(19) Евразийское патентное ведомство

(11) 036381 (13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.11.02

(21) Номер заявки
201792252

(22) Дата подачи заявки
2016.04.08

(51) Int. Cl. ***C08F 12/26*** (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)

(54) [БИС(ТРИГИДРОКАРБИЛСИЛИЛ)АМИНОСИЛИЛ]-ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫЙ СТИРОЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(31) **15461526.4**
(32) **2015.04.10**
(33) **EP**
(43) **2018.02.28**
(86) **PCT/EP2016/057735**
(87) **WO 2016/162473 2016.10.13**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИНТОС С.А.; ФУНДАЦЬЯ УНИВЕРСИТЕТУ ИМ. АДАМА МИЦКЕВИЧА В ПОЗНАНЮ (PL)

(72) Изобретатель:
Мацеевский Иероним, Ковнацкий Иренеуш, Марцинец Богдан (PL)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) EP-A1-2772515
US-A1-2007123631
US-A-4894409
JP-A-2004059781
US-A1-2009023861

(57) Изобретение относится к [бис(тригидрокарбилсилил)аминосилил]-функционализованному стиролу и способу его получения. Изобретение, помимо этого, относится к использованию стирольного производного при получении его сополимера.

036381 B1

036381 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к [бис(тригидрокарбилсилил)аминосилил]-функционализованному стиролу и способу его получения. Стирольное производное в особенности хорошо может быть использовано при производстве стирол-бутадиеновых каучуков, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Данные каучуки используются при получении составленных композиций каучуков для изготовления покрышек легковых автомобилей.

Уровень техники

Один важный параметр, который определяет возможность использования стирол-бутадиенового каучука при изготовлении покрышек и других эластомерных коммерческих продуктов, заключается в совместимости каучука с широко применяющимися наполнителями, такими как технический углерод и диоксид кремния. Увеличение взаимодействий между стирол-бутадиеновым каучуком и неорганическим наполнителем может быть достигнуто в результате введения содержащих надлежащие функциональные группы полимерных фрагментов, которые улучшают сродство полимера к использующемуся наполнителю.

Как это раскрывается в публикации US 4935471 B, введение в полимерную структуру азотсодержащих функциональных групп в результате приводит к значительному улучшению сродства функционализованных полимеров к техническому углероду. Явное увеличение совместимости модифицированного полибутадиена с наполнителем наблюдали даже после введения в полимерные цепи одной концевой функциональной группы, содержащий третичный атом азота (например, -CN или $-NMe_2$). В дополнение к увеличению сродства модифицированного полимера к наполнителю наблюдали явное улучшение диспергирования наполнителя в каучуковой составленной композиции. В примерах из публикации US 4935471 описываются способы синтеза инициаторов "живой" анионной полимеризации на основе ароматических N-гетероциклических соединений, таких как пиррольные, имидазольные, пиразольные, пиразиновые, пиримидиновые, пиридазиновые и фенантролиновые производные, и их применение при производстве N-функционализованных полибутадиенов. В публикациях US 6515087 B, EP 0590491 A1 и WO 2011/076377 A раскрывается подобный подход, при котором используют ациклические и циклические амины для получения активных инициаторов для анионной полимеризации. На одной дальнейшей стадии амины используют для получения ди-N-функционализованных стирол-бутадиеновых полимеров.

Информация относительно винильных соединений, содержащих атомы кремния и/или азота, дополнительно излагается в публикациях US 2004/0044202 A1, EP 2749575 A1, US 2012/0041134 A1, EP 2277940 A1 и US 2004/0063884 A1.

В публикациях US 4196154 B, US 4861742 B и US 3109871 B также раскрывается синтез ди-N-функционализованных стирол-бутадиеновых полимеров. Однако в качестве реагентов для получения вышеупомянутых полимеров используются аминофункциональные арилметилкетоны. Последние также играют роль функционализующего агента и агента, обрывающего цепь полимеризации. Вышеупомянутые способы N-модифицирования дают возможность получать только полидиены, содержащие не более чем две аминофункциональные группы в пересчете на одну полимерную цепь.

Другой подход к получению N-функционализованных полимеров, характеризующихся различными уровнями содержания N-функциональной группы, заключается во введении в полимерную цепь подходящих для использования стирольных мономеров. Регулируемое введение в реакционную систему стирольных мономеров в результате будет приводить к получению широкого ассортимента стирол-бутадиеновых каучуков, характеризующихся различными уровнями содержания N-функциональной группы, которые тем самым демонстрируют различные характеристики диспергирования неорганических наполнителей. В публикации US 2007/0123631 A1 раскрывается получение N-функционализованных стирольных мономеров в результате проведения реакции между разнообразным диапазоном ациклических и циклических амидов лития ($LiNR^1R^2$, например, $LiNEt_2$, LiNMePh, $LiN(SiMe_3)_2$, $LiNC_4H_8$ и $LiNC_5H_{10}$) и 1,3-или 1,4-дивинилбензолом, 1,3-ди(изопропилен)бензолом или смесью из изомерных хлорметилстиролов, которые на дальнейшей стадии используются при получении стирол-бутадиеновых каучуков, характеризующихся различными уровнями содержания аминофункциональных групп.

Информация относительно сопряженного диенового полимера, полученного в результате проведения полимеризации мономерного компонента, включающего сопряженный диеновый компонент, и кремнийсодержащего винильного соединения излагается в публикации EP 2772515 A1. Кремнийсодержащее винильное соединение может быть силилзамещенным стиролом. Однако соединения, соответствующие публикации EP 2772515 A1, демонстрируют гидролитическую нестабильность в обычных условиях переработки, сопоставьте с N,N-бис$(SiMe_3)_2$анилиновыми производными, раскрытыми в публикации Organic Letters 2001, 3, 2729.

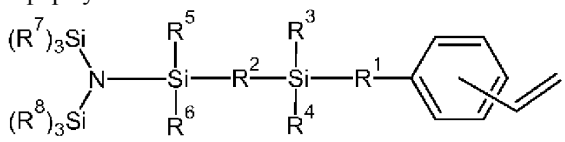
Предшествующий уровень техники касается только получения N-функционализованных полидиенов, характеризующихся различными уровнями содержания N-функциональности, которая может взаимодействовать с широко применяющимися наполнителями, то есть диоксидом кремния и техническим углеродом, благодаря нековалентным взаимодействиям. Однако стандартные рецептуры очень часто включают оба типа наполнителя - диоксид кремния и технический углерод - при различных соотношениях.

Поэтому цель настоящего изобретения заключается в преодолении недостатков, связанных с пред-

шествующим уровнем техники, и получении функционализованных стирольных производных, применение которых при синтезе полидиенов приводит к получению модифицированных "в цепи" полимерных композиций SBR, которые обладают лучшим сродством к обоим из двух обычных наполнителей, широко применяющихся при производстве покрышек, то есть к диоксиду кремния и к техническому углероду. Функционализованные стирольные производные также должны демонстрировать более высокую гидролитическую стабильность в сопоставлении с соответствующими соединениями из публикации EP 2772515 A1.

Сущность изобретения

Как это теперь к удивлению было установлено, достижение данной цели становится возможным при использовании [бис(тригидрокарбилсилил)аминосилил]-функционализованных стирольных производных, описывающихся формулой I



, (I)

где R^1 представляет собой одинарную связь или $-(CH_2)_n-$, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

R^2 представляет собой $-(CH_2)_n-$, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

где R^3, R^4, R^5 и R^6 могут быть идентичными или различными и являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода; и

R^7 и R^8 в каждом случае независимо являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода.

Соединения, описывающиеся формулой (I), представляют собой мономерные стирольные производные. Использование при синтезе полимеров SBR данных стирольных производных (содержащих в своей структуре $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-(R^2)-SiR^3R^4-(R^1)$-фрагмент) не только приводит к увеличению сродства модифицированных полимеров к широко применяющимся наполнителям благодаря нековалентным взаимодействиям, но также и обеспечивает наличие ковалентных взаимодействий между модифицированным полимером и наполнителем, в частности диоксидом кремния, вследствие реакционной способности $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5$-фрагмента.

Как это к удивлению было установлено, получение каучуковых составленных композиций на основе стирол-бутадиеновых каучуков, модифицированных при использовании небольшого количества стирольного сомономера (I), приводит к получению сополимеров, которые образуют каучуковые композиции, характеризующиеся на 32% улучшенным сцеплением покрышки с мокрым дорожным покрытием и на 24% улучшенным сопротивлением качению в сопоставлении с тем, что имеет место для соответствующих композиций, полученных на основе нефункционализованных стирольных производных.

Помимо этого, как это было установлено, бис(триметилсилил)амин- или бис(триметилсилил)аминалкилзамещенным стирольным производным, раскрытым в публикации EP 2772515 A1, присущ серьезный недостаток, поскольку они демонстрируют гидролитическую нестабильность вследствие высокой реакционной способности $(Me_3Si)_2N$-R-группы по отношению к воде, в частности в кислотных или основных условиях (сопоставьте с публикацией Organic Letters 2001, 3, 2729). Таким образом, гидролиз молекулярных или макромолекулярных соединений, содержащих, например, $(Me_3Si)_2N$-R-фрагмент, приводит к образованию $Me_3SiOSiMe_3$ с одновременным восстановлением свободных H_2N-R-групп, которые в конечной каучуковой композиции могут взаимодействовать с техническим углеродом только в результате формирования нековалентных связей и с диоксидом кремния в результате формирования водородной связи.

В противоположность соответствующим стирольным производным, содержащим бис(триалкилсилил)аминовый фрагмент ($(R^3Si)_2N$-R-), см., например, публикацию EP 2772515 A1, соединения, соответствующие настоящему изобретению, содержат атом азота, который окружают три силильные группы таким образом, как в случае $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-R^2-$. Как это ни удивительно, но стирольные производные настоящего изобретения демонстрируют более высокую гидролитическую стабильность (сопоставьте с публикацией Organometallic Chemistry 2002, 655, 155, где излагается информация относительно производных $(RMe_2Si)_2NSiMe_3$, которые выделяли в результате экстрагирования органического слоя при использовании водного раствора NH_4Cl).

Помимо этого, в противоположность с простыми $[(R^3Si)_2N$-R-]-функционализованными полимерами любой неполный гидролиз групп, относящихся к $\{(R^8)_3Si\}\{(R^7)_3Si\}NSiR^6R^5-R^2$-типу, в сополимере, функционализованном в соответствии с настоящим изобретением, в выгодном случае будет приводить при повышенной температуре к образованию реакционно-способных силанольных групп ($HOSiR^6R^5-R^2-$). Данные группы в результате прохождения реакции перекрестной конденсации между гидроксильными группами на поверхности диоксида кремния $[(SiO_2)O_3Si]$-OH и $HOSiMe_2$-R-функционализованным полиме-

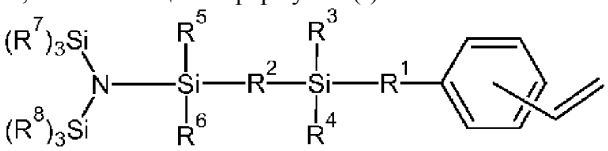
ром способны формировать стабильную ковалентную связь с наполнителем в виде диоксида кремния благодаря последовательности $[(SiO_2)O_3Si]$-O-$SiMe_2$-R-связей в соответствии с раскрытием в публикации J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16266 для молекулярных трисилиламиновых производных, относящихся к $(RMe_2Si)_2NSiMe_2R'$-типу и применяющихся при модифицировании поверхности продукта MCM-41. Помимо этого, благодаря нековалентному взаимодействию остающиеся $(Me_3Si)_2N$-$SiMe_2$-фрагменты способны взаимодействовать с углеродным наполнителем (например, техническим углеродом).

В соответствии с одним третьим аспектом изобретение относится к применению стирольного производного, описывающегося структурной формулой (I) в соответствии с представленным выше определением изобретения, при производстве эластомерного сополимера, причем в предпочтительном варианте сополимер содержит повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

A) от 20 до 99,95 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких диеновых мономеров (мономера);

B) от 0 до 60 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких виниларомaтических мономеров (мономера);

C) от 0,05 до 50 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких производных (производного) стирола, описывающихся формулой (I)



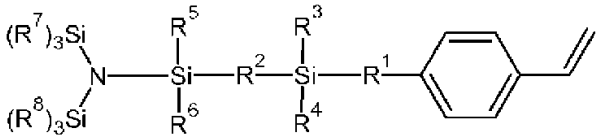
(I).

Подробное описание изобретения

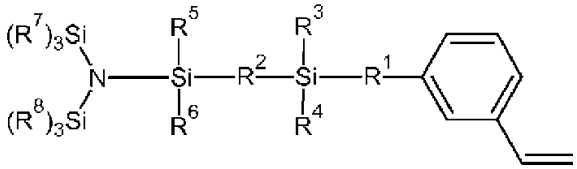
В одном первом аспекте изобретение относится к стирольному производному, описывающемуся формулой I. В одном втором аспекте изобретение относится к способу получения стирольного производного, описывающегося формулой (I). В одном третьем аспекте изобретение относится к применению стирольного производного, описывающегося формулой (I), при получении его сополимера.

Стирольное производное, описывающееся формулой (I).

В одном предпочтительном варианте осуществления первого аспекта стирольное производное представляет собой пара- или метаизомер, то есть описывается формулами (Ia) или (Ib)



(Ia)



(Ib)

где R^1 представляет собой одинарную связь или $-(CH_2)_n-$, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

R^2 представляет собой $-(CH_2)_n-$, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

где R^3, R^4, R^5 и R^6 могут быть идентичными или различными и являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода; и

R^7 и R^8 в каждом случае независимо являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода.

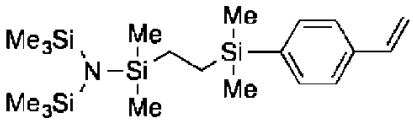
Более предпочтительно R^1 представляет собой одинарную связь.

Еще более предпочтительно R^1 представляет собой $-(CH_2)n-$, где n составляет 1.

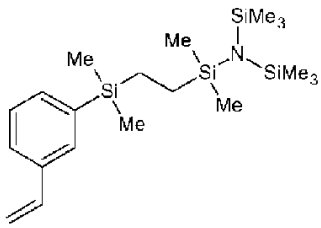
Более предпочтительно R^3, R^4, R^5 и R^6 представляют собой CH_3.

Более предпочтительно R^7 и R^8 представляют собой CH_3.

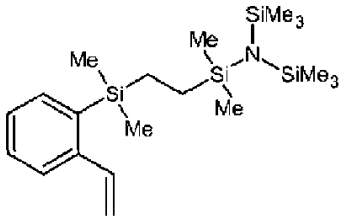
Предпочтительные стирольные производные, относящиеся к данному типу, выбирают из любого одного соединения, описывающегося формулами (1), (2), (3), (4), (5) и (6).



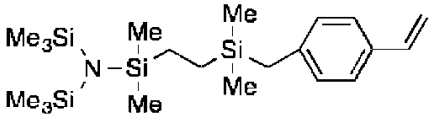
(1)



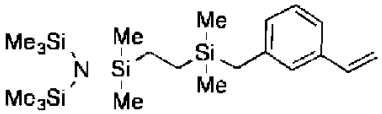
(2)



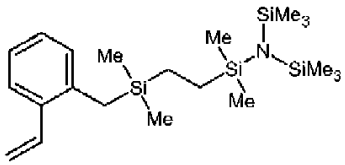
(3)



(4)



(5)



(6)

Более предпочтительно стирольное производное, описывающееся формулой (I), выбирают из любого одного соединения, описывающегося формулами (1), (2), (4) и (5); наиболее предпочтительно стирольное производное, описывающееся формулой (I), выбирают из любого одного соединения, описывающегося формулами (1), (4) и (5).

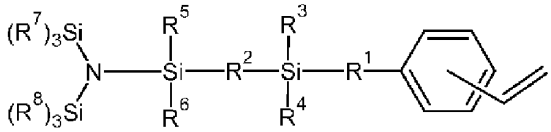
Таким образом, настоящее изобретение, в частности, предлагает следующие далее [бис(триметилсилил)амин]-функционализованные стиролы:

1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{(4-винилфенил)диметилсилил}этан, описывающийся формулой (1),

1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{(4-винилфенилметил)диметилсилил}этан, описывающийся формулой (4), и

1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{(3-винилфенилметил)диметилсилил}этан, описывающийся формулой (5).

В одном втором аспекте изобретение относится к способу получения стирольного производного, описывающегося приведенной формулой (I)



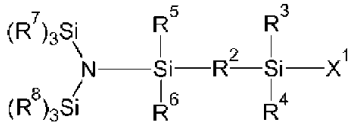
, (I)

где R^1 представляет собой одинарную связь или $-(CH_2)_n-$, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

R^2 представляет собой $-(CH_2)_n-$, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

где R^3, R^4, R^5 и R^6 могут быть идентичными или различными и являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода; и

R^7 и R^8 в каждом случае независимо являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода, где силан описывается формулой (II)

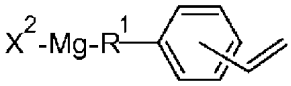


, (II)

где X^1 выбирают из атомов хлора, брома и иода, а

R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 и R^8 соответствуют представленному выше определению изобретения, вводят в

реакцию с соединением магния, описывающимся формулой (III)



, (III)

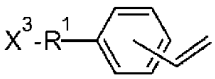
где X^2 выбирают из атомов хлора, брома и иода, а

R^1 соответствует представленному выше определению изобретения.

Более предпочтительно реакцию проводят в органическом растворителе, выбранном из алифатического или циклического простого эфира, в атмосфере инертного газа.

Наиболее предпочтительно растворитель представляет собой тетрагидрофуран (THF).

Магнийорганическое соединение, описывающееся формулой (III), либо может быть получено "по месту" в среде реакции между галогенфункциональным стиролом, описывающимся общей формулой (IV)



, (IV)

где X^3 выбирают из атомов хлора, брома и иода, и магнием в присутствии силана, описывающегося формулой (II), либо может быть введено в реакционную среду (в виде силана, описывающегося формулой (II)) в качестве готового для использования реагента, полученного в отдельном реакторе.

Вследствие нестабильности соединения магния, описывающегося формулой (III), в выгодном случае реакцию проводят последовательно, то есть проводят загрузку в реактор магния, растворителя (в любом количестве, составляющем, например, приблизительно 10% от требуемого объема) и активирующего агента (в наиболее выгодном случае иода в количестве, составляющем, например, приблизительно 0,005 моль при расчете на 1 моль магния). Во время активирования поверхности магния при использовании иода содержимое реактора должно быть перемешано и нагрето при температуре кипения растворителя вплоть до исчезновения коричневой окраски (элементарного иода). После этого в такую предварительно полученную систему при комнатной температуре вводят силан, описывающийся формулой (II), а впоследствии и остающуюся часть растворителя. За этим следует введение галоген-(X^3)-функционального стирола, описывающегося общей формулой (IV), что проводят в две стадии, а именно первоначально вводят не более, чем 10 мол.% от количества галогенфункционального стирола (представляющего собой результат стехиометрического соотношения). После инициирования реакции (которое выражается в увеличении температуры) остающуюся часть галогенфункционального стирола, описывающегося формулой (IV), вводят поэтапно с такой скоростью, чтобы поддерживать спокойное кипение растворителя. Реакция протекает при любом соотношении между реагентами, однако в случае использования соотношения между реагентами, отличного от стехиометрии реакции, образуется множество побочных продуктов. В выгодном случае реакцию изобретения проводят при избытке магния в диапазоне от 5 до 10 мол.% и при избытке галогенфункционального стирола, описывающегося общей формулой (III), в диапазоне от 3 до 6 мол.%, в каждом случае по отношению к силану, описывающемуся формулой (II). Упомянутую реакцию предпочтительно проводят при температуре, находящейся в диапазоне от 25 до 100°C, оптимально составляющей приблизительно 66°C. Время реакции обычно составляет приблизительно 5 ч.

Синтез, соответствующий второму аспекту изобретения, предпочтительно проводят в реакторе, защищенном от влаги, в наиболее выгодном случае в атмосфере аргона или азота. Материалы вводят в реактор последовательно, то есть во время фазы активирования поверхности магния сначала вводят магний с последующим введением растворителя, а после этого иода, в то время как во время фазы реакции последовательность введения (предпочтительно при комнатной температуре) представляет собой силан (II), а после этого галогенфункциональный стирол (IV). Все жидкие реагенты, а также растворитель предпочтительно должны быть сухими и обескислороженными во избежание возможности разложения силана (II) и магнийорганического соединения (III) в присутствии каких-либо следовых количеств воды и кислорода. После этого реакционную смесь нагревают и перемешивают вплоть до завершения реакции.

Возможной является также и противоположная последовательность введения реагентов в реактор, содержащий активированный магний, то есть сначала введение галогенфункционального стирола (описывающегося общей формулой (IV)), а после этого силана (II), но это может привести к уменьшению выхода желательного продукта в результате частичной полимеризации соединений, описывающихся общими формулами (III) и (IV).

Неочищенный продукт реакции, соответствующей второму аспекту изобретения, подвергают выделению при использовании известных способов. В общем случае выделение заключается в выпаривании растворителя из послереакционной смеси с последующим отделением продукта от галогенида магния MgX^1X^2 (который образуется в качестве побочного продукта реакции) и проведении для полученной суспензии фильтрования или центрифугирования. Разделение обычно проводят в результате экстрагирования при использовании алифатического углеводорода, в выгодном случае при использовании гексана

или циклогексана. Продукт извлекают из фильтрата в результате выпаривания растворителя и летучих примесей при пониженном давлении.

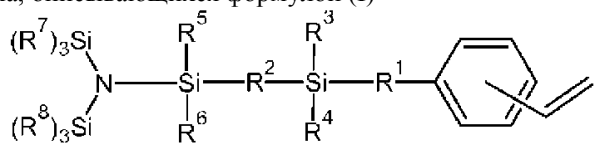
Составленные композиции, полученные в соответствии с изобретением, используют в качестве сомономерных субстратов для получения стирол-бутадиеновых каучуков, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Таким образом, в одном третьем аспекте изобретение относится к применению стирольного производного, описывающегося формулой (I), при получении его сополимера.

Предпочтительно сополимер содержит повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

A) от 20 до 99,95 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких диеновых мономеров (мономера);

B) от 0 до 60 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких виниларомматических мономеров (мономера); и

C) от 0,05 до 50 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких производных (производного) стирола, описывающихся формулой (I)



, (I)

где R^1 и R^2 могут быть идентичными или различными.

Дополнительные подробности относительно использования стирольных производных изобретения раскрываются в международной заявке, озаглавленной "Elastomeric copolymers based on [bis(trihydrocarbylsilyl)aminosilyl]-functionalized styrene and their use in the preparation of rubbers", PCT/EP 2016/057834 (attorney reference P 99714) и поданной на ту же самую дату, что и настоящая заявка, где раскрытие первой заявки во всей своей полноте включается в настоящий документ. Международная заявка PCT/EP 2016/057834 (attorney reference P 99714) притязает на приоритет публикации EP 15461525.6 (attorney reference P95042). Публикация EP 15461525.6 была подана на ту же самую дату, что и приоритетная заявка настоящей заявки EP 15461526.4.

Сущность предмета изобретения более подробно представлена в примерах, которые иллюстрируют, но не ограничивают изобретение.

Продукты анализировали при использовании

спектров ^{1}H и ^{13}C ЯМР, зарегистрированных при использовании спектрометров ЯМР, относящихся к типам Bruker Ultra Shield 600 MHz и Bruker 500 MHz, и

масс-спектрометров ГХ-МС, относящихся к типам Bruker MS320 и GC-MS Varian Saturn 2000.

Примеры

Пример 1.

В реактор вместимостью 1 л, снабженный магнитным перемешивающим устройством, капельной воронкой и дефлегматором, снабженным приставкой для введения газа и масляным клапаном (шайбой Зайцева), в атмосфере аргона загружали металлический магний (13,37 г, 0,55 моль) с последующим добавлением сухого и обескислороженного тетрагидрофурана (THF, 200 мл) и иода (I_2, 0,69 г, 2,75 ммоль). За этим следовало нагревание до 50°C при перемешивании содержимого реактора. Активирование магния проводили вплоть до исчезновения коричневой окраски с последующим охлаждением содержимого реактора до комнатной температуры. После этого к такому полученному активированному магнию добавляли 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{хлордиметилсилил}этан (170,10 г, 0,50 моль) и остающуюся часть (300 мл) растворителя. Капельную воронку заполняли 1-бром-4-винилбензолом (99 г, 0,53 моль). На стадии инициирования реакции в смесь без перемешивания содержимого реактора покапельно добавляли 9,90 мл 1-бром-4-винилбензола. При наблюдении явных симптомов прохождения реакции начинали дозирование остающегося количества галогенированного винилбензольного производного с такой скоростью, чтобы содержимое реактора слегка кипело бы в течение приблизительно 2 ч. После завершения дозирования 1-бром-4-винилбензола температуру реактора выдерживали в диапазоне 60°C в течение 1 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Для нейтрализации небольшого избытка бромида (4-винилфенил)магния добавляли 10 мл 2-пропанола. После этого при пониженном давлении из послереакционной смеси выпаривали растворитель и к остатку добавляли 1,00 л н-гексана. Полученную суспензию отфильтровывали, а осадок промывали при использовании трех порций н-гексана по 200 мл каждая. После этого при пониженном давлении из полученного фильтрата выпаривали растворитель с последующим высушиванием в вакууме при 50°C вплоть до достижения постоянного давления. Получали 191,70 г 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{(4-винилфенил)диметилсилил}этана с выходом 94%. Продукт подвергали спектроскопическому анализу.

ГХ-МС: 408,4 (0,5); 407,4 (1,0); 381,4 (1,0); 380,4 (3,0); 379,3 (6,0); 220,3 (15,0); 219,3 (27,0); 218,3 (100); 217,6 (27,0); 216,2 (24,0); 204,2 (2,0); 203,2 (3,0); 202,1 (5,0); 188,1 (5,0); 161,1 (33,0); 145,1 (4,0);

131,1 (10,0); 130,0 (30,0); 100,0 (13,0); 73,1 (18,0); 59,1 (7,5).

ЯМР:

^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$, 300 K) δ (м.д.)=7,49 (д., 2H, -C_6H_4-); 7,41 (д., 2H, -C_6H_4-); 6,73 (дд., 1H, -CH=); 5,79 (д., 1H, =CH_2); 5,27 (д., 1H, =CH_2); 0,66 (м., 2H, -CH_2-); 0,53 (м., 2H, -CH_2-); 0,28 (с, 6H, -$SiMe_2$-); 0,18 (с, 24H, -$N(SiMe_3)_2$, -$SiMe_2$-);

^{13}C ЯМР (75,46 МГц, $CDCl_3$, 300 K) δ (м.д.)=139,23; 137,90; 136,92; 133,87; 125,48; 113,97; 12,58; 8,01; 5,55; 3,08; -3,55;

^{29}Si ЯМР (99,38 МГц, $CDCl_3$, 300 K) δ (м.д.)=4,88; 2,29; -1,50.

Пример 2.

В реактор вместимостью 20 л, снабженный магнитным перемешивающим устройством, капельной воронкой и дефлегматором, снабженным приставкой для введения газа и масляным клапаном (шайбой Зайцева), в атмосфере аргона загружали металлический магний (153,73 г, 6,32 моль) с последующим добавлением сухого и обескислороженного тетрагидрофурана (THF, 1,00 л) и иода (I_2, 7,97 г, 31,62 ммоль). За этим следовало нагревание до 50°C при перемешивании содержимого реактора. Активирование магния проводили вплоть до исчезновения коричневой окраски с последующим охлаждением содержимого реактора до комнатной температуры. После этого к такому полученному активированному магнию добавляли 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{хлордиметилсилил}этан (1956,20 г, 5,75 моль) и остающуюся часть (9,00 л) растворителя. Капельную воронку заполняли 1-бром-4-винилбензолом (1105 г, 6,04 моль). На стадии инициирования реакции в реакционную систему без перемешивания содержимого реактора покапельно добавляли 100 мл 1-бром-4-винилбензола. При наблюдении явных симптомов прохождения реакции начинали дозирование остающегося количества галогенированного стирольного производного с такой скоростью, чтобы содержимое реактора слегка кипело бы в течение приблизительно 5 ч. После завершения дозирования 1-бром-4-винилбензола температуру реактора выдерживали при приблизительно 60°C в течение 1 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры. Для нейтрализации небольшого избытка бромида (4-винилфенил)магния добавляли 30 мл 2-пропанола. После этого при пониженном давлении из послереакционной смеси выпаривали растворитель и к остатку добавляли 5,00 л н-гексана. Полученную суспензию отфильтровывали, а осадок промывали при использовании трех порций н-гексана по 500 мл. После этого при пониженном давлении из полученного фильтрата выпаривали растворитель с последующим высушиванием в вакууме при 50°C вплоть до достижения постоянного давления. Получали 2157,80 г 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{(4-винилфенил)диметилсилил}этана с выходом 92%.

Пример 3.

Действуя тем же самым образом, как и в примере 1, 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{хлордиметилсилил}этан (78,82 г, 0,23 моль) подвергали реакции с 1-(хлорметил)-4-винилбензолом (37,13 г, 0,24 моль) в присутствии 6,19 г (0,26 моль) металла Mg, активированного при использовании I_2 (0,38 г, 1,16 ммоль). Получали 91,03 г 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{(4-винилфенилметил)диметилсилил}этана с выходом 93%. Продукт подвергали спектроскопическому анализу.

ГХ-МС: 393,2 (0,9); 260,2 (3,4); 237,4 (2,0); 236,4 (10,3); 234,5 (41,4); 223,5 (2,6); 222,5 (12,7); 221,6 (19,1); 220,7 (100,0); 208,0 (2,8); 188,8 (1,4); 186,8 (1,5); 177,8 (1,7); 176,9 (2,3); 175,9 (14,8); 1517 (7,5); 117,7 (3,9); 100,5 (2,6); 73,3 (2,8).

ЯМР:

^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$, 300 K) δ (м.д.)=7,28 (д., 2H, -C_6H_4-); 6,97 (д., 2H, -C_6H_4-); 6,67 (дд., 1H, -CH=); 5,68 (д., 1H, =CH_2); 5,68 (д., 1H, =CH_2); 5,16 (д., 1H, =CH_2); 2,11 (с, 2H, -CH_2-); 0,51, 0,43 (м., 4H, -CH_2CH_2-); 0,21, 0,19, 0,18, - 0,02 (с., 30H, -CH_3);

^{13}C ЯМР (75,46 МГц, $CDCl_3$, 300 K) δ (м.д.)=140,43; 136,82; 133,34; 128,13; 126,08; 111,90; 25,12; 12,49; 7,15; 5,58; 3,06; -4,09.

^{29}Si ЯМР (99,38 МГц, $CDCl_3$, 300 K) δ (м.д.)=4,85; 3,98; 2,31.

Пример 4.

Действуя тем же самым образом, как и в примере 1, 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{хлордиметилсилил}этан (78,82 г, 0,232 моль) подвергали реакции со смесью из 1-(хлорметил)-4-винилбензола и 1-(хлорметил)-3-винилбензола (37,13 г; 0,24 моль) в присутствии 6,19 г (0,255 моль) металла Mg, активированного при использовании 0,38 г (1,16 ммоль) I_2. Получали 88,10 г смеси из 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{(4-винилфенилметил)диметилсилил}этана и 1-[{N,N-бис(триметилсилиламин)}(диметилсилил)]-2-{(3-винилфенилметил)диметилсилил}этана с выходом 90%.

ГХ-МС:

параизомер: 393,2 (0,9); 260,2 (3,4); 237,4 (2,0); 236,4 (10,3); 234,5 (41,4); 223,5 (2,6); 222,5 (12,7); 221,6 (19,1); 220,7 (100,0); 208,0 (2,8); 188,8 (1,4); 186,8 (1,5); 177,8 (1,7); 176,9 (2,3); 175,9 (14,8); 151,7 (7,5); 117,7 (3,9); 100,5 (2,6); 73,3 (2,8).

метаизомер: 237,3 (1,8); 236,3 (7,8); 235 (7,9); 234,4 (36,5); 223,5 (2,8); 222,5 (14,8); 221,5 (21,2);

220,6 (100,0); 219,0 (7,7); 207,9 (1,8); 186,7 (1,4); 188,7 (1,4); 177,7 (1,6); 176,8 (3,0); 175,8 (17,5); 151,6 (8,5); 149,7 (3,3); 100,4 (2,8); 73,2 (3,3).

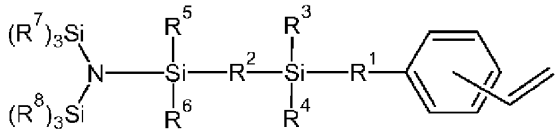
ЯМР:

^{1}H ЯМР (300 МГц, $CDCl_3$, 300 K) δ (м.д.)=7,28 (д.); 7,17 (м.); 7,06 (с); 6,98 (д.); 6,92 (д.) (-C_6H_4-); 6,69 (дд.), 5,70 (дд.); 5,19 (дд.) (3H, -CH=CH_2); 2,11 (с., 2H, -CH_2-); 0,74 (м.); 0,62 (м.); 0,53 (м.); 0,43 (м.) (4H, -CH_2CH_2-); 0,22 (с.); 0,21 (с.), 0,20 (с.), 0,18 (с.); 0,17 (с.); -0,01 (с.); -0,02 (с.) (30H, -CH_3).

^{13}C ЯМР (75,46 МГц, $CDCl_3$, 300 K) δ (м.д.)=140,7; 140,43; 137,36; 137,21; 136,82; 133,35; 128,26; 128,13; 127,64; 126,08; 125,96; 121,83; 113,22; 111,90; 25,12; 12,49; 7,15; 7,12; 5,59; 3,10; -4,07; -4,06.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Стирольное производное, описывающееся формулой (I)



, (I)

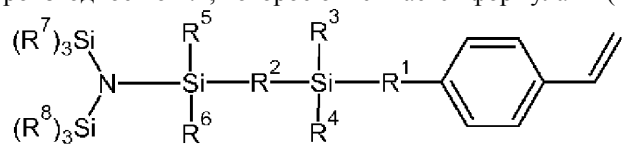
где R^1 представляет собой одинарную связь или -$(CH_2)_n$-, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

R^2 представляет собой -$(CH_2)_n$-, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

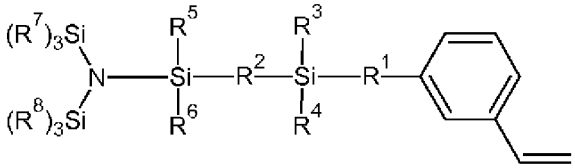
где R^3, R^4, R^5 и R^6 могут быть идентичными или различными и являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода; и

R^7 и R^8 в каждом случае независимо являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода.

2. Стирольное производное по п.1, которое описывается формулами (Ia) или (Ib):



(Ia)



(Ib)

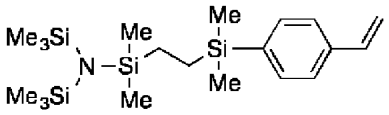
3. Стирольное производное по п.1 или 2, где R^1 представляет собой одинарную связь.

4. Стирольное производное по п.3, где R^1 представляет собой -$(CH_2)_n$-, где n составляет 1.

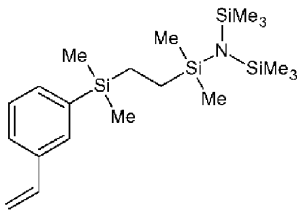
5. Стирольное производное по любому из предшествующих пунктов, где R^3, R^4, R^5 и R^6 представляют собой CH_3.

6. Стирольное производное по любому из предшествующих пунктов, где R^7 и R^8 представляют собой CH_3.

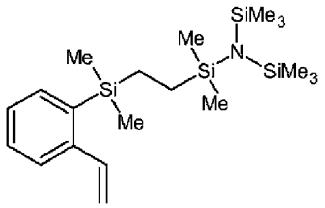
7. Стирольное производное по любому из предшествующих пунктов, где стирольное производное описывается формулами (1), (2), (3), (4), (5) или (6):



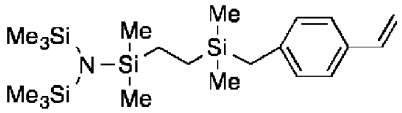
(1)



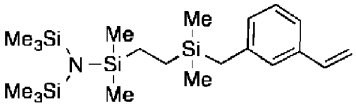
(2)



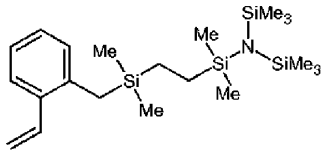
(3)



(4)

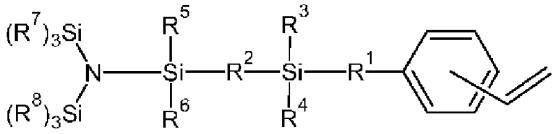


(5)



(6)

8. Способ получения стирольного производного, описывающегося формулой (I)



, (I)

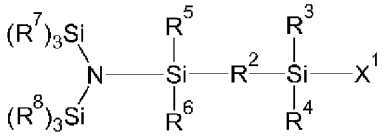
где R^1 представляет собой одинарную связь или $-(CH_2)_n-$, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

R^2 представляет собой $-(CH_2)_n-$, где n является целым числом в диапазоне от 1 до 2;

где R^3, R^4, R^5 и R^6 могут быть идентичными или различными и являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода; и

R^7 и R^8 в каждом случае независимо являются алкильной группой, содержащей от 1 до 10 атомов углерода,

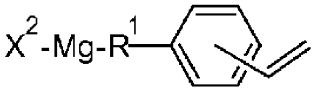
где силан описывается формулой (II)



, (II)

где X^1 выбирают из атомов хлора, брома и иода, а R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7 и R^8 соответствуют представленному выше определению изобретения,

вводят в реакцию с соединением магния, описывающимся формулой (III)



, (III)

где X^2 выбирают из атомов хлора, брома и иода, а R^1 соответствует представленному выше определению изобретения.

9. Способ по п.8, где реакцию проводят в органическом растворителе, выбранном из алифатического или циклического простого эфира, в атмосфере инертного газа.

10. Способ по п.9, где растворитель представляет собой тетрагидрофуран (THF).

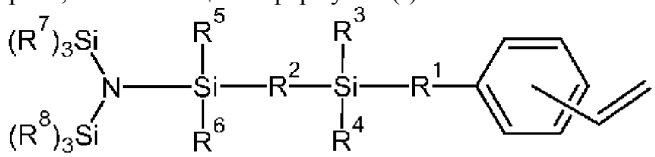
11. Применение стирольного производного по любому из пп.1-7 при получении его сополимера.

12. Применение по п.11, где сополимер содержит повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

A) от 20 до 99,95 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких диеновых мономеров (мономера);

B) от 0 до 60 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких винилароматических мономеров (мономера); и

C) от 0,05 до 50 мас.%, в пересчете на массу сополимера, одного или нескольких производных (производного) стирола, описывающихся формулой (I)



, (I).