

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992291** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.02.28

(22) Дата подачи заявки
2018.03.28

(51) Int. Cl. **C08F 236/10** (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

**(54) ПОЛЯРНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКОГО
МОНОМЕРА И СОПРЯЖЕННОГО ДИЕНОВОВОГО МОНОМЕРА, ИМЕЮЩИХ
ВЫСОКОЕ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ И НИЗКОЕ СОДЕРЖАНИЕ
ВИНИЛА**

(31) EP17461514

(32) 2017.03.29

(33) EP

(86) PCT/EP2018/058014

(87) WO 2018/178199 2018.10.04

(71) Заявитель:

**СИНТОС С.А.; СИНТОС ДВОРЫ
7 СПОЛКА З ОГРАНИЧОНОМ
ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЦЕН СПОЛКА
ЯВНА (PL)**

(72) Изобретатель:

**Козак Радослав, Богач Роберт, Валеня
Малгожата, Веда Павел (PL)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к применению N,N',N''-замещенного гексагидро-1,3,5-триазина при анионной полимеризации сопряженного диенового мономера и винилароматического мономера. Использование такой полярной добавки дает сополимеры, имеющие как высокое винилароматическое содержание, так и низкое содержание винила, при этом блочность винилароматического звена может быть подобрана по желанию.

201992291

A1

A1

201992291

**ПОЛЯРНАЯ ДОБАВКА ДЛЯ СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКОГО
МОНОМЕРА И СОПРЯЖЕННОГО ДИЕНОВОГО МОНОМЕРА, ИМЕЮЩИХ ВЫСОКОЕ
ВИНИЛАРОМАТИЧЕСКОЕ СОДЕРЖАНИЕ И НИЗКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ВИНИЛА**

Настоящее изобретение относится к использованию специальной полярной добавки для производства сополимера винилароматического мономера и сопряженного диенового мономера, имеющего высокое содержание винилароматического звена и низкое содержание винила, посредством анионной полимеризации. Полярная добавка приводит к сополимеру с особенно высоким винилароматическим содержанием и с четко выраженной блочностью винилароматического звена в сополимере. Соплимер по изобретению имеет следующие характеристики: (а) винилароматическое содержание приблизительно от 30 до 80% масс. из расчета на общую массу полимера; (b) содержание винилароматических блоков с больше чем 4 повторяющимися звеньями приблизительно от 0,01 до 32% масс. из расчета на общее винилароматическое содержание; и (с) содержание винила от больше чем 8 до 45% масс. из расчета на всю фракцию полимеризованного сопряженного диена.

Уровень изобретения

Производство сополимеров сопряженного диенового мономера (например, 1,3-бутадиена), имеющих рандомизированное и высокое винилароматическое содержание (например, от 30 до 50% масс. стирола из расчета на общую массу полимера) или имеющих частично блочное сверхвысокое содержание стирола (от 55 до 78% масс. стирола из расчета на общую массу полимера) невозможно с помощью стандартных рандомизирующих агентов, таких как N, N, N', N' -тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА (TMEDA)), если требуется получить сополимеры, имеющие низкое содержание винила (45% или меньше). Это происходит потому, что такие типы агентов сильно способствуют 1,2-присоединению диенового мономера, то есть, приводят к сополимерам, имеющим высокое содержание винила. Кроме того, содержание винилароматического мономера и длина блока винилароматических повторяющихся звеньев имеют тенденцию снижаться с увеличением количества полярной добавки.

Документ US 8927644 B2 описывает производство полимера, имеющего а) содержание блочного стирола из больше чем четырех последовательных звеньев приблизительно от 40 до 70% масс. из расчета на общее содержание стирола в полимере, b) содержание

винила приблизительно от 25 до 80% масс. из расчета на общее количество полимеризованного 1,3-бутадиена, с) содержание стирола приблизительно от 20 до 75% масс. из расчета на общую массу полимера, и d) молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) 1,5 или меньше. Способ включает полимеризацию в присутствии i) инициатора, ii) алкоголята калия и iii) полярного агента, который представляет собой дитетрагидрофурилпропан (более точно 2,2-ди(2-оксоланил)пропан). Аналогично, в документе US 2013/0345379 A1 описан способ полимеризации, требующий два полярных агента. Первым полярным агентом является бис-аминоалкилен, такой как тетраметилэтилендиамин. Вторым полярный агент представляет собой дитетрагидрофурилпропан (более точно 2,2-ди(2-оксоланил)пропан). Полученные полимеры имеют а) содержание стирола приблизительно от 40 до 70% масс. и b) содержание винила приблизительно от 30 до 80% масс. из расчета на полимеризованный 1,3-бутадиен. Содержание стирола в блоке, состоящем из больше чем 6 последовательных стирольных звеньев, приведенное в примерах, составляет от 6 до 17%.

Документ US 6521712 B1 описывает блок-сополимеры, содержащие, по меньшей мере, два жестких блока S_1 и S_2 , полученные из винилароматических мономеров, и между ними, по меньшей мере, один статистический мягкий блок B/S, полученный из винилароматического мономера и диенового мономера, где доля жестких блоков составляет приблизительно 40% масс. из расчета на весь блок-сополимер. Документ EP 0798339 A2 рассматривает производство стирол-бутадиеновых сополимеров, имеющих, например, содержание стирольных последовательностей, имеющих от 4 до 20 стирольных звеньев, от 40 до 65% масс. от всего содержания стирола.

Документ US 8927645 B2 описывает производство полимера, имеющего а) содержание блоков стирола из более чем шести последовательных звеньев приблизительно от 15 до 35% масс. из расчета на все содержание стирола в полимере, b) содержание винила приблизительно от 25 до 80% масс. из расчета на все количество полимеризованного 1,3-бутадиена, с) содержание стирола приблизительно от 35 до 75% масс. из расчета на общую массу полимера и d) молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) 1,5 или меньше. Способ включает полимеризацию в присутствии инициатора, алкоголята калия и полярного агента, который представляет собой диалкиловый эфир. Содержание блоков стирола

из более чем шести последовательных звеньев может быть от 60 до 80% масс. из расчета на все содержание стирола.

Antkowiak с соавторами (J. Polym. Sci., Part A-1, 1972, 10, 1319) указывает, что применение полярных добавок (модификаторов) стимулирует рандомизацию стирола в стирол-бутадиеновом сополимере и увеличивает содержание винильных групп. Константа скорости гомополимеризации стирола выше, чем у 1,3-бутадиена. Однако, если стирол и бутадиен смешаны, реакционная способность меняется на противоположную, и 1,3-бутадиен, как правило, полимеризуется быстрее, чем стирол. Это явление наблюдают, потому что 1,3-бутадиен по сравнению со стиролом, как правило, создает более стабильную п-связь с живущим центром и, следовательно, полимеризация 1,3-бутадиена предпочтительна. Если концентрация бутадиена в смеси стирол/бутадиен очень низкая, то стирол начинает полимеризоваться и получают веретенообразный или блок-сополимер (US 3558575). В этом документе также указывается, что можно получать сополимеры стирола и бутадиена, имеющие очень низкую блочность, если проводить реакцию при повышенной температуре. Сополимеры, как правило, имеют низкое содержание стирола, 25% или меньше. Кроме того, добавление оснований Льюиса, кислот Льюиса (US 3787377), смесей оснований и кислот Льюиса или п-донорных групп к системе полимеризации приводит к выравниванию реакционной способности стирола и бутадиена, и это дает возможность получать статистический стирол-бутадиеновый сополимер.

Документ US 6583244 B1 раскрывает, что металлические соли, например, циклические спирты (такие как додецилбензолсульфонат натрия, SDBS) могут быть использованы при литий-инициируемой полимеризации диеновых мономеров в растворе (стирола, изопрена) при условии, что отсутствуют полярные добавки, такие как кислоты Льюиса. В результате получают каучуки, имеющие низкое содержание винила.

Документ US 9000109 B2 раскрывает, что система полярных добавок, содержащая два основания Льюиса, то есть дитетрагидрофурилпропан (DOP) и тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА (TMEDA)), приводит к высокостирольным стирол-бутадиеновым каучукам (СБК (SBR)) с высоким содержанием винила и узким молекулярно-массовым распределением при высокой конверсии мономеров за короткое реакционное время и при повышенной жизнеспособности полимерных цепочек по сравнению с

использованием одного ТМЭДА. Кроме того, документы WO 2011/157742 A1 и US 8981000 B2 показывают, что использование дитетрагидрофурилпропана в периодических, полу-периодических или непрерывных процессах может (в зависимости от условий реакции и концентрации используемой полярной добавки) меняться в широком интервале и может давать стирол-бутадиеновый полимер с низким содержанием винила или высоким содержанием стирола, где содержание стирола может в целом меняться от 10 до 70% масс., блочный стирол может составлять меньше чем 8% масс. или находиться в интервале между 27 и 50% масс. из расчета на массу полимера, и содержание винила может находиться в интервале от 12 до 40 или от 30 до 80% масс. (на бутадиеновую фракцию).

Также можно рандомизировать стирол вдоль полимерной цепочки за счет проведения сополимеризации стирола и бутадиена при меняющемся соотношении загрузки мономеров (стирола, бутадиена) и за счет проведения процесса в условиях обогащения по стиролу (US 6372863). Полимеризацию проводят в двух зонах полимеризации и это приводит к связке живущего стирол-бутадиенового каучука, имеющей содержание винила меньше чем 10%, где меньше чем 5% всего количества повторяющихся звеньев, полученных из стирола, в полимерных цепочках находится в блоках, содержащих пять или больше стирольных повторяющихся звеньев. Однако, чтобы получить полимер с низким содержанием винила, имеющим низкую блочность, конверсия во втором реакторе должна поддерживаться ниже 95% и предпочтительно ниже 93%, что приводит к продукту, из которого должны быть удалены большие количества остаточных мономеров. Полимеры, как правило, имеют низкое содержание стирола от 10 до 30% масс.

Документ US 3498960 В описывает использование триазинов в качестве рандомизирующих агентов при сополимеризации бутадиена со стиролом в присутствии н-бутиллития в качестве катализатора. Триазиновые рандомизирующие агенты дают содержание винила в интервале от 13,5 до 33,2% масс. из расчета на диеновую полимеризованную фракцию в сополимерах с низким содержанием стирола (то есть 25% масс. стирола, 75% масс. 1,3-бутадиена).

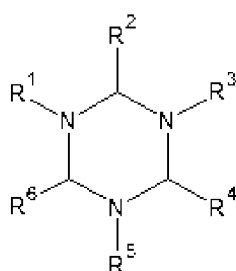
Таким образом, в данной области техники существует необходимость в способе, который дает сополимеры винилароматического мономера и сопряженного диенового мономера, причем сополимеры имеют 1) высокое винилароматическое содержание, 2) низкое содержание винила и 3) низкую блочность.

Это должен быть простой и эффективный способ, который не обязательно требует, чтобы полимеризация проводилась в две стадии или при низкой конверсии.

Как утверждается в документе US 8981000, использование рандомизаторов может приводить к SSBR с высоким содержанием винила, имеющим низкое содержание блочного стирола, (>6 последовательных звеньев стирола) ниже 10%. Длинные блоки стирола могут ухудшать гистерезис, как отмечено, например, S. Futamura и G. Day, которые наблюдали ухудшение $\tan \delta$ приблизительно на 18% при 60°C при увеличении содержания блочного стирола от 2 до 7% в наполненном углеродной сажей компаунде (Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1987, 40, No. 1, 39-43). Напротив, введение небольших стирольных блоков может приводить к улучшенной абразивной прочности и прочности при растяжении особенно в содержащих диоксид кремния компаундах, как сообщает I. Hattori с соавторами (143rd Meeting of the Rubber Division of the ACS, Spring 1993, paper 22).

Сущность изобретения

Неожиданно установлено, что высокостирольный с низким содержанием винила каучук из винилароматического соединения (например, стирола) и сопряженного диена (например, бутадиена) получают анионной полимеризацией винилароматического и сопряженного диенового мономеров в присутствии металлорганического инициатора и определенного полярного модификатора. Полярный модификатор (добавка) представляет собой N, N', N'' -замещенный гексагидро-1,3,5-триазин, имеющий следующую формулу (I):



(I),

где каждый из заместителей R^1 , R^3 и R^5 независимо представляет собой алкильную, алкенильную, циклоалкильную, циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^1 , R^3 и R^5 каждый имеют от 1 до 20 атомов углерода;

и где каждый из заместителей R^2 , R^4 и R^6 независимо представляет собой H, алкильную, алкенильную, циклоалкильную,

циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^2 , R^4 и R^6 каждый могут иметь до 20 атомов углерода.

Гексагидро-1,3,5-триазин формулы (I) действует как полярный модификатор, несмотря на то, что является основанием Льюиса, и не оказывает сильного влияния на содержание винила, при этом обеспечивая прекрасную рандомизацию. В зависимости от общего содержания стирола, желаемого содержания стирола в блоках, желаемого содержания винила и температуры полимеризации гексагидро-1,3,5-триазин в соответствии с изобретением, как правило, используют в таком количестве, чтобы мольное отношение полярного модификатора к инициатору находилось в интервале от 0,01 до 50:1.

Сополимер по настоящему изобретению, произведенный посредством анионной полимеризации с использованием гексагидро-1,3,5-триазина формулы (I), представляет собой каучукоподобный сополимер винилароматического мономера и сопряженного диенового мономера и отличается содержанием винилароматического мономера приблизительно от 30 до 80% масс.

В соответствии с первым аспектом изобретение относится к использованию гексагидро-1,3,5-триазина в соответствии с формулой (I), определенной выше, при производстве эластомерного сополимера.

В соответствии со вторым аспектом изобретение относится к способу производства эластомерного сополимера.

В соответствии с третьим аспектом изобретение относится к эластомерному сополимеру, имеющему а) содержание винилароматического мономера приблизительно от 30 до 80% масс. из расчета на общую массу полимера; б) содержание блоков винилароматического мономера с более чем 4 повторяющимися звеньями приблизительно от 0,01 до 32% масс. из расчета на общее содержание винилароматического мономера; и с) содержание винила от больше чем 8 до 45% масс. из расчета на всю фракцию полимеризованного сопряженного диена.

В соответствии с четвертым аспектом изобретение относится к способу получения каучука, включающему вулканизацию эластомерного сополимера в соответствии с третьим аспектом в присутствии одного или нескольких вулканизирующих агентов.

В соответствии с пятым аспектом изобретение относится к каучуку, получаемому в соответствии со способом по четвертому аспекту.

В соответствии с шестым аспектом изобретение относится к каучуковой композиции, содержащей каучуковый компонент, содержащий каучук в соответствии с пятым аспектом.

В соответствии с седьмым аспектом изобретение относится к компоненту шины, содержащему каучуковую композицию в соответствии с шестым аспектом.

И, наконец, в соответствии с восьмым аспектом изобретение относится к шине, содержащей компонент шины в соответствии с седьмым аспектом.

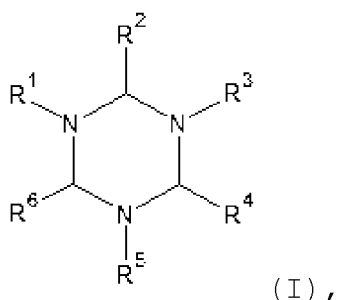
Настоящее изобретение основано на неожиданном открытии, что сополимер, имеющий содержание винилароматического мономера приблизительно от 30 до 80% масс., может быть легко произведен за счет использования гексагидро-1,3,5-триазиновой добавки формулы (I) без потребности в усложненном двухступенчатом способе или без необходимости проведения полимеризации при низкой конверсии (сравни с документом US 6372863 B1).

Сополимер винилароматического мономера (в частности стирола) и сопряженного диенового мономера (в частности 1,3-бутадиена) может быть классифицирован как высокостирольный стирол-бутадиеновый каучук с низким содержанием винила (HS-LV-SBR по причине общего содержания стирола в интервале от 30 до 50% масс.) и как ультравысокостирольный стирол-бутадиеновый каучук с низким содержанием винила (UHS-LV-SBR по причине общего содержания стирола в интервале от 50 до 80% масс.). В случае как HS-LV-SBR, так и UHS-LV-SBR, которые получают в соответствии с изобретением, общее содержание винила находится интервале от больше чем 8 до 45% масс. из расчета на всю фракцию полимеризованного сопряженного диена. Таким образом, можно легко получать HS-LV-SBR и UHS-LV-SBR с контролируемым содержанием стирольных блоков при следующих типичных условиях полимеризации: содержание стирола в массовых процентах от 30 до 80%, молярное отношение гексагидро-1,3,5-триазин/инициатор в интервале от 0,01 до 50:1 и температура полимеризации ниже 100°C.

Подробное описание изобретения

Гексагидро-1,3,5-триазин формулы (I)

В соответствии с первым аспектом изобретение относится к использованию N , N' , N'' -замещенного гексагидро-1,3,5-триазина, имеющего следующую формулу (I):



где каждый из заместителей R^1 , R^3 и R^5 независимо представляет собой алкильную, алкенильную, циклоалкильную, циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^1 , R^3 и R^5 каждый имеют от 1 до 20 атомов углерода;

и где каждый из заместителей R^2 , R^4 и R^6 независимо представляет собой H, алкильную, алкенильную, циклоалкильную, циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^2 , R^4 и R^6 каждый могут иметь до 20 атомов углерода;

при производстве сополимеров одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров и одного или нескольких винилароматических мономеров, где производство проводят анионной полимеризацией и в присутствии одного или нескольких анионных инициаторов и где сополимер имеет содержание винилароматического мономера приблизительно от 30 до 80% масс. из расчета на общую массу сополимера.

Предпочтительно заместители R^1 , R^3 и R^5 являются одинаковыми и выбраны из алкильной, алкенильной, циклоалкильной, циклоалкенильной и арильной групп. Более предпочтительно заместители R^1 , R^3 и R^5 являются одинаковыми и представляют собой алкильные группы, имеющие от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 6 атомов углерода. Наиболее предпочтительно заместители R^1 , R^3 и R^5 каждый представляют собой метил.

Кроме того, заместители R^2 , R^4 и R^6 предпочтительно являются одинаковыми и выбраны из H, алкильной, алкенильной, циклоалкильной, циклоалкенильной и арильной групп. Наиболее предпочтительно R^2 , R^4 и R^6 каждый представляют собой H.

Таким образом, наиболее предпочтительно для соединения формулы (I), чтобы заместители R^1 , R^3 и R^5 каждый представлял собой метил, а заместители R^2 , R^4 и R^6 каждый представлял собой H (гексагидро-N, N', N''-триметилтриазин).

Предпочтительно молярное отношение гексагидро-1,3,5-триазина формулы (I) к анионному инициатору находится в интервале от 0,01

до 50, более предпочтительно в интервале от 0,1 до 30 (если используют больше одного гексагидро-1,3,5-триазина формулы (I), количество гексагидро-1,3,5-триазина для расчета этого отношения представляет собой общее количество гексагидро-1,3,5-триазинов формулы (I), которые присутствуют).

Предпочтительными анионными инициаторами являются литийорганические соединения.

Литийорганические соединения

Что касается литийорганического соединения, то предпочтительны соединения, имеющие углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода. Примерами являются метиллитий, этиллитий, н-пропиллитий, изопропиллитий, н-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-октиллитий, н-дециллитий, фениллитий, 2-нафтиллитий, 2-бутилфениллитий, 4-фенилбутиллитий, циклогексиллитий, цикlopентиллитий и продукт реакции диизопропенилбензола с бутиллитием. Из этих соединений предпочтительны н-бутиллитий и втор-бутиллитий.

Амиды лития

Примерами соединений амида лития являются гексаметиленимид лития, пирролидид лития, пиперидид лития, гептаметиленимид лития, додекаметиленимид лития, диметиламид лития, диэтиламид лития, дибутиламид лития, дипропиламид лития, дигептиламид лития, дигексиламид лития, диоктиламид лития, ди-2-этилгексил-амид лития, дидециламид лития, N-метилпиперадид лития, этилпропиламид лития, этилбутиламид лития, этилбензиламид лития или метилфенэтиламид лития. Из этих соединений предпочтительными с точки зрения способности инициирования полимеризации являются циклические амиды лития, такие как гексаметиленимид лития, пирролидид лития, пиперидид лития, гептаметиленимид лития или додекаметиленимид лития; и особенно предпочтительны гексаметиленимид лития, пирролидид лития или пиперидид лития.

Также, если используют больше одного анионного инициатора, для расчета мольных отношений, упоминаемых в данном документе, используют общее мольное количество.

Получение сополимеров по изобретению возможно за счет использования гексагидро-1,3,5-триазина формулы (I) в качестве единственного полярного модификатора, за счет применения комбинации гексагидро-1,3,5-триазина формулы (I) с другим полярным модификатором (таким как основание Льюиса и/или кислота Льюиса), который также стимулирует образование винильных групп.

Предпочтительно, чтобы вместе с гексагидро-1,3,5-триазином формулы (I) при анионной полимеризации использовались один или несколько дополнительных полярных модификаторов. Предпочтительно дополнительный полярный модификатор выбирают из одного/одной или нескольких оснований Льюиса и кислот Льюиса. Более предпочтительно дополнительный полярный модификатор выбирают из дитетрагидрофурилпропана, тетраметилэтилендиамина, ментолата натрия и тетрагидрофурана.

Способ полимеризации по данному изобретению, таким образом, обычно проводят в присутствии полярных модификаторов, таких как третичные амины, алкоголяты или алкилтетрагидрофурфуриловые простые эфиры.

Некоторые типичные примеры конкретных полярных модификаторов, которые могут быть использованы, включают метилтетрагидрофурфуриловый эфир, этилтетрагидрофурфуриловый эфир, пропилтетрагидрофурфуриловый эфир, бутилтетрагидрофурфуриловый эфир, гексилтетрагидрофурфуриловый эфир, октилтетрагидрофурфуриловый эфир, додецилтетрагидрофурфуриловый эфир, диэтиловый эфир, ди-н-пропиловый эфир, диизопропиловый эфир, ди-н-бутиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, этиленгликоля диметиловый эфир, этиленгликоля диэтиловый эфир, диэтиленгликоля диметиловый эфир, диэтиленгликоля диэтиловый эфир, триэтиленгликоля диметиловый эфир, триметиламин, триэтиламин, N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамина, N-метилморфолин, N-этил-морфолин и N-фенилморфолин.

Соединение калия или натрия может быть добавлено вместе с инициатором полимеризации, если намереваются увеличить реакционную способность инициатора полимеризации, или, когда есть задача расположить в полученном полимере винильное ароматическое соединение в случайном порядке или иметь возможность получать полимер, содержащий винильное ароматическое соединение в виде единственной цепочки. В качестве калия или натрия, добавленных вместе с инициатором полимеризации, могут быть использованы, например, алкоксиды и феноксиды, примерами которых являются изопропоксид, трет-бутоксид, трет-амилоксид, н-гептаоксид, бензилоксид и феноксид; калиевые или натриевые соли органических сульфоновых кислот, такие как додецилбензолсульфоновая кислота, тетрадецилбензолсульфоновая кислота, гексадецилбензолсульфоновая кислота и октадецилбензолсульфоновая кислота.

Предпочтительно мольное отношение дополнительного полярного модификатора к анионному инициатору находится в интервале приблизительно от 0,01 до 50, более предпочтительно в интервале приблизительно от 0,1 до 10. Если используют больше одного дополнительного полярного модификатора, для расчета мольных отношений, упоминаемых в данном изобретении, используют общее мольное количество дополнительных полярных модификаторов.

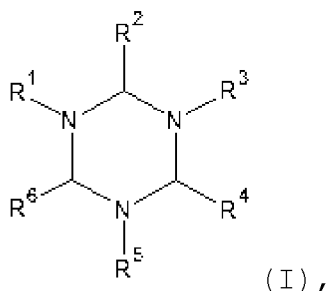
Сопряженный диеновый мономер, используемый в соответствии с изобретением, предпочтительно выбирают из 1,3-бутадиена, изопрена, 1,3-пентадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-пентадиена, 2,3-диметил-1,3-пентадиена, 2-фенил-1,3-бутадиена и 4,5-диэтил-1,3-октадиена. Более предпочтительно сопряженный диеновый мономер выбирают из 1,3-бутадиена и изопрена. В частности, сопряженный диеновый мономер, используемый в соответствии с изобретением, представляет собой 1,3-бутадиен.

Кроме того, винилароматический мономер, используемый в соответствии с изобретением, предпочтительно выбирают из стирола, 1-винилнафталина, 3-метилстирола, 3,5-диэтилстирола, 4-пропилстирола, 2,4,6-триметилстирола, 4-додецилстирола, 3-метил-5-н-гексилстирола, 4-фенилстирола, 2-этил-4-бензилстирола, 3,5-дифенилстирола, 2,3,4,5-тетраэтилстирола, 3-этил-1-винилнафталина, 6-изопропил-1-винилнафталина, 6-циклогексил-1-винилнафталина, 7-додецил-2-винилнафталина и α -метилстирола. Более предпочтительно винилароматический мономер выбирают из стирола, 3-метилстирола и α -метилстирола. В частности, винилароматическим мономером, используемым в соответствии с изобретением, является стирол.

Во втором аспекте изобретение относится к способу получения сополимера сопряженного диенового мономера и винилароматического мономера, включающему следующие стадии:

(1) введение в контакт мономерного компонента, содержащего (i) один или несколько сопряженных диеновых мономеров и (ii) один или несколько винилароматических мономеров, с

a) компонентом инициатора, содержащим одно или несколько производных соли щелочного металла и b) один или несколько N, N', N'' -замещенных гексагидро-1,3,5-триазинов, имеющих следующую формулу (I):



где каждый из заместителей R^1 , R^3 и R^5 независимо представляет собой алкильную, алкенильную, циклоалкильную, циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^1 , R^3 и R^5 каждый имеют от 1 до 20 атомов углерода,

и где каждый из заместителей R^2 , R^4 и R^6 независимо представляет собой H, алкильную, алкенильную, циклоалкильную, циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^2 , R^4 и R^6 каждый могут иметь до 20 атомов углерода,

b) необязательно с одним или несколькими дополнительными полярными добавками, выбираемыми из группы оснований Льюиса и кислот Льюиса,

чтобы инициировать анионную сополимеризацию;

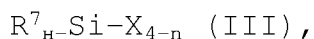
(2) продолжение сополимеризации; и

(3) необязательно связывание;

с получением сополимера.

Другие особенности способа получения сополимера сопряженного диенового мономера и винилароматического мономера приведены в документе US 8927644 B2, описание которого включено в данный документ посредством ссылки.

Предпочтительно связующий агент представляет собой связующий агент на основе галогенида олова или связующий агент на основе галогенида кремния. Более предпочтительно связующий агент на основе галогенида кремния выбирают из тетрахлорида кремния, тетрабромид кремния, тетрафторида кремния, тетраиодида кремния, гексахлордисилана, гексабромдисилана, гексафтордисилана, гексаиоддисилана, октахлортрисилана, октабромтрисилана, октафтортрисилана, октаиодтрисилана, гексахлордисилоксана, 2,2,4,4,6,6-гексахлор-2,4,6-гептана, 1,2,3,4,5,6-гекса-бис[2-(метилдихлорсиллил)этил]бензола и алкил-галогенидов кремния общей формулы (III):



где заместитель R^7 представляет собой одновалентную алифатическую углеводородную группу, имеющую от 1 до 20 атомов

углерода, или одновалентную ароматическую углеводородную группу, имеющую от 6 до 18 атомов углерода; n представляет собой целое число от 0 до 2; и X представляет собой атом хлора, брома, фтора или йода.

Кроме того, фракция звеньев, имеющих звездообразную структуру, находится в интервале между 0% и 75% масс. сополимера по изобретению.

В соответствии с третьим аспектом изобретение относится к сополимеру на основе сопряженного диенового мономера и винилароматического мономера, причем сополимер имеет:

(а) содержание винилароматического мономера приблизительно от 30 до 80% масс. из расчета на общую массу полимера;

(b) содержание блоков винилароматического мономера с более чем 4 повторяющимися звеньями приблизительно от 0,01 до 32% масс. из расчета на общее содержание винилароматического мономера; и

(с) содержание винила от больше чем 8 до 45% масс. из расчета на всю фракцию полимеризованного сопряженного диена.

Сополимер предпочтительно имеет (а) содержание винилароматического мономера приблизительно от 35 до 65% масс. из расчета на общую массу полимера, предпочтительно приблизительно от 40 до 55% масс.

Сополимер предпочтительно имеет (b) содержание блоков винилароматического мономера с более чем 4 повторяющимися звеньями приблизительно от 0,05 до 18% масс., более предпочтительно приблизительно от 0,1 до 12% масс., в частности, приблизительно от 0,1 до 6% масс., например, приблизительно от 0,1 до 3% масс. или приблизительно от 0,1 до 2,5% масс. каждое из расчета на общее содержание винилароматического мономера.

Более того, сополимер по изобретению предпочтительно имеет (с) содержание винила приблизительно от 10 до 35% масс., предпочтительно приблизительно от 14 до 30% масс., в частности, приблизительно от 18 до 27% масс. каждое из расчета на всю фракцию полимеризованного сопряженного диена.

Кроме того, сополимер по изобретению предпочтительно имеет отношение M_w/M_n несвязанного продукта в интервале приблизительно от 1,01 до 3,0, предпочтительно в интервале приблизительно от 1,01 до 1,2.

В соответствии с четвертым аспектом изобретение относится к способу получения каучука, включающему вулканизацию

эластомерного сополимера в соответствии с третьим аспектом в присутствии одного или нескольких вулканизирующих агентов. В этом способе могут присутствовать вспомогательные агенты для сшивания эластомерного сополимера (сшивающие агенты), или могут присутствовать вспомогательные агенты для связывания каучука с наполнителем, или вспомогательные агенты для более хорошего распределения наполнителя, или вспомогательные агенты для улучшения химических и/или физических свойств каучуков, произведенных из эластомерного сополимера. Конкретными используемыми сшивающими агентами являются сера и соединения-доноры серы.

Более того, а также в соответствии с пятым аспектом изобретение относится к каучуку, получаемому в соответствии со способом по четвертому аспекту.

Кроме того, а также в соответствии с шестым аспектом изобретение относится к каучуковой композиции, содержащей х) каучуковый компонент, содержащий каучук в соответствии с пятым аспектом.

Каучуковая композиция предпочтительно также содержит у) один или несколько наполнителей, более предпочтительно наполнитель выбирают из группы, включающей диоксид кремния и углеродную сажу, наиболее предпочтительно компонент наполнителя у) содержит как диоксид кремния, так и углеродную сажу. Каучуковые композиции могут быть использованы при производстве высоко армированных каучуковых формованных изделий, в основном при производстве шин. Заявляемые каучуковые композиции могут к тому же содержать другие вспомогательные агенты, такие как известные ускорители реакции, термостабилизаторы, светостабилизаторы, антиозонанты, антиоксиданты, технологические добавки, пластификаторы, повышающие липкость агенты, вспенивающие вещества, красители, пигменты, воски, неактивные наполнители, органические кислоты, замедлители, оксиды металлов и активаторы.

Наполнители, которые могут быть использованы для каучуковых композиций, включают все известные наполнители, используемые в каучуковой промышленности. Они включают не только активные наполнители, но также неактивные наполнители. Примерами являются тонкодисперсные частицы диоксида кремния, произведенные, например, посредством осаждения из растворов силикатов, или гидролизом в пламени галогенидов кремния с удельными площадями

поверхности от 10 до 1000 м²/г (площадь поверхности по БЭТ и по СТАВ), предпочтительно от 30 до 400 м²/г, и с размерами первичных частиц от 10 до 1000 нм. Диоксиды кремния, если это уместно, также принимают форму смешанных оксидов с оксидами других металлов, такими как оксиды Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Ti или Zr; синтетических силикатов, таких как силикат алюминия или силикат щелочноземельного металла, например, силикат магния или силикат кальция, с площадями поверхности по БЭТ от 20 до 400 м²/г и с диаметрами первичных частиц от 10 до 1000 нм; природных силикатов, таких как каолин и любые встречающиеся в природе формы диоксида кремния; оксидов металлов, таких как оксид кальция, оксид цинка, оксид магния или оксид алюминия; карбонатов металлов, таких как карбонат магния, карбонат кальция или карбонат цинка; гидроксидов металлов, например, гидроксид алюминия или гидроксид магния; углеродных саж, полученных способом сжигания для получения черного пигмента, способом получения газовой канальной сажи, способом получения печной сажи, способом получения ламповой сажи, способом получения термической сажи, способом получения ацетиленовой сажи или дуговым способом, причем их поверхности по БЭТ составляют от 10 до 250 м²/г, например, токопроводящая печная сажа (CF), печная сажа с очень высокой проводимостью тока (SCF), сверхабразивная печная сажа (SAF), сверхабразивная печная сажа промежуточного типа (ISAF), низкоструктурная сверхабразивная печная сажа промежуточного типа (ISAF-LS), высокомодульная сверхабразивная печная сажа промежуточного типа (ISAF-HM), низкомодульная сверхабразивная печная сажа промежуточного типа (ISAF-LM), высокоструктурная сверхабразивная печная сажа промежуточного типа (ISAF-HS), высокоабразивная печная сажа (HAF), низкоструктурная высокоабразивная печная сажа (HAP-LS), высокоструктурная высокоабразивная печная сажа (HAP-HS), высокодисперсная высокоструктурная печная сажа (FF-HS), полуусиливающая печная сажа (SRF), сверхтокопроводящая печная сажа (XCF), быстро экструдруемая печная сажа (FEE), низкоструктурная быстро экструдруемая печная сажа (FEE-LS), высокоструктурная быстро экструдруемая печная сажа (FEE-HS), печная сажа общего назначения (GPF), высокоструктурная печная сажа общего назначения (GPF-HS), универсальная печная сажа (APP), низкоструктурная полуусиливающая печная сажа (SRF-LS), низкомодульная полуусиливающая печная сажа (SRF-LM),

высокоструктурная полуусиливающая печная сажа (SRF-HS), высокомодульная полуусиливающая печная сажа (SRF-HM) и среднетемпературные (MT) углеродные сажи, или следующие типы в соответствии с классификацией по стандарту ASTM: углеродные сажи N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 и N990.

Упомянутые наполнители могут быть использованы по отдельности или в смеси. В особенно предпочтительном варианте осуществления каучуки содержат в качестве составляющих наполнителя смесь, состоящую из наполнителей бледного цвета, таких как тонкодисперсные диоксиды кремния, и углеродных саж, где соотношение компонентов смеси (по массе) наполнителей бледного цвета к углеродным сажам составляет от 0,05:1 до 25:1, предпочтительно от 0,1:1 до 22:1. Количество наполнителей, как правило, находится в интервале от 10 до 500 масс.ч. наполнителя из расчета на 100 масс.ч. каучукового компонента x). Предпочтительно использовать от 10 до 200 масс.ч.

Предпочтительно каучуковая композиция в соответствии с шестым аспектом имеет количество компонента наполнителя y) в интервале от 10 до 150 масс.ч. относительно 100 масс.ч. каучукового компонента x) (масс.ч./100 масс.ч.), более предпочтительно количество компонента y) составляет от 20 до 140 масс.ч./100 масс.ч., наиболее предпочтительно количество компонента y) составляет от 30 до 130 масс.ч./100 масс.ч. каучука.

Также предпочтительно, чтобы каучуковая композиция в соответствии с шестым аспектом имела каучуковый компонент x), который содержит один или несколько дополнительных каучукоподобных полимеров, более предпочтительно дополнительный каучуковый компонент выбирают из группы, включающей натуральный каучук, синтетический изопреновый каучук, бутадиеновый каучук, каучук на основе этилен- α -олефинового сополимера, каучук на основе этилен- α -олефин-диенового сополимера, каучук на основе акрилонитрил-бутадиенового сополимера, хлоропреновый каучук и галогенированный бутилкаучук.

Дополнительный каучукоподобный полимер может представлять собой натуральный каучук или некоторый синтетический каучук, отличный от каучука в соответствии с пятым аспектом. Количество дополнительного каучукоподобного полимера обычно находится в

интервале от 0,5 до 90% масс., предпочтительно от 10 до 70% масс. из расчета на все количество каучука в каучуковой смеси. Количество дополнительного каучукоподобного полимера зависит от соответствующего предполагаемого применения каучуковой композиции.

Примеры дополнительного каучукоподобного полимера представляют собой натуральные каучуки, а также синтетические каучуки. Синтетические каучуки, известные из литературы, представлены в качестве примера. Они включают: BR – полибутадиен, ABR – бутадиен- C_{1-4} -алкилакрилатные сополимеры, CR – полихлоропрен, IR – полиизопрен, SBR – стирол-бутадиеновые сополимеры, имеющие содержание стирола от 1 до 60% масс., предпочтительно от 10 до 50% масс., IIR – изобутилен-изопреновые сополимеры, NBR – бутадиен-акрилонитрильные сополимеры, имеющие содержание акрилонитрила от 3 до 60% масс., предпочтительно от 15 до 40% масс., HNBR – частично галогенированный или полностью галогенированный NBR каучук, EPDM – этилен-пропилен-диеновые терполимеры, а также смеси таких дополнительных каучукоподобных полимеров. Материалами, представляющими интерес для производства автомобильных шин, более конкретно являются натуральный каучук, эмульсионный SBR, а также SBR из раствора, с температурой стеклования выше -100°C , полибутадиеновый каучук с высоким содержанием цис-связей ($>90\%$), произведенный с использованием катализаторов на основе Ni, Co, Ti или Nd, а также полибутадиеновые каучуки с содержанием винила до 85%, а также их смеси.

В соответствии с седьмым аспектом изобретения компонент шины содержит каучуковую композицию в соответствии с шестым аспектом. Предпочтительно компонентом шины является шинный протектор.

И, наконец, и в соответствии с восьмым аспектом шина содержит компонент шины по седьмому аспекту.

Таким образом, настоящее изобретение относится к диеновым каучукам, имеющим высокое содержание стирола, и к их применению для производства каучуковых вулканизатов, которые служат в частности для производства высоко армированных каучуковых литых изделий, особенно предпочтительно для производства шин, где шины имеют особенно высокое сопротивление проскальзыванию на мокрой дороге, низкое сопротивление качению, когда они функционализированы, и весьма хорошую пригодность к обработке.

Очень высокое содержание стирола в каучуках по изобретению придает каучуковым композициям очень хорошие свойства на растяжение, а также высокое сопротивление раздиру. Кроме того, низкое содержание стирольных блоков препятствует созданию доменов стирола в каучуковой матрице.

Преимущества настоящего изобретения особенно очевидны из приведенных ниже примеров.

Примеры

Описание сополимеров

Содержание винила (%)

Определяют с помощью ^1H -ЯМР (600 МГц) на основе стандарта BS ISO 21561:2005.

Содержание связанного стирола (%)

Определяют с помощью ^1H -ЯМР (600 МГц) на основе стандарта BS ISO 21561:2005.

Содержание блочного стирола (%)

Определяют с помощью ^1H -ЯМР (600) МГц.

Содержание стирола в блоке, состоящем из более чем 6 последовательных стирольных звеньев, определяют в соответствии с методом, описанным Y. Tanaka с соавторами в публикации «Rubber Chemistry and Technology», 1981, 54, No. 4, 685-691, с использованием относительной интенсивности сигнала орто-Ph-протона, резонирующего выше чем 6,7 миллионных долей (м.д.).

Содержание стирола в блоке, состоящем из 4 и более последовательных стирольных звеньев, определяют в соответствии с методом, описанным в патенте Германии № DE69712962, с использованием относительной интенсивности сигналов орто-Ph-протона, резонирующего в интервале между 6,94 и 6 м.д.

Содержание стирола в блоке, состоящем из 4-6 последовательных звеньев, рассчитывают из разности между двумя описанными выше содержаниями стирола в блоках.

Определение молекулярной массы

Гельпроникающую хроматографию проводят с помощью множеством колонок PSS Polymer Standards Service (с предколоной) с использованием ТГФ в качестве элюента и для приготовления образца. Измерения многоуглового рассеяния лазерного света проводят с использованием детектора рассеяния света Wyatt Technologies Dawn Heleos II, диодно-матричного детектора DAD (PDA) Agilent 1260 Infinity UV-VIS и детектора показателя преломления Agilent 1260 Infinity.

Температура стеклования (°C)

Определяют в соответствии с методикой PN-EN ISO 11357-1:2009.

Вязкость по Муни (ML 1+4, 100°C)

Определяют на основании стандарта ASTM D 1646-07 с использованием L ротора при следующих условиях: предварительное нагревание 1 мин, продолжительность работы ротора 4 мин и температура 100°C.

Примеры

Все опыты проводят по одной и той же методике получения, где используют разные условия реакции.

Полимеризация**Стадия инертизации**

Добавляют циклогексан (10 кг) в продутый азотом реактор объемом двадцать два литра и обрабатывают 2 г 1,6 М раствора н-бутиллития в циклогексане. Раствор нагревают при кипячении с обратным холодильником (80–82°C) и интенсивно перемешивают 10 мин для проведения очистки и инертизации реактора. После этого растворитель удаляют через спускной кран и снова продувают азотом.

Общая методика полимеризации

В инертизированный реактор загружают циклогексан, затем следует добавление стирольного и бутадиенового мономеров, где массовое отношение стирола к бутадиену (СТ/БД) зависит от желаемого содержания стирола (30–80% масс.). Затем в реактор вводят 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин (ТМТ), чтобы обеспечить желаемое содержание стирольных блоков (блочность), где мольное отношение ТМТ к инициатору находится в интервале от 0,01 до 50:1 в зависимости от общего содержания стирола. Количества растворителя, мономеров и добавок зависят от масштаба реакции и приведены в таблицах 1 и 2.

Растворитель внутри реактора нагревают и непрерывно перемешивают в течение всего процесса. Температуру реакционной смеси поддерживают между 60 и 90°C, где точная температура определяет содержание винильных звеньев и частично влияет на блочность стирольных звеньев. Затем добавляют н-бутиллитий (BuLi), чтобы инициировать процесс полимеризации, где точное количество н-BuLi определяет молекулярную массу полимера. Реакцию проводят в виде изотермического процесса в течение до 120 мин. Реакционный раствор гасят с использованием продутного

азотом изопропилового спирта в двойном мольном количестве по сравнению с *n*-бутиллитием и быстро стабилизируют путем добавления 2-метил-4,6-бис(октилсульфанилметил) фенола (1,0 масс.ч./100 масс.ч. полимера).

Раствор полимера переносят в отпарную колонну. Реактор промывают порциями свежего циклогексана и его содержимое также переносят в отпарную колонну. К полимерному раствору добавляют дистиллированную воду в количестве, равном двойной общей массе полимерного раствора, и затем содержимое отпарной колонны обрабатывают паром. Отпарку паром проводят до тех пор, пока все количество гексана не будет удалено, получают каучуковую крошку. Затем каучуковую крошку извлекают из отпарной колонны, охлаждают до комнатной температуры, перетирают и сушат в потоке горячего воздуха.

Подробные данные по условиям реакции, используемым прописям и характеристикам полученных полимеров включены в таблицу 1 и таблицу 2. Примеры 1-8 в таблице 1 показывают влияние растущего содержания TMT/*n*-BuLi, выраженного в виде мольных отношений, на образование винильных групп и блочность стирола в HS-LV-SBR, содержащем приблизительно 40% стирола. Примеры 9-15 в таблице 1 показывают влияние постоянного мольного отношения TMT/*n*-BuLi (приблизительно 5/1) на блочность стирола в UHS-LV-SBR, содержащем от 45 до 80% стирола.

Примеры 16-21 в таблице 2 показывают влияние использования смеси TMT и ТМЭДА на образование винильных групп и блочность стирола в HS-LV-SBR, содержащем приблизительно 40% стирола.

Таблица 1. Применение ТМТ в качестве полярного модификатора при синтезе каучука HS-LV-SBR и UHS-LV-SBR.

	Условия реакции					Данные ГПХ			Данные ^1H ЯМР			Данные ДСК
При мер	T [°C]	Циклогексан [г]	Стирол [г]	1,3-Бутадиен [г]	Мольное отношение ТМТ/BuLi	Mn [кг/моль]	Mw [кг/моль]	Mw/Mn	Винил	Стирол	Стирольный блок	T _{ст} [°C]
1	60	800	56	84	5,11	238,6	241,7	1,01	26,3%	40,4%	0,1%	-31
2	60	800	56	84	1,38	276,6	284,0	1,03	18,6%	40,1%	1,7%	-39
3	60	800	56	84	0,91	229,9	236,3	1,03	17,1%	40,1%	4,2%	-45
4	60	800	56	84	0,72	246,4	252,8	1,03	15,4%	40,2%	7,3%	-50
5	60	800	56	84	0,75	325,7	333,6	1,02	14,4%	40,1%	10,0%	-54
6	60	800	56	84	0,66	197,8	201,6	1,02	13,1%	40,2%	14,0%	-64
7	60	800	56	84	0,27	160,0	162,2	1,01	11,0%	40,2%	19,5%	-70
8	60	800	56	84	0,13	226,2	231,6	1,02	10,0%	40,3%	27,4%	-77
9	70	800	63	77	5,5	408,2	448,6	1,10	25,4%	45,3%	0,4%	-24
10	70	800	68	72	5,9	482,1	572,5	1,19	22,1%	48,3%	0,5%	-19
11	70	800	71	69	5,1	263,1	266,4	1,01	26,5%	50,5%	0,6%	-14
12	70	800	76	64	5,2	270,1	278,2	1,03	21,7%	54,1%	2,5%	-11
13	70	800	83	57	5,5	241,4	265,5	1,10	21,8%	59,0%	5,7%	-5
14	70	800	91	49	5,4	249,3	269,2	1,08	20,7	64,7%	15,5%	4

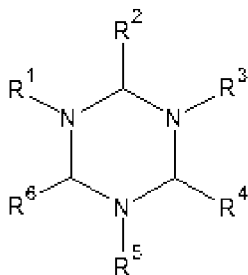
15	70	800	108	32	5,3	233,7	247,7	1,06	[‰] 27,4 _‰	77,4‰	31,1‰	14
----	----	-----	-----	----	-----	-------	-------	------	--------------------------------------	-------	-------	----

Таблица 2. Использование ТМТ с добавлением ТМЭДА в качестве полярных модификаторов при синтезе каучука HS-LV-SBR и UHS-LV-SBR.

	Условия реакции						Данные ГПХ			Данные ^1H ЯМР			Данные ДСК
Пример	Т [°C]	Циклогексан [г]	Стирол [г]	1,3-Бутадиен [г]	Мольное отношение ТМТ/BuLi	Мольное отношение ТМЭДА/BuLi	Mn [кг/моль]	Mw [кг/моль]	Mw/Mn	Винил	Стирол	Стирольный блок	T _{ст} [°C]
16	70	800	55	85	8,0	0,9	300,7	325,7	1,08	26,0%	39,5%	0,8%	– 34,05
17	70	800	55	85	8,0	2,0	297,8	350,5	1,18	29,3%	39,5%	1,0%	– 32,53
18	70	800	55	85	8,0	3,5	293,5	312,2	1,06	32,2%	39,4%	0,9%	– 30,41
19	70	800	55	85	8,0	4,2	293,7	315,5	1,07	36,2%	39,1%	1,0%	– 26,85
20	70	800	54	86	8,0	6,0	256,0	309,4	1,21	40,1%	38,6%	1,1%	– 24,28
21	70	800	53	87	8,0	8,8	292,1	324,6	1,11	42,9%	38,1%	1,1%	– 23,95

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение N,N',N'' -замещенного гексагидро-1,3,5-триазина, имеющего следующую формулу (I):



(I),

где каждый из заместителей R^1 , R^3 и R^5 независимо представляет собой алкильную, алкенильную, циклоалкильную, циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^1 , R^3 и R^5 каждый имеют от 1 до 20 атомов углерода,

и где каждый из заместителей R^2 , R^4 и R^6 независимо представляет собой H, алкильную, алкенильную, циклоалкильную, циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^2 , R^4 и R^6 каждый могут иметь до 20 атомов углерода,

при производстве сополимеров одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров и одного или нескольких винилароматических мономеров, где производство осуществляют анионной полимеризацией и в присутствии одного или нескольких анионных инициаторов, и где сополимер имеет содержание винилароматического мономера приблизительно от 30 до 80% масс. из расчета на общую массу сополимера.

2. Применение по п. 1, в котором мольное отношение гексагидро-1,3,5-триазина формулы (I) к анионному инициатору находится в интервале от 0,01 до 50, более предпочтительно в интервале от 0,1 до 30.

3. Применение по п. 1 или 2, в котором один или несколько дополнительных полярных модификаторов используют при анионной полимеризации, предпочтительно где дополнительный полярный модификатор выбирают из одного/одной или нескольких оснований Льюиса и кислот Льюиса.

4. Применение по п. 3, в котором мольное отношение дополнительного полярного модификатора к анионному инициатору находится в интервале приблизительно от 0,01 до 50, предпочтительно в интервале приблизительно от 0,1 до 10.

5. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором сопряженный диеновый мономер выбирают 1,3-бутадиена, изопрена,

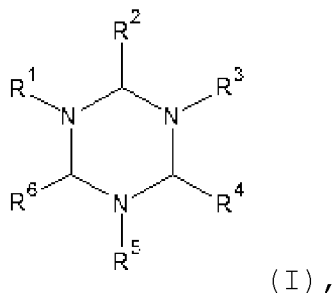
1,3-пентадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-пентадиена, 2,3-диметил-1,3-пентадиена, 2-фенил-1,3-бутадиена и 4,5-диэтил-1,3-октадиена, где предпочтительно сопряженный диеновый мономер выбирают из 1,3-бутадиена и изопрена, особенно где сопряженный диеновый мономер представляет собой 1,3-бутадиен.

6. Применение по любому из предыдущих пунктов, в котором винилароматический мономер выбирают из стирола, 1-винилнафталина, 3-метилстирола, 3,5-диэтилстирола, 4-пропилстирола, 2,4,6-триметилстирола, 4-додецилстирола, 3-метил-5-н-гексилстирола, 4-фенилстирола, 2-этил-4-бензилстирола, 3,5-дифенилстирола, 2,3,4,5-тетраэтилстирола, 3-этил-1-нафталина, 6-изопропил-1-винилнафталина, 6-циклогексил-1-винилнафталина, 7-додецил-2-винилнафталина и α -метилстирола, где предпочтительно винилароматический мономер выбирают из стирола, 3-метилстирола и α -метилстирола, особенно где винилароматический мономер представляет собой стирол.

7. Способ получения сополимера сопряженного диенового мономера и винилароматического мономера, и этот способ включает следующие стадии:

(1) введение в контакт мономерного компонента, содержащего (i) один или несколько сопряженных диеновых мономеров и (ii) один или несколько винилароматических мономеров, с

а) компонентом инициатора, содержащим одно или несколько производных соли металла и б) один или несколько N,N',N'' -замещенных гексагидро-1,3,5-триазинов, имеющих следующую формулу (I):



где каждый из заместителей R^1 , R^3 и R^5 независимо представляет собой алкильную, алкенильную, циклоалкильную, циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^1 , R^3 и R^5 каждый имеют от 1 до 20 атомов углерода,

и где каждый из заместителей R^2 , R^4 и R^6 независимо представляет собой H, алкильную, алкенильную, циклоалкильную,

циклоалкенильную или арильную группу, или их комбинацию, и заместители R^2 , R^4 и R^6 каждый могут иметь до 20 атомов углерода,

b) необязательно с одной или несколькими дополнительными полярными добавками, выбираемыми из группы оснований Льюиса и кислот Льюиса,

чтобы инициировать анионную сополимеризацию;

(2) продолжение сополимеризации; и

(3) необязательно связывание;

с получением сополимера.

8. Сополимер на основе сопряженного диенового мономера и винилароматического мономера, причем сополимер имеет:

(a) содержание винилароматического мономера приблизительно от 30 до 80% масс. из расчета на общую массу полимера;

(b) содержание блоков винилароматического мономера с более чем 4 повторяющимися звеньями приблизительно от 0,01 до 32% масс. из расчета на общее содержание винилароматического мономера; и

(c) содержание винила от больше чем 8 до 45% масс. из расчета на всю фракцию полимеризованного сопряженного диена.

9. Сополимер по п. 8, в котором (a) содержание винилароматического мономера составляет приблизительно от 35 до 65% масс. из расчета на общую массу полимера, предпочтительно приблизительно от 40 до 55% масс.

10. Сополимер по любому из пп. 8 и 9, в котором (b) содержание блоков винилароматического мономера с более чем 4 повторяющимися звеньями составляет приблизительно от 0,05 до 18% масс., предпочтительно приблизительно от 0,1 до 12% масс., в особенности приблизительно от 0,1 до 6% масс., например, приблизительно от 0,1 до 3% масс. или приблизительно от 0,1 до 2,5% масс., каждое из расчета на общее содержание винилароматического мономера.

11. Сополимер по любому из пп. 8-10, в котором (c) содержание винила составляет приблизительно от 10 до 35% масс., предпочтительно приблизительно от 14 до 30% масс., в особенности приблизительно от 18 до 27% масс., каждое из расчета на всю фракцию полимеризованного сопряженного диена.

12. Сополимер по любому из пп. 8-11, в котором M_w/M_n несвязанного продукта находится в интервале приблизительно от 1,01 до 3,0, предпочтительно в интервале приблизительно от 1,01 до 1,2.

13. Способ получения каучука, включающий вулканизацию эластомерного сополимера по любому из пп. 8-12 в присутствии одного или нескольких вулканизирующих агентов.

14. Каучук, получаемый способом по п. 13.

15. Каучуковая композиция, содержащая х) каучуковый компонент, содержащий каучук по п. 14.

16. Каучуковая композиция по п. 15, дополнительно содержащая у) один или несколько наполнителей, предпочтительно где наполнитель выбирают из группы, включающей диоксид кремния и углеродную сажу, предпочтительно где компонент наполнителя у) содержит как диоксид кремния, так и углеродную сажу.

17. Каучуковая композиция по п. 16, в котором количество компонента наполнителя у) составляет от 10 до 150 масс.ч. относительно 100 масс.ч. каучукового компонента х) (масс.ч./100 масс.ч.), предпочтительно где количество компонента у) составляет от 20 до 140 масс.ч./100 масс.ч., более предпочтительно где количество компонента у) составляет от 30 до 130 масс.ч./100 масс.ч.

18. Каучуковая композиция по любому из пп. 15-17, в котором каучуковый компонент х) также содержит один или несколько дополнительных каучукоподобных полимеров, предпочтительно где дополнительный каучукоподобный полимер выбирают из группы, включающей натуральный каучук, синтетический изопреновый каучук, бутадиеновый каучук, каучук на основе этилен- α -олефинового сополимера, каучук на основе этилен- α -олефин-диенового сополимера, каучук на основе акрилонитрил-бутадиенового сополимера, хлорпреновый каучук и галогенированный бутилкаучук.

19. Компонент шины, содержащий каучуковую композицию по любому из пп. 15-18, предпочтительно где компонентом шины является шинный протектор.

20. Шина, содержащая компонент шины по п. 19.