드 할라이드, 알콕시실란, 금속 카르복실레이트, 하이드로카르빌금속 카르복실레이트, 하이드로카르빌금속 에스테르-카르복실레이트, 및 금속 알콕사이드일 수 있다.
- [0150] 예시적인 금속 할라이드 화합물에는 주석 테트라클로라이드, 주석 테트라브로마이드, 주석 테트라요오다이드, n-부틸주석 트라이클로라이드, 페닐주석 트라이클로라이드, 다이-n-부틸주석 다이클로라이드, 다이페닐주석 다이클로라이드, 트라이-n-부틸주석 클로라이드, 트라이페닐주석 클로라이드, 게르마늄 테트라클로라이드, 게르마늄 테트라브로마이드, 게르마늄 테트라요오다이드, n-부틸게르마늄 트라이클로라이드, 다이-n-부틸게르마늄 다이클로라이드, 및 트라이-n-부틸게르마늄 클로라이드가 포함된다.
- [0151] 예시적인 메탈로이드 할라이드 화합물에는 규소 테트라클로라이드, 규소 테트라브로마이드, 규소 테트라요오다이드, 메틸트라이클로로실란, 페닐트라이클로로실란, 다이메틸다이클로로실란, 다이페닐다이클로로실란, 붕소 트라이클로라이드, 붕소 트라이브로마이드, 붕소 트라이요오다이드, 인 트라이클로라이드, 인 트라이브로마이드, 및 인 트라이요오다이드가 포함된다.
- [0152] 하나 이상의 실시 형태에서, 알콕시실란은 에폭시 기 및 아이소시아네이트 기로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 기를 포함할 수 있다.
- [0153] 에폭시 기를 포함하는 예시적인 알콕시실란 화합물에는 (3-글리시딜옥시프로필)트라이메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트라이에톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)트라이페톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸다이메톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸다이에톡시실란, (3-글리시딜옥시프로필)메틸다이페톡시실란, [2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸]트라이메톡시실란, 및 [2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸]트라이에톡시실란이 포함된다.
- [0154] 아이소시아네이트 기를 포함하는 예시적인 알콕시실란 화합물에는 (3-아이소시아나토프로필)트라이메톡시실란, (3-아이소시아나토프로필)트라이에톡시실란, (3-아이소시아나토프로필)트라이페톡시실란, (3-아이소시아나토프로필)메틸다이메톡시실란, (3-아이소시아나토프로필)메틸다이에톡시실란 (3-아이소시아나토프로필)메틸다이페톡시실란, 및 (아이소시아나토메틸)메틸다이메톡시실란이 포함된다.
- [0155] 예시적인 금속 카르복실레이트 화합물에는 주석 테트라아세테이트, 주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 및 주석 비스(네오데카노에이트)가 포함된다.
- [0156] 예시적인 하이드로카르빌금속 카르복실레이트 화합물에는 트라이페닐주석 2-에틸헥사노에이트, 트라이-n-부틸주석 2-에틸헥사노에이트, 트라이-n-부틸주석 네오데카노에이트, 트라이아이소부틸주석 2-에틸헥사노에이트, 다이페닐주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 다이-n-부틸주석 비스(2-에틸헥사노에이트), 다이-n-부틸주석 비스(네오데카노에이트), 페닐주석 트리스(2-에틸헥사노에이트), 및 n-부틸주석 트리스(2-에틸헥사노에이트)가 포함된다.
- [0157] 예시적인 하이드로카르빌금속 에스테르-카르복실레이트 화합물에는 다이-n-부틸주석 비스(n-옥틸말레에이트), 다이-n-옥틸주석 비스(n-옥틸말레에이트), 다이페닐주석 비스(n-옥틸말레에이트), 다이-n-부틸주석 비스(2-에틸헥실말레에이트), 다이-n-옥틸주석 비스(2-에틸헥실말레에이트), 및 다이페닐주석 비스(2-에틸헥실말레에이트)가 포함된다.
- [0158] 예시적인 금속 알콕사이드 화합물에는 다이메톡시주석, 다이에톡시주석, 테트라에톡시주석, 테트라-n-프로폭시주석, 테트라아이소프로폭시주석, 테트라-n-부톡시주석, 테트라아이소부톡시주석, 테트라-t-부톡시주석, 및 테트라페톡시주석이 포함된다.
- [0159] 중합 혼합물에 첨가될 수 있는 보조-작용화제의 양은 반응성 중합체를 합성하는 데 사용되는 촉매 또는 개시제의 유형 및 양 및 원하는 작용화 정도를 포함하는 다양한 요인들에 따라 좌우될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 반응성 중합체가 란타나이드-기재 촉매를 이용하여 제조되는 경우, 이용되는 보조-작용화제의 양은 란타나이드-함수 화합물의 란타나이드 금속을 기준으로 기재될 수 있다. 예를 들어, 보조-작용화제 대 란타나이드 금속의 몰 비는 약 1:1 내지 약 200:1, 다른 실시 형태에서 약 5:1 내지 약 150:1, 및 다른 실시 형태에서 약 10:1 내지 약 100:1일 수 있다.
- [0160] 다른 실시 형태에서, 예를 들어, 음이온성 개시제를 사용하여 반응성 중합체가 제조되는 경우에, 이용되는 보조-작용화제의 양은 개시제와 결합되는 금속 양이온의 양을 기준으로 기재될 수 있다. 예를 들어, 유기리튬 개시제가 이용되는 경우, 보조-작용화제 대 리튬 양이온의 몰 비는 약 0.3:1 내지 약 2:1, 다른 실시 형태에서 약

0.6:1 내지 약 1.5:1, 및 다른 실시 형태에서 0.8:1 내지 약 1.2:1일 수 있다.

- [0161] 이용되는 보조-작용화제의 양은 또한 시아노 기를 함유하는 이민 화합물을 기준으로 기재될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 보조-작용화제 대 시아노 기를 함유하는 이민 화합물의 몰 비는 약 0.05:1 내지 약 1:1, 다른 실시 형태에서 약 0.1:1 내지 약 0.8:1, 및 다른 실시 형태에서 약 0.2:1 내지 약 0.6:1일 수 있다.
- [0162] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물 (및 선택적으로 보조-작용화제)은 중합이 수행된 장소에서 (예를 들어, 용기 내에서) 중합 혼합물에 도입될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물은 중합이 일어난 곳과 별개인 장소에서 중합 혼합물에 도입될 수 있다. 예를 들어, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물은 하류 반응기 또는 탱크를 포함하는 하류 용기, 인-라인(in-line) 반응기 또는 혼합기, 압출기, 또는 탈휘발기(devolatilizer)에서 중합 혼합물에 도입될 수 있다.
- [0163] 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물 (및 선택적으로 보조-작용화제)은 원하는 단량체 전환율이 성취된 후에 그러나 중합 혼합물이 켄칭제(queenching agent)에 의해 켄칭되기 전에 반응성 중합체와 반응될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응은, 피크 중합 온도에 도달된 후 30분 이내에, 다른 실시 형태에서 5분 이내에, 및 다른 실시 형태에서 1분 이내에 일어날 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 일단 피크 중합 온도에 도달되면 시아노 기를 함유하는 이민 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응이 일어날 수 있다. 다른 실시 형태에서, 반응성 중합체가 보관된 후에 시아노 기를 함유하는 이민 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응이 일어날 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 반응성 중합체의 보관은 불활성 분위기 하에 실온에서 또는 실온 미만에서 일어난다. 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응은 약 10°C 내지 약 150°C, 및 다른 실시 형태에서 약 20°C 내지 약 100°C의 온도에서 일어날 수 있다. 시아노 기를 함유하는 이민 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응을 완료하기 위해 필요한 시간은 반응성 중합체를 제조하는 데 사용되는 촉매 또는 개시제의 유형 및 양, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물의 유형 및 양뿐만 아니라, 작용화 반응이 수행되는 온도와 같은 다양한 요인들에 따라 좌우된다. 하나 이상의 실시 형태에서, 시아노 기를 함유하는 이민 화합물과 반응성 중합체 사이의 반응은 약 10 내지 60분 동안 수행될 수 있다.
- [0164] 하나 이상의 실시 형태에서, 반응성 중합체와 시아노 기를 함유하는 이민 화합물 (및 선택적으로 보조-작용화제) 사이의 반응이 완수되거나 완료된 후에, 반응성 중합체와 시아노 기를 함유하는 이민 화합물 사이의 반응 생성물을 양성자화시키고/시키거나, 임의의 잔류 반응성 중합체 사슬을 비활성화시키고/시키거나 촉매 또는 촉매 성분을 비활성화시키기 위해서, 켄칭제가 중합 혼합물에 첨가될 수 있다. 켄칭제는 알코올, 카르복실산, 무기산, 물, 또는 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는 양성자성 화합물을 포함할 수 있다. 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀과 같은 산화방지제가 켄칭제의 첨가와 함께, 그 전에, 또는 그 후에 첨가될 수 있다. 이용되는 산화방지제의 양은 중합체 생성물의 0.2 중량% 내지 1 중량%의 범위일 수 있다. 부가적으로, 중합체 생성물은, 중합체 시멘트, 또는 단량체 중에 용해 또는 현탁된 중합체의 형태일 수 있는, 중합체에 오일을 첨가함으로써 오일 증량될 수 있다. 본 발명의 실시는 첨가될 수 있는 오일의 양을 제한하지 않으며, 따라서 통상적인 양이 첨가될 수 있다 (예를 들어, 5 내지 50 phr). 이용될 수 있는 유용한 오일 또는 증량제에는, 방향족 오일, 파라핀계 오일, 나프텐계 오일, 피마자유 이외의 식물유, MES, TDAE, 및 SRAE를 포함하는 저 PCA 오일, 및 중질 나프텐계 오일이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0165] 일단 중합 혼합물이 켄칭되었으면, 중합 혼합물의 다양한 성분이 회수될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 미반응 단량체가 중합 혼합물로부터 회수될 수 있다. 예를 들어, 본 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여 중합 혼합물로부터 단량체가 증류될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 탈휘발기를 이용하여 중합 혼합물로부터 단량체를 제거할 수 있다. 일단 중합 혼합물로부터 단량체가 제거되었으면, 단량체를 정제하고/하거나, 보관하고/하거나, 다시 중합 공정으로 재순환시킬 수 있다.
- [0166] 중합체 생성물은 본 기술 분야에 공지된 기술을 사용하여 중합 혼합물로부터 회수될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 탈용매(desolventization) 및 건조 기술이 사용될 수 있다. 예를 들어, 적절한 온도 (예를 들어, 약 100°C 내지 약 170°C) 및 대기압 또는 대기압 미만에서 증발에 의해 휘발성 물질이 제거되는, 가열된 스크루 장치, 예를 들어, 탈용매 압출기에 중합 혼합물을 통과시켜서 중합체를 회수할 수 있다. 이러한 처리는 미반응 단량체뿐만 아니라 임의의 저비점 용매를 제거하는 역할을 한다. 대안적으로, 중합 혼합물을 증기 탈용매 (steam desolventization)시킨 후에, 생성되는 중합체 크럼(crumb)을 뜨거운 공기 터널에서 건조시킴으로써 중합체를 또한 회수할 수 있다. 중합 혼합물을 드럼 건조기에서 직접 건조함으로써 중합체를 또한 회수할 수 있다.

- [0167] 반응성 중합체 및 시아노기를 함유하는 이민 화합물(및 선택적으로 보조-작용화제)은 반응하여, 시아노기를 함유하는 이민 화합물의 잔기가 중합체 사슬의 단부에 부여된, 신규한 작용화된 중합체를 생성하는 것으로 여겨진다. 중합체 사슬의 반응성 단부는 시아노기를 함유하는 이민 화합물과 반응하는 것으로 여겨진다. 그럼에도 불구하고, 특히 구조가 시아노기를 함유하는 이민 화합물 및 선택적으로 보조-작용화제에 의해 중합체 사슬 단부에 부여되는 잔기와 관련될 때, 모든 실시 형태에서 생성되는 작용화된 중합체의 정확한 화학 구조는 임의의 큰 정도의 확실성으로 알려져 있지 않다. 실제로, 작용화된 중합체의 구조는, 반응성 중합체를 제조하는데 이용되는 조건들(예를 들어, 촉매 또는 개시제의 유형 및 양) 및 시아노기를 함유하는 이민 화합물(및 선택적으로 보조-작용화제)을 반응성 중합체와 반응시키는 데 이용되는 조건들(예를 들어, 시아노기를 함유하는 이민 화합물 및 보조-작용화제의 유형 및 양)과 같은 다양한 요인들에 따라 좌우될 수 있는 것으로 추측된다. 반응성 중합체와 시아노기를 함유하는 이민 화합물 사이의 반응으로부터 생성되는 작용화된 중합체는 양성자화되거나 추가로 개질될 수 있다.
- [0168] 하나 이상의 실시 형태에서, 본 발명에 따라 제조되는 작용화된 중합체는 불포화를 함유할 수 있다. 이러한 또는 다른 실시 형태에서, 작용화된 중합체는 가황 가능하다. 하나 이상의 실시 형태에서, 작용화된 중합체는 유리 전이 온도( $T_g$ )가 0 °C 미만, 다른 실시 형태에서 -20 °C 미만, 및 다른 실시 형태에서 -30 °C 미만일 수 있다. 일 실시 형태에서, 이러한 중합체는 단일 유리 전이 온도를 나타낼 수 있다. 특정 실시 형태에서, 중합체는 수소화되거나 부분 수소화된 것일 수 있다.
- [0169] 하나 이상의 실시 형태에서, 본 발명의 작용화된 중합체는 시스-1,4-결합 함량이 60% 초과, 다른 실시 형태에서 약 75% 초과, 다른 실시 형태에서 약 90% 초과, 및 다른 실시 형태에서 약 95% 초과인 시스-1,4-폴리다이엔일 수 있으며, 여기서, 백분율은 다이엔 머(mer) 단위의 총 개수에 대한 시스-1,4-결합을 취하는 다이엔 머 단위의 개수를 기준으로 한다. 또한, 이러한 중합체는 1,2-결합 함량이 약 7% 미만, 다른 실시 형태에서 5% 미만, 다른 실시 형태에서 2% 미만, 및 다른 실시 형태에서 1% 미만일 수 있으며, 여기서, 백분율은 다이엔 머 단위의 총 개수에 대한 1,2-결합을 취하는 다이엔 머 단위의 개수를 기준으로 한다. 나머지 다이엔 머 단위는 트랜스-1,4-결합을 취할 수 있다. 시스-1,4-, 1,2-, 및 트랜스-1,4-결합 함량은 적외선 분광법에 의해 결정될 수 있다. 이러한 중합체의 수평균 분자량( $M_n$ )은, 당해 중합체에 대한 마크-허윈크(Mark-Houwink) 상수 및 폴리스티렌 표준물에 의해 보정된 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정할 때, 약 1,000 내지 약 1,000,000, 다른 실시 형태에서 약 5,000 내지 약 200,000, 다른 실시 형태에서 약 25,000 내지 약 150,000, 및 다른 실시 형태에서 약 50,000 내지 약 120,000일 수 있다. 이러한 중합체의 분자량 분포 또는 다분산도( $M_w/M_n$ )는 약 1.5 내지 약 5.0, 및 다른 실시 형태에서 약 2.0 내지 약 4.0일 수 있다.
- [0170] 하나 이상의 실시 형태에서, 본 발명의 작용화된 중합체는 중간 또는 낮은 시스-1,4-결합 함량을 갖는 폴리다이엔일 수 있다. 음이온성 중합 기술에 의해 제조될 수 있는 이러한 중합체는 시스-1,4-결합 함량이 약 10% 내지 60%, 다른 실시 형태에서 약 15% 내지 55%, 및 다른 실시 형태에서 약 20% 내지 약 50%일 수 있다. 이러한 폴리다이엔은 또한 1,2-결합 함량이 약 10% 내지 약 90%, 다른 실시 형태에서 약 10% 내지 약 60%, 다른 실시 형태에서 약 15% 내지 약 50%, 및 다른 실시 형태에서 약 20% 내지 약 45%일 수 있다. 특정 실시 형태에서, 폴리다이엔이 작용성 음이온성 개시제를 이용하여 제조되는 경우에, 중합체 사슬의 머리는 작용성 개시제의 잔기인 작용기를 포함한다.
- [0171] 특정 실시 형태에서, 본 발명의 작용화된 중합체는 1,3-부타다이엔, 스티렌, 및 선택적으로 아이소프렌의 공중합체이다. 이는 랜덤 공중합체 및 블록 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0172] 유리하게는, 본 발명의 작용화된 중합체는 감소된 이력 현상을 나타내는 고무 조성물을 제공할 수 있다. 작용화된 중합체는 타이어 구성요소를 제조하는 데 사용될 수 있는 고무 조성물을 제조하는 데에 특히 유용하다. 그에 이용되는 고무 배합(rubber compounding) 기술 및 첨가제는 일반적으로 문헌[*The Compounding and Vulcanization of Rubber*, in *Rubber Technology* (2<sup>nd</sup> Ed. 1973)]에 개시되어 있다.
- [0173] 고무 조성물은 작용화된 중합체를 단독으로 또는 다른 탄성중합체(즉, 가황되어서 고무질 또는 탄성중합체성 특성을 갖는 조성물을 형성할 수 있는 중합체)와 함께 사용하여 제조될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 탄성중합체에는 천연 및 합성 고무가 포함된다. 합성 고무는 전형적으로 공액 다이엔 단량체의 중합, 공액 다이엔 단량체와 다른 단량체, 예를 들어 비닐-치환된 방향족 단량체의 공중합, 또는 에틸렌과 하나 이상의  $\alpha$ -올레핀 및 선택적으로 하나 이상의 다이엔 단량체의 공중합으로부터 유도된다.
- [0174] 예시적인 탄성중합체에는 천연 고무, 합성 폴리아이소프렌, 폴리부타다이엔, 폴리아이소부틸렌-코-아이소프렌,

네오프렌, 폴리(에틸렌-코-프로필렌), 폴리(스티렌-코-부타다이엔), 폴리(스티렌-코-아이소프렌), 폴리(스티렌-코-아이소프렌-코-부타다이엔), 폴리(아이소프렌-코-부타다이엔), 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-다이엔), 폴리실 파이드 고무, 아크릴 고무, 우레탄 고무, 실리콘 고무, 에피클로로하이드린 고무, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이러한 탄성중합체는 선형, 분지형, 및 별(star) 형상 구조를 포함하는 수많은 거대분자 구조를 가질 수 있다.

[0175] 고무 조성물은 무기 및 유기 충전제와 같은 충전제를 포함할 수 있다. 유기 충전제의 예에는 카본 블랙 및 전 분이 포함된다. 무기 충전제의 예에는 실리카, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 운모, 활석(수화된 마그네슘 실리케이트), 및 점토(수화된 알루미늄 실리케이트)가 포함된다. 카본 블랙 및 실리카가 타이어 제조에 사용되는 가장 일반적인 충전제이다. 소정 실시 형태에서, 상이한 충전제들의 혼합물이 유리하게 이용될 수 있다.

[0176] 하나 이상의 실시 형태에서, 카본 블랙에는 퍼니스 블랙(furnace black), 채널 블랙(channel black), 및 램프 블랙(lamp black)이 포함된다. 카본 블랙의 더욱 구체적인 예에는 초마모(super abrasion) 퍼니스 블랙, 중간 초마모 퍼니스 블랙, 고마모 퍼니스 블랙, 신속 압출 퍼니스 블랙, 미세 퍼니스 블랙, 반-보강(semi-reinforcing) 퍼니스 블랙, 중간 가공 채널 블랙, 경성 가공 채널 블랙, 전도 채널 블랙, 및 아세틸렌 블랙이 포함된다.

[0177] 특정 실시 형태에서, 카본 블랙은 표면적 (EMSA)이  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  이상 및 다른 실시 형태에서  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  이상일 수 있으며; 표면적 값은 세틸트라이메틸암모늄 브로마이드 (CTAB) 기술을 사용하여 ASTM D-1765에 의해 결정될 수 있다. 카본 블랙은 펠렛화된 형태 또는 펠렛화되지 않은 응집(flocculent) 형태일 수 있다. 카본 블랙의 바람직한 형태는 고무 화합물을 혼합하는 데 사용되는 혼합 장비의 유형에 따라 좌우될 수 있다.

[0178] 고무 조성물에 이용되는 카본 블랙의 양은 고무 100 중량부당 최대 약 50 중량부(phr)일 수 있으며, 약 5 내지 약 40 phr이 전형적이다.

[0179] 사용될 수 있는 일부 구매가능한 실리카에는 Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233, 및 Hi-Sil™ 190 (미국 펜실베이니아 주 피츠버그 소재의 피피지 인더스트리즈, 인크.(PPG Industries, Inc.))이 포함된다. 구매가능한 실리카의 다른 공급처에는 그레이스 데이비슨(Grace Davison; 미국 메릴랜드주 볼티모어 소재), 데구사 코포레이션(Degussa Corp.; 미국 뉴저지주 파시파니 소재), 로디아 실리카 시스템즈(Rhodia Silica Systems; 미국 뉴저지주 크랜버리 소재), 및 제이.엠. 허버 코포레이션(J.M. Huber Corp.; 미국 뉴저지주 에디슨 소재)이 포함된다.

[0180] 하나 이상의 실시 형태에서, 실리카는 그의 보강 특성의 척도를 제공하는 그의 표면적에 의해 특성화될 수 있다. 브루나우어, 에메트 및 텔러(Brunauer, Emmet and Teller) ("BET") 방법 (문헌[J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 et seq.]에 기재되어 있음)이 표면적을 결정하는 인지된 방법이다. 실리카의 BET 표면적은 일반적으로  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  미만이다. 표면적의 유용한 범위에는 약 32 내지 약  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , 약 100 내지 약  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , 및 약 150 내지 약  $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 가 포함된다.

[0181] 실리카의 pH는 일반적으로 약 5 내지 약 7이거나 또는 7보다 다소 초과이거나, 또는 다른 실시 형태에서 약 5.5 내지 약 6.8이다.

[0182] 하나 이상의 실시 형태에서, 실리카가 충전제로서 (단독으로 또는 다른 충전제와 조합되어) 이용되는 경우, 실리카와 탄성중합체의 상호 작용을 향상시키기 위해 커플링제 및/또는 차폐제(shielding agent)가 혼합 동안 고무 조성물에 첨가될 수 있다. 유용한 커플링제 및 차폐제는, 본 명세서에 참고로 포함된, 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 개시되어 있다.

[0183] 고무 조성물에 이용되는 실리카의 양은 약 1 내지 약 100 phr 또는 다른 실시 형태에서 약 5 내지 약 80 phr일 수 있다. 유용한 범위 상한은 실리카에 의해 부여되는 높은 점도에 의해 제한된다. 실리카가 카본 블랙과 함께 사용되는 경우, 실리카의 양은 약 1 phr 만큼 낮게 감소될 수 있고; 실리카의 양이 감소됨에 따라, 더 적은 양의 커플링제 및 차폐제가 이용될 수 있다. 일반적으로, 커플링제 및 차폐제의 양은 사용되는 실리카의 중량을 기준으로 약 4% 내지 약 20%의 범위이다.

[0184] 황 또는 퍼옥사이드-기재 경화 시스템을 포함하는, 다수의 고무 경화제(가황제로도 칭해짐)가 이용될 수 있다. 경화제는 본 명세서에 참고로 포함된, 문헌[Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20,



pgs. 365-468, (3<sup>rd</sup> Ed. 1982), 특히 *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*, pgs. 390-402], 및 문헌 [A.Y. Coran, *Vulcanization, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (2<sup>nd</sup> Ed. 1989)]에 기재되어 있다. 가황제는 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있다.

[0185] 고무 배합에 전형적으로 이용되는 기타 성분들이 또한 고무 조성물에 첨가될 수 있다. 이들에는 촉진제 (accelerator), 촉진제 활성화제, 오일, 가스제, 왁스, 스코치(scorch) 억제제, 가공 조제, 산화아연, 점착 부여 수지, 보강 수지, 지방산, 예를 들어, 스테아르산, 펩타이저(peptizer), 및 분해방지제(antidegradant), 예를 들어, 산화방지제 및 오존분해방지제(antiozonant)가 포함된다. 특정 실시 형태에서, 이용되는 오일에는, 상기에 기재된 바와 같은, 증량제 오일로서 통상적으로 사용되는 것들이 포함된다.

[0186] 밴버리(Banbury) 또는 브라벤더(Brabender) 혼합기, 압출기, 혼련기(kneader), 및 2-롤 밀과 같은 표준 혼합 장비를 사용하여 고무 조성물의 모든 성분들이 혼합될 수 있다. 하나 이상의 실시 형태에서, 성분들은 둘 이상의 단계로 혼합된다. 제1 단계 (중중 마스터배치 혼합 단계로 지칭됨)에서는, 전형적으로 고무 성분 및 충전제를 포함하는, 소위 마스터배치가 제조된다. 초기 가황 (스코치로도 지칭됨)을 방지하기 위하여, 마스터배치에서는 가황제가 배제될 수 있다. 마스터배치는 약 25 °C 내지 약 125 °C의 출발 온도에서 약 135 °C 내지 약 180 °C의 배출 온도로 혼합될 수 있다. 일단 마스터배치가 제조되면, 최종 혼합 단계에서 가황제를 도입하여 마스터배치에 혼합할 수 있는데, 초기 가황의 기회를 감소시키기 위해 이는 전형적으로 비교적 낮은 온도에서 수행된다. 선택적으로, 마스터배치 혼합 단계와 최종 혼합 단계 사이에, 때때로 리밀(remill)로 불리는, 추가적인 혼합 단계가 이용될 수 있다. 고무 조성물이 실리카를 충전제로서 포함하는 경우에 하나 이상의 리밀 단계가 종종 이용된다. 본 발명의 작용화된 중합체를 포함하는 다양한 성분들이 이러한 리밀 동안 첨가될 수 있다.

[0187] 실리카-충전된 타이어 제형에 특히 적용가능한 혼합 절차 및 조건이 미국 특허 제5,227,425, 5,719,207호, 및 제5,717,022호뿐만 아니라, 유럽 특허 제890,606호에 기재되어 있으며, 이들 모두는 본 명세서에 참고로 포함된다. 일 실시 형태에서, 초기 마스터배치는, 커플링제 및 차폐제의 실질적인 부재 하에 본 발명의 작용화된 중합체 및 실리카를 포함함으로써 제조된다.

[0188] 본 발명의 작용화된 중합체로부터 제조되는 고무 조성물은 트레드, 서브트레드(subtread), 사이드월, 바디 플라이 스킴(body ply skim), 비드 필러(bead filler) 등과 같은 타이어 구성요소를 형성하기 위해 특히 유용하다. 바람직하게는, 본 발명의 작용성 중합체는 트레드 및 사이드월 제형에 이용된다. 하나 이상의 실시 형태에서, 이러한 트레드 또는 사이드월 제형은, 제형 내의 고무의 총 중량을 기준으로, 약 10 중량% 내지 약 100 중량%, 다른 실시 형태에서 약 35 중량% 내지 약 90 중량%, 및 다른 실시 형태에서 약 50 중량% 내지 약 80 중량%의 작용화된 중합체를 포함할 수 있다.

[0189] 고무 조성물이 타이어의 제조에 이용되는 경우에, 이러한 조성물은 표준 고무 형상화, 성형, 및 경화 기술을 포함하는 보통의 타이어 제조 기술에 따라 타이어 구성요소로 가공될 수 있다. 전형적으로, 가황은 가황성 조성물을 주형 내에서 가열함으로써 달성되며; 예를 들어, 약 140 °C 내지 약 180 °C로 가열될 수 있다. 경화된 또는 가교결합된 고무 조성물은 가황물로 지칭될 수 있으며, 이는 일반적으로 열경화된 3차원 중합체성 네트워크를 함유한다. 충전제 및 가공 조제와 같은 기타 성분들이 가교결합된 네트워크 전반에 고르게 분산될 수 있다. 본 명세서에 참고로 포함된, 미국 특허 제5,866,171호, 제5,876,527호, 제5,931,211호, 및 제5,971,046호에 논의된 바와 같이, 공기압(pneumatic) 타이어가 제조될 수 있다.

[0190] 본 발명의 실시를 입증하기 위하여, 하기 실시예들을 제조하고 시험하였다. 그러나, 실시예는 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 여겨져서는 안 된다. 청구범위가 본 발명을 한정하는 역할을 할 것이다.

[0191] 실시예

[0192] 실시예 1

[0193] 개질되지 않은 시스-1,4-폴리부타다이엔의 합성

[0194] 터빈 교반기 블레이드가 구비된 2-갤런 질소-폐장된 반응기에, 헥산 1594 g 및 헥산 중 22.0 중량% 1,3-부타다이엔 2873 g을 첨가하였다. 톨루엔 중 4.32 M 메틸알루미늄옥산 7.35 ml, 헥산 중 22.0 중량% 1,3-부타다이엔 1.56 g, 사이클로헥산 중 0.537 M 네오디뮴 베르사테이트 0.59 ml, 헥산 중 1.0 M 다이아이소부틸알루미늄 하이드라이드 6.67 ml, 및 헥산 중 1.0 M 다이에틸알루미늄 클로라이드 1.27 ml를 혼합하여, 사전 형성 촉매를 제조하였다. 촉매를 15분 동안 에이징시키고 반응기 내에 충전하였다. 이어서, 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정

하였다. 촉매의 첨가 약 60분 후에, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하고 아이소프로판올 중 12 중량% 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 용액 30 ml로 켄칭하였다. 생성된 중합체 시멘트를 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 5 g을 함유하는 아이소프로판올 12 리터로 응고시키고, 이어서 드럼 건조하였다. 대형 로터, 1분 워밍업(warm-up) 시간, 및 4분 가동 시간으로 알파 테크놀로지스(Alpha Technologies) 무니 점도계를 사용하여, 생성된 중합체의 무니 점도 (ML<sub>1+4</sub>)를 결정하였는데 100 °C에서 25.1이었다. 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 결정할 때, 중합체는 수평균 분자량 (M<sub>n</sub>)이 107,900이었고, 중량 평균 분자량 (M<sub>w</sub>)이 215,600이었고, 분자량 분포 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)가 2.00이었다. 중합체의 적외선 분광 분석은 94.5%의 시스-1,4-결합 함량, 4.9%의 트랜스-1,4-결합 함량, 및 0.6%의 1,2-결합 함량을 나타내었다.

[0195] 개질되지 않은 시스-1,4-폴리부타다이엔의 특성이 표 1에 요약되어 있다.

[0196] [표 1]

시스-1,4-폴리부타다이엔의 물리적 특성

실시예 번호	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6 (비교예)	실시예 7 (비교예)
중합체 유형	개질되지 않음	개질되지 않음	시아노-이민 A 개질됨	시아노-이민 B 개질됨	시아노-이민 C 개질됨	이민 A 개질됨	벤조니트릴 개질됨
100 °C에서의 ML <sub>1+4</sub>	25.1	44.7	28.3	31.5	29.9	26.9	29.5
M <sub>n</sub>	107,900	137,200	72,200	109,600	106,300	107,600	111,800
M <sub>w</sub>	215,600	266,500	184,300	218,900	208,800	197,000	222,500
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.00	1.94	2.55	2.00	1.97	1.83	1.99
시스-1,4-결합 (%)	94.5	96.6	95.1	95.1	95.1	94.4	94.6
트랜스-1,4-결합 (%)	4.9	2.8	4.3	4.3	4.3	5.1	4.8
1,2-결합 (%)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.5	0.6

[0197]

[0198] 실시예 2

[0199] 개질되지 않은 시스-1,4-폴리부타다이엔의 합성

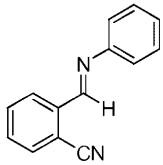
[0200] 터빈 교반기 블레이드가 구비된 2-갤런 질소-폐징된 반응기에, 헥산 1594 g 및 헥산 중 22.0 중량% 1,3-부타다이엔 2873 g을 첨가하였다. 톨루엔 중 4.32 M 메틸알루미늄옥산 5.14 ml, 헥산 중 22.0 중량% 1,3-부타다이엔 1.09 g, 사이클로헥산 중 0.537 M 네오디움 베르사테이트 0.43 ml, 헥산 중 1.0 M 다이아이소부틸알루미늄 하이드라이드 4.80 ml, 및 헥산 중 1.0 M 다이에틸알루미늄 클로라이드 0.89 ml를 혼합하여, 사전 형성 촉매를 제조하였다. 촉매를 15분 동안 에이징시키고 반응기 내에 충전하였다. 이어서, 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정하였다. 촉매의 첨가 약 85분 후에, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하고 아이소프로판올 중 12 중량% 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 용액 30 ml로 켄칭하였다. 생성된 중합체 시멘트를 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 5 g을 함유하는 아이소프로판올 12 리터로 응고시키고, 이어서 드럼 건조하였다. 생성된 중합체의 특성이 표 1에 요약되어 있다.

[0201] 실시예 3

[0202] N-(2-시아노벤질리덴)아닐린 (시아노-이민 A)으로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔의 합성

[0203] 터빈 교반기 블레이드가 구비된 2-갤런 질소-폐징된 반응기에, 헥산 1415 g 및 헥산 중 20.8 중량% 1,3-부타다이엔 3053 g을 첨가하였다. 톨루엔 중 4.32 M 메틸알루미늄옥산 7.35 ml, 헥산 중 20.8 중량% 1,3-부타다이엔 1.65 g, 사이클로헥산 중 0.537 M 네오디움 베르사테이트 0.59 ml, 헥산 중 1.0 M 다이아이소부틸알루미늄 하이드라이드 6.67 ml, 및 헥산 중 1.0 M 다이에틸알루미늄 클로라이드 1.27 ml를 혼합하여, 사전 형성 촉매를 제조하였다. 촉매를 15분 동안 에이징시키고 반응기 내에 충전하였다. 이어서, 반응기 재킷 온도를 65 °C로 설정하였다. 촉매의 첨가 약 60분 후에, 중합 혼합물을 실온으로 냉각하였다.

[0204] 생성된 개질되지 않은 중합체 시멘트 (즉, 유사-리빙 중합체 시멘트) 약 348 g을 반응기로부터 질소-폐징된 병으로 옮긴 후에, 톨루엔 중 0.292 M N-(2-시아노벤질리덴)아닐린 (시아노-이민 A) 3.76 ml를 첨가하였다. 65 °C로 유지된 수조 내에서 병을 30분 동안 덤플링하였다. 생성된 중합체 시멘트를 아이소프로판올 중 12 중량% 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 용액 3 ml로 켄칭하고, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 0.5 g을 함유하는 아이소프로판올 2 리터로 응고시키고, 이어서 드럼 건조하였다. 생성된 중합체의 특성이 표 1에 요약되어 있다. 시아노-이민 A의 구조가 하기에 나타나 있다.



시아노-이민 A

[0205]

[0206]

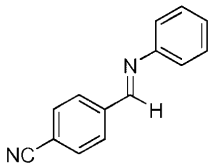
**실시예 4**

[0207]

**N-(4-시아노벤질리덴)아닐린 (시아노-이민 B)으로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔의 합성**

[0208]

실시예 3에서 합성된 것과 같은 유사-리빙 중합체 시멘트 약 344 g을 반응기로부터 질소-퍼징된 병으로 옮긴 후에, 톨루엔 중 0.497 M N-(4-시아노벤질리덴)아닐린 (시아노-이민 B) 3.88 ml를 첨가하였다. 65 °C로 유지된 수조 내에서 병을 30분 동안 텀블링하였다. 생성된 중합체 시멘트를 아이소프로판올 중 12 중량% 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 용액 3 ml로 켄칭하고, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 0.5 g을 함유하는 아이소프로판올 2 리터로 응고시키고, 이어서 드럼 건조하였다. 생성된 중합체의 특성이 표 1에 요약되어 있다. 시아노-이민 B의 구조가 하기에 나타나 있다.



시아노-이민 B

[0209]

[0210]

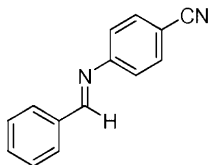
**실시예 5**

[0211]

**N-벤질리덴-4-시아노아닐린 (시아노-이민 C)으로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔의 합성**

[0212]

실시예 3에서 합성된 것과 같은 유사-리빙 중합체 시멘트 약 355 g을 반응기로부터 질소-퍼징된 병으로 옮긴 후에, 톨루엔 중 0.503 M N-벤질리덴-4-시아노아닐린 (시아노-이민 C) 3.96 ml를 첨가하였다. 65 °C로 유지된 수조 내에서 병을 30분 동안 텀블링하였다. 생성된 중합체 시멘트를 아이소프로판올 중 12 중량% 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 용액 3 ml로 켄칭하고, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 0.5 g을 함유하는 아이소프로판올 2 리터로 응고시키고, 이어서 드럼 건조하였다. 생성된 중합체의 특성이 표 1에 요약되어 있다. 시아노-이민 C의 구조가 하기에 나타나 있다.



시아노-이민 C

[0213]

[0214]

**실시예 6 (비교예)**

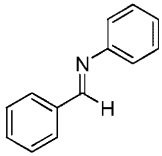
[0215]

**N-벤질리덴아닐린 (이민 A)으로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔의 합성**

[0216]

실시예 3에서 합성된 것과 같은 유사-리빙 중합체 시멘트 약 414 g을 반응기로부터 질소-퍼징된 병으로 옮긴 후에, 톨루엔 중 0.495 M N-벤질리덴아닐린 (이민 A) 4.68 ml를 첨가하였다. 65 °C로 유지된 수조 내에서 병을 30분 동안 텀블링하였다. 생성된 중합체 시멘트를 아이소프로판올 중 12 중량% 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 용액 3 ml로 켄칭하고, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 0.5 g을 함유하는 아이소프로판올 2 리터로 응고시키고, 이어서 드럼 건조하였다. 생성된 중합체의 특성이 표 1에 요약되어 있다. 이민 A의 구조가 하기에 나타나 있다.





이민 A

[0217]

[0218] 실시예 7 (비교예)

[0219] 벤조니트릴 (PhCN)로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔의 합성

[0220] 실시예 3에서 합성된 것과 같은 유사-리빙 중합체 시멘트 약 423 g을 반응기로부터 질소-퍼징된 병으로 옮긴 후에, 톨루엔 중 0.676 M 벤조니트릴 (PhCN) 4.03 ml를 첨가하였다. 65 °C로 유지된 수조 내에서 병을 30분 동안 텀블링하였다. 생성된 중합체 시멘트를 아이소프로판올 중 12 중량% 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 용액 3 ml로 켄칭하고, 2,6-다이-tert-부틸-4-메틸페놀 0.5 g을 함유하는 아이소프로판올 2 리터로 옹고시키고, 이어서 드럼 건조하였다. 생성된 중합체의 특성이 표 1에 요약되어 있다.

[0221] 실시예 8 내지 실시예 14

[0222] 개질되지 않은 시스-1,4-폴리부타다이엔과 비교한 시아노-이민 A 내지 시아노-이민 C, 이민 A, 및 벤조니트릴로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔의 배합 평가

[0223] 실시예 1 내지 실시예 7에서 생성된 시스-1,4-폴리부타다이엔 샘플을 카본 블랙으로 충전된 고무 화합물에서 평가하였다. 가황물의 조성이 표 2에 제공되어 있으며, 수치는 총 고무 100 중량부당 중량부 (phr)로서 표시한다.

[0224] [표 2]

시스-1,4-폴리부타다이엔으로부터 제조된 고무 가황물의 조성

성분	양 (phr)
시스-1,4-폴리부타다이엔 샘플	80
폴리아이소프렌	20
HAF 카본 블랙	50
오일	10
왁스	2
산화방지제	1
산화아연	2.5
스테아르산	2
촉진제	1.3
황	1.5
총계	170.3

[0225]

[0226] 대형 로터를 갖는 알파 테크놀로지스 무니 점도계를 1분의 워밍-업 시간 및 4분의 가동 시간으로 사용하여, 미경화 고무 화합물의 무니 점도 (ML<sub>1+4</sub>)를 130 °C에서 결정하였다. 0.1% 내지 20%의 변형률 스위프(50 °C 및 15 Hz에서 수행한 동적 변형률-스위프 실험(dynamic strain-sweep experiment)으로부터 가황물의 이력 데이터 (tan δ) 및 페인(Payne) 효과 데이터 (ΔG')를 얻었다. ΔG'는 0.1% 변형률에서의 G'와 20% 변형률에서의 G' 사이의 차이이다. 가황물의 물리적 특성이 표 3에 요약되어 있다. 도 1에, tan δ 데이터가 화합물 무니 점도에 대해 플롯되어 있다.

[0227] [표 3]

시스-1,4-폴리부타다이엔으로부터 제조된 고무 가황물의 물리적 특성

실시예 번호	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13 (비교예)	실시예 14 (비교예)
사용된 중합체	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
중합체 유형	개질되지 않음	개질되지 않음	시아노-이민 A 개질됨	시아노-이민 B 개질됨	시아노-이민 C 개질됨	이민 A 개질됨	벤조니트릴 개질됨
130 °C에서의 화합물 ML <sub>1+4</sub>	49.6	69.1	56.0	54.0	56.9	51.4	51.5
50 °C, 3% 변형률에서의 tanδ	0.143	0.121	0.102	0.122	0.114	0.137	0.134
ΔG' (MPa)	2.88	2.38	1.45	2.16	2.00	2.52	2.68

[0228]

[0229] 표 3 및 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 동일한 화합물 무니 점도에서, 시아노-이민 A, 시아노-이민 B, 시아노-이민 C로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔 샘플은 개질되지 않은 중합체보다 더 낮은 tan δ를 제공하며, 이는 시아노-이민 A, 시아노-이민 B, 시아노-이민 C에 의한 시스-1,4-폴리부타다이엔의 개질이 이력 현상을 감소시킴

을 나타낸다. 동일한 화합물 무늬 점도에서, 시아노-이민 A, 시아노-이민 B, 시아노-이민 C로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔 샘플은 개질되지 않은 중합체보다 더 낮은  $\Delta G'$ 를 또한 제공하며, 이는 개질된 중합체와 카본 블랙 사이의 강한 상호 작용으로 인해 페인 효과(Payne effect)가 감소되었음을 나타낸다. 대조적으로, 이민 A 또는 벤조니트릴로 개질된 시스-1,4-폴리부타다이엔 샘플은 개질되지 않은 중합체와 비교하여 이력 현상의 감소를 제공하지 않거나 또는 매우 미미한 감소를 제공한다.

[0230] 본 발명의 범주 및 사상을 벗어나지 않는 다양한 변경 및 변화가 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태에 마땅히 제한되지 않아야 한다.

도면

도면1

