

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 036907

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.01.13

(21) Номер заявки
201891740

(22) Дата подачи заявки
2017.10.04

(51) Int. Cl. C08F 12/26 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

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

(31) 16461559.3

(32) 2016.10.06

(33) EP

(43) 2019.01.31

(86) PCT/EP2017/075251

(87) WO 2018/065486 2018.04.12

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИНТОС ДВОРЫ 7
СПОЛКА З ОГРАНИЧОНОМ
ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЬЦЕН
СПОЛКА ЯВНА; ФУНДАЦЬЯ
УНИВЕРСИТЕТУ ИМ. АДАМА
МИЦКЕВИЧА В ПОЗНАНЮ (PL)

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

(72) Изобретатель:
Ковнацкий Иренеуш, Яновский
Баргломей, Рогоза Ярослав,
Мацевский Иероним, Шиманская
Анна (PL)

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

(57) Изобретение относится к [бис-(тригидрокарбилсилил)аминосилил]-функционализованному стиролу и способу его получения. Изобретение, кроме того, относится к использованию стирольного производного при получении его сополимера. Производное стирола предпочтительно используют в качестве сомономера при производстве эластомерных сополимеров. В альтернативном или дополнительном варианте его используют при получении инициатора полимеризации.

036907 B1

036907 B1

Изобретение относится к [бис-(тригидрокарбилсилил)аминосилил]-функционализованному стиролу и способу его получения. Производное стирола в особенности хорошо может быть использовано при производстве стирол-бутадиеновых каучуков, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Данные каучуки используются при получении компаундированных 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 используемыми 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 используемому наполнителю.

В публикации US 4894409 излагается информация относительно каучуковой композиции, содержащей не менее чем 20 мас.% полимера на основе диена, содержащего аминогруппу, в каучуковом компоненте и от 10 до 100 мас. ч. диоксида кремния в качестве наполнителя по отношению к 100 мас. ч. каучукового компонента.

Как это раскрывается в публикации US 4935471 В, введение в полимерную структуру азотсодержащих функциональных групп в результате приводит к значительному улучшению сродства функционализированных полимеров к техническому углероду. Явное увеличение совместимости модифицированного полибутадиена с наполнителем наблюдали даже после введения в полимерные цепи одной концевой функциональной группы, содержащей третичный атом азота (например, -CN или -NMe₂). В дополнение к увеличению сродства модифицированного полимера к наполнителю наблюдали явное улучшение диспергирования наполнителя в каучуковом составе. 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 использование при производстве N-функционализированных полибутадиенов. В публикациях US 6515087 В, EP 0590491 А1 и WO 2011/07 6377 А раскрывается подобный подход, при котором в целях получения активных инициаторов для анионной полимеризации используются ациклические и циклические амины. На одной дополнительной стадии амины используются для получения ди-N-функционализированных стирол-бутадиеновых полимеров.

Информация относительно винильных соединений, содержащих атомы кремния и/или азота, дополнительно излагается в публикациях US 2004/0044202 А1, EP 2749575 А1, US 2012/0041134 А1, EP 2277940 А1 и US 2004/0063884 А1.

В публикациях US 4196154 В, US 4861742 В и US 3109871 В также раскрывается синтезирование ди-N-функционализированных стирол-бутадиеновых полимеров. Однако в качестве реагентов для получения вышеупомянутых полимеров используются аминофункциональные арилметилкетоны. Последние также играют роль функционализирующего агента и агента, обрывающего цепь полимеризации. Вышеупомянутые способы N-модифицирования дают возможность получения только полидиенов, содержащих не более чем две аминофункциональные группы при расчете на одну полимерную цепь.

Еще один подход к получению N-функционализированных полимеров, характеризующихся различными уровнями содержания N-функциональной группы, заключается во введении в полимерную цепь подходящих для использования стирольных мономеров. Контролируемое введение в реакцию 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 А1 раскрывается получение N-функционализированных стирольных мономеров в результате проведения реакции между разнообразным диапазоном ациклических и циклических амидов лития (LiNR¹R², например, LiNEt₂, LiNMePh, LiN(SiMe₃)₂, LiNC₄H₈ и LiNC₅H₁₀) 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.

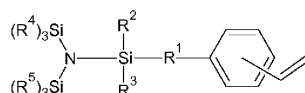
Информация относительно сопряженного диенового полимера, полученного в результате проведения полимеризации мономерного компонента, включающего сопряженный диеновый компонент, и кремнийсодержащего винильного соединения, излагается в публикации EP 2772515 А1. Кремнийсодержащее винильное соединение может быть силилзамещенным стиролом. Однако соединения, соответствующие публикации EP 2772515 А1, демонстрируют гидролитическую нестабильность в обычных условиях переработки, сопоставьте с N,N-бис (SiMe₃)₂анилиновыми производными, раскрытыми в публикации Org. Lett. 2001, 3, 2729.

Предшествующий уровень техники касается только получения N-функционализированных полидиенов, характеризующихся различными уровнями содержания N-функциональности, которая может взаи-

модействовать с широко использующимися 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 предшествующим уровнем техники, и получении функционализированных производных стирола, использование которых при синтезировании полидиенов приводит к получению модифицированных по концам цепи и/или "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. Функционализированные производные стирола также должны демонстрировать более высокую гидролитическую стабильность в сопоставлении с соответствующими соединениями из публикации EP 2772515 A1.

Как это теперь к удивлению было установлено, достижения данной цели добиваются при использовании [бис-(тригидрокарбилсилил)аминосиллил]-функционализированных производных стирола, описываемых формулой (I)



(I)

где R^1 выбирают из группы, состоящей из:

- а) одинарной связи;
- б) $-(CH_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12;
- в) $-(CH_2CH_2Y)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а Y независимо может представлять собой атом кислорода или серы;
- г) $-CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а Y независимо может представлять собой атом кислорода или серы;
- е) $-(CH_2CH_2NR)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а R независимо может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода;
- ф) $-CH_2-(CH_2CH_2NR)_n-CH_2-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а R независимо может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода;

R^2 , R^3 могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода; и

R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода.

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

Как это к удивлению было установлено, получение каучуковых составов на основе стирол-бутадиеновых каучуков, модифицированных при использовании небольшого количества производного стирола, описываемого формулой (I), приводит к получению сополимеров, которые образуют каучуковые композиции, характеризующиеся на 32% улучшенным сцеплением покрышки с мокрым дорожным покрытием и на 27% улучшенным сопротивлением качению в сопоставлении с тем, что имеет место для соответствующих композиций, полученных на основе нефункционализированных производных стирола. Таким образом, в качестве сомономеров при производстве эластомерных сополимеров предпочтительно используют производные стирола, соответствующие настоящему изобретению. В альтернативном или дополнительном вариантах их предпочтительно используют при получении инициаторов полимеризации.

Кроме того, как это было установлено, бис-(триметилсилил)амин- или бис-(триметилсилил)аминалкиламещенным производным стирола, 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 Org. Lett. 2001, 3, 2729). Таким образом, гидролиз молекулярных или макромолекулярных соединений, содержащих, например, $(Me_3Si)_2N-R$ -

фрагмент, приводит к образованию $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ с одновременным восстановлением свободных $\text{H}_2\text{N-R}$ 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 производным стирола, содержащим бис-(триалкилсилил)аминовый фрагмент $((\text{R}_3\text{Si})_2\text{N-R-})$, смотрите, например, публикацию EP 2772515 A1, соединения, соответствующие настоящему изобретению, содержат атом азота, который окружат три силильные группы, $\{(\text{R}^5)_3\text{Si}\} \{(\text{R}^4)_3\text{Si}\} \text{NSiR}^3\text{R}^2-(\text{R}^1)-$. Как это ни удивительно, но производные стирола настоящего изобретения демонстрируют более высокую гидролитическую стабильность (сопоставьте с публикацией *Organometallic Chemistry* 2002, 655, 155, где излагается информация относительно производных $(\text{RMe}_2\text{Si})_2\text{NSiMe}_3$, которые выделяли в результате экстрагирования органического слоя при использовании водного раствора NH_4Cl).

Помимо этого, в случае включения в эластомерный полимер производного стирола, соответствующего изобретению, в качестве инициатора и/или в качестве сополимера включение дополнительного функционализованного сомономера может быть уменьшено или даже может быть полностью устранено.

Кроме того и в противоположность простым $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N-R-}]$ -функционализированным полимерам, любой неполный гидролиз групп, относящихся к $\{(\text{R}^5)_3\text{Si}\} \{(\text{R}^4)_3\text{Si}\} \text{NSiR}^3\text{R}^2-(\text{R}^1)-$ типу, в сополимере, функционализованном при использовании производного стирола настоящего изобретения, в выгодном случае будет приводить при повышенной температуре к образованию реакционноспособных силанольных групп $(\text{HOSiR}^3\text{R}^2-(\text{R}^1)-)$. Данные группы в результате прохождения реакции перекрестной конденсации между гидроксильными группами на поверхности диоксида кремния $[(\text{SiO}_2)_3\text{Si}]-\text{OH}$ и $\text{HOSiR}^3\text{R}^2-(\text{R}^1)-$ функционализированным полимером способны формировать стабильную ковалентную связь с наполнителем в виде диоксида кремния благодаря последовательности $[(\text{SiO}_2)_3\text{Si}]-\text{O}-\text{SiR}^3\text{R}^2-(\text{R}^1)-$ связей, сравните с публикацией *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 16266 в отношении молекулярных производных трисилиламина, относящихся к типу $(\text{RMe}_2\text{Si})_2\text{NSiMe}_2\text{R}'$ и использующихся при модифицировании поверхности продукта MCM-41. Помимо этого, остающиеся фрагменты $\{(\text{R}^5)_3\text{Si}\} \{(\text{R}^4)_3\text{Si}\} \text{NSiR}^3\text{R}^2-(\text{R}^1)-$ способны взаимодействовать с углеродным наполнителем (например, техническим углеродом) благодаря нековалентному взаимодействию.

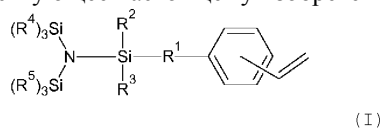
В одном первом аспекте изобретение относится к производному стирола, описываемому формулой (I).

В одном втором аспекте изобретение относится к способу получения производного стирола, описываемого формулой (I).

В одном третьем аспекте изобретение относится к применению производного стирола, описываемого формулой (I), при получении его сополимера. Использование в соответствии с третьим аспектом предпочтительно имеет место i) в качестве сомономера или ii) в виде производного соли щелочного металла в качестве инициатора для сополимеризации или (наиболее предпочтительно) iii) как в качестве сомономера, так и в виде производного соли щелочного металла в качестве инициатора для сополимеризации.

Производное стирола, описываемое формулой (I).

Производное стирола, соответствующее настоящему изобретению, описывается формулой (I)



(I)

где R^1 выбирают из группы, состоящей из:

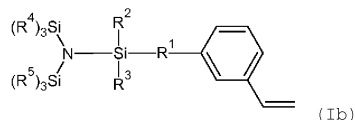
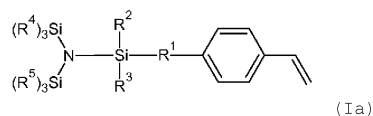
- а) одинарной связи;
- б) $-(\text{CH}_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12;
- в) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а Y независимо может представлять собой атом кислорода или серы;
- г) $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y})_n-\text{CH}_2-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а Y независимо может представлять собой атом кислорода или серы;
- д) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а R независимо может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода;
- е) $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_n-\text{CH}_2-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а R независимо может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода;

R^2 , R^3 могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода; и

R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную

группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода.

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



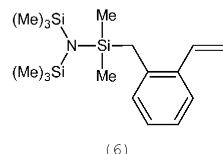
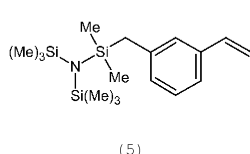
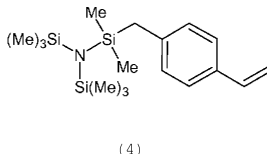
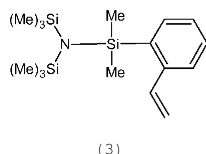
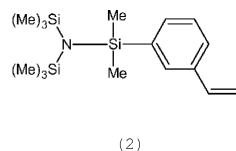
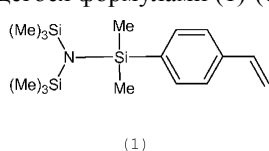
Кроме того, предпочтается, чтобы производное стирола, описываемое формулой (I), содержало бы R^1 , выбираемый из группы, состоящей из:

а) одинарной связи; и

б) $-(CH_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12.

Более предпочтительно R^1 представляет собой б) $-(CH_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 5, предпочтительно n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3, в частности n составляет 1, то есть R^1 представляет собой $-(CH_2)-$.

Предпочтительные производные стирола, относящиеся к данному типу, выбирают из любого одного соединения, описываемого формулами (1)-(6)



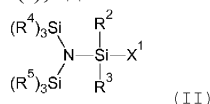
более предпочтительно производное стирола, описываемое формулой (I), выбирают из любого одного соединения, описываемого формулами (1), (2), (4) и (5); наиболее предпочтительно производное стирола, описываемое формулой (I), выбирают из любого одного соединения, описываемого формулами (4) и (5).

Также в соответствии с изобретением предпочтается, чтобы R^2 и R^3 были бы идентичными или различными и представляли бы собой CH_3 или C_6H_5 , а более предпочтается, чтобы R^2 и R^3 были бы идентичными и представляли бы собой CH_3 . Наиболее предпочтается, чтобы все из R^4 и R^5 представляли бы собой CH_3 , более предпочтительно производное стирола описывается представленными выше формулами (4) или (5).

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

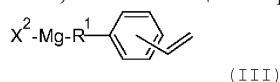
N-(диметил(4-винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин, описываемый формулой (4), и N-(диметил(3-винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин, описываемый формулой (5).

В одном втором аспекте изобретение относится к способу получения производного стирола, описываемого представленной выше формулой (I), где галогенсилан, описываемый формулой (II)



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

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

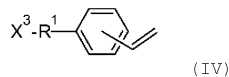


где X^2 выбирают из атомов хлора, брома и иода, а R^1 соответствует представленному выше определению изобретения.

Предпочтительно реакцию проводят в органическом растворителе в атмосфере инертного газа, более предпочтительно реакцию проводят в растворителе в виде алифатического или циклического простого эфира (а, в частности, растворитель представляет собой тетрагидрофуран, THF).

Что касается получения галогенсилана, описываемого формулой (II), то ссылка делается, например, на публикации J. Organomet. Chem. 556 (1998) 67-74 и US 3253008.

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



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

Вследствие нестабильности соединения магния, описываемого формулой (III), в выгодном случае реакцию проводят последовательно, то есть проводят загрузку в реактор совместно с магнием растворителя (в любом количестве, составляющем, например, приблизительно 10% от требуемого объема) и активирующего агента (I_2 , 1,2-дибромэтана, однако, в наиболее выгодном случае диизобутилалюминий-гидрида (DIBAH) в количестве, составляющем, например, приблизительно 0,01 моль при расчете на один моль магния). Преимущество использования DIBAH заключается в том, что данный активирующий агент в противоположность иоду не инициирует полимеризацию мономерного продукта, и в том, что он делает возможным проведение активирования в мягких условиях. Во время активирования поверхности магния при использовании DIBAH содержимое реактора должно быть перемешано вплоть до прекращения выделения водорода. После этого в такую полученную систему при комнатной температуре вводят галогенсилан, описываемый формулой (II), а впоследствии и остающуюся часть растворителя. За этим следует введение галоген- (X^3) -функционального стирола, описываемого общей формулой (IV), который вводят постадийно в течение периода времени в диапазоне от 10 до 13 ч. Реакция протекает при любом соотношении между реагентами, однако, в случае стехиометрического избытка галогенсилана, описываемого формулой (II), могут образовываться побочные продукты. Таким образом, в выгодном случае реакцию изобретения проводят при избытке магния в диапазоне от 5 до 10 мол.%. и при избытке галогенфункционального стирола, описываемого общей формулой (III), в диапазоне от 2 до 6 мол.%, в каждом случае по отношению к галогенсилану, описываемому формулой (II). Упомянутую реакцию предпочтительно проводят при температуре, находящейся в диапазоне от 20 до 35°C, оптимально составляющей приблизительно 25°C.

Синтезирование, соответствующее 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 DIBAH, в то время как во время фазы реакции последовательность введения (предпочтительно при комнатной температуре) представляет собой галогенсилан (II), а после этого галогенфункциональный стирол (IV). Все жидкие реагенты, а также растворитель предпочтительно должны быть сухими и обескислороженными во избежание возможности разложения галогенсилана (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 (описываемого общей формулой (IV)), а после этого галогенсилана (II), но это может привести к уменьшению выхода желательного продукта в результате частичной полимеризации соединений, описываемых общими формулами (III) и (IV).

Неочищенный продукт реакции, соответствующей второму аспекту изобретения, может быть подвергнут 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 фильтрации или центрифугирования. Разделение обычно проводят в результате экстрагирования при использовании алифатического углеводорода, в выгодном случае при использовании гексана или циклогексана. Продукт может быть извлечен из фильтрата в результате выпаривания растворителя и летучих примесей при пониженном давлении.

Соединения, 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 использованию производного стирола, описываемого формулой (I), при получении его сополимера.

Предпочтительно сополимер содержит повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

А) от 20 до 99,95 мас.% при расчете на массу сополимера одного или нескольких диеновых мономеров (мономера);

В) от 0 до 60 мас.% при расчете на массу сополимера одного или нескольких винилароматических мономеров; и

С) от 0,05 до 50 мас.% при расчете на массу сополимера одного или нескольких производных стирола, описывающихся представленной выше формулой (I).

В альтернативном варианте производное стирола, описывающееся формулой (I), используют при получении инициатора полимеризации. В данном варианте осуществления производное соли щелочного металла для производного стирола, описывающегося формулой (I), используют в качестве инициатора для сополимеризации i) одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров и необязательно ii) одного или нескольких винилароматических мономеров, а щелочной металл выбирают из лития, натрия и калия.

Дополнительные подробности относительно использования производных стирола изобретения раскрываются в заявке, озаглавленной "Elastomeric copolymers based on [bis(trihydrocarbylsilyl)aminosilyl]-functionalized styrene and their use in the preparation of rubbers" (attorney reference P103157, PCT application no....) и поданной на ту же самую дату, что и настоящая заявка, где раскрытие данной заявки во всей своей полноте включается в настоящий документ. Упомянутая заявка, озаглавленная "Elastomeric copolymers based on [bis(trihydrocarbylsilyl)aminosilyl]-functionalized styrene and their use in the preparation of rubbers", притязает на приоритет Европейской патентной заявки EP 16461560.1, поданной 6 октября 2016 г., которая также представляет собой дату подачи Европейской патентной заявки EP 16461559.3 (на приоритет которой притязает настоящая заявка).

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

Примеры

Пример 1.

В реактор вместимостью 2 л, снабженный магнитным перемешивающим устройством, капельной воронкой и приставкой для введения газа с масляным клапаном (шайбой Зайцева), в атмосфере азота загружали металлический магний (14,0 г, 0,58 моль) с последующим добавлением сухого и обескислороженного тетрагидрофурана (THF, 890 мл) и I_2 (0,73 г, 2,9 ммоль). Полученную смесь кипятили в условиях дефлегмирования вплоть до изменения окраски от коричневой до бледно-желтой, после этого смесь охлаждали до 25°C. Вслед за этим к такому полученному активированному магнию добавляли N-(хлордиметилсилил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин ($ClMe_2SiN(SiMe_3)_2$) (140,00 г, 0,55 моль) и остающуюся часть (280 мл) растворителя. Шприц, помещенный в шприцевой насос, заполняли 4-винилбензилхлоридом (пара-VBC) (85,92 г, 0,56 моль). VBC добавляли в смесь по каплям в течение 10 ч при 25°C. После завершения дозирования VBC температуру реактора выдерживали в диапазоне 40°C в течение одного часа с последующим охлаждением до комнатной температуры. После этого при пониженном давлении из послереакционной смеси выпаривали растворитель и к остатку добавляли 1,00 л гексана (смеси изомеров). Полученную суспензию отфильтровывали, а осадок промывали при использовании трех порций гексана по 200 мл каждая. После этого при пониженном давлении из полученного фильтрата выпаривали растворитель с последующим высушиванием в вакууме при 40°C вплоть до достижения постоянного давления. Получали 165,00 г N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин с выходом 89%. Продукт подвергали спектроскопическому анализу.

Пример 2.

В реактор вместимостью 2 л, снабженный магнитным перемешивающим устройством, капельной воронкой и приставкой для введения газа с масляным клапаном (шайбой Зайцева), в атмосфере азота загружали металлический магний (14,0 г, 0,58 моль) с последующим добавлением сухого и обескислороженного тетрагидрофурана (THF, 890 мл) и 1,2-дибромэтана (1,1 г, 5,8 ммоль). Полученную смесь кипятили в условиях дефлегмирования вплоть до прекращения выделения этилена, после этого смесь охлаждали до 25°C. Вслед за этим к такому полученному активированному магнию добавляли N-(хлордиметилсилил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин ($ClMe_2SiN(SiMe_3)_2$) (140,00 г, 0,55 моль) и остающуюся часть (280 мл) растворителя. Шприц, помещенный в шприцевой насос, заполняли 4-винилбензилхлоридом (пара-VBC) (85,92 г, 0,56 моль). пара-VBC добавляли в смесь по каплям в течение 10 ч при 25°C. После завершения дозирования VBC температуру реактора выдерживали в диапазоне 40°C в течение одного часа с последующим охлаждением до комнатной температуры. После этого при пониженном давлении из послереакционной смеси выпаривали растворитель и к остатку добавляли 1,00 л гексана (смеси изомеров). Полученную суспензию отфильтровывали, а осадок промывали при использовании трех порций гексана по 200 мл каждая. После этого при пониженном давлении из полученного фильтрата выпаривали растворитель с последующим высушиванием в вакууме при 40°C вплоть до достижения постоянного давления. Получали 161,50 г N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин с выходом 87%. Продукт подвергали спектроскопическому анализу.

Пример 3.

Действуя тем же самым образом, как и в примере 1, N-(хлордиметилсилил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин ($\text{ClMe}_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$) (140,00 г, 0,55 моль) вводили в реакцию с винилбензилхлоридом VBC (смесью из 43% пара- и 57% мета-изомеров) (85,92 г, 0,56 моль) в присутствии металлического магния (14,0 г, 0,58 моль), активированного при использовании I_2 (0,73 г, 2,9 ммоль). Получали 165 г N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин с выходом 89%. Продукт подвергали спектроскопическому анализу.

Пример 4.

В реактор вместимостью 2 л, снабженный магнитным перемешивающим устройством, капельной воронкой и приставкой для введения газа с масляным клапаном (шайбой Зайцева), в атмосфере азота загружали металлический магний (14,0 г, 0,58 моль) с последующим добавлением сухого и обескислороженного тетрагидрофурана (THF, 890 мл) и DIBAN ((изо-Bu) $_2\text{AlH}$), 0,8 г, 5,62 ммоль). За этим следовало перемешивание содержимого реактора при 25°C. Активирование магния проводили вплоть до прекращения выделения водорода. Вслед за этим к такому полученному активированному магнию добавляли N-(хлордиметилсилил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин (140,00 г, 0,55 моль) и остающуюся часть (280 мл) растворителя. Шприц, помещенный в шприцевой насос, заполняли винилбензилхлоридом VBC (смесью из 43% пара- и 57% мета-изомеров) (85,92 г, 0,56 моль). VBC добавляли в смесь по каплям в течение 10 ч при 25°C. После завершения дозирования VBC температуру реактора выдерживали в диапазоне 40°C в течение одного часа с последующим охлаждением до комнатной температуры. После этого при пониженном давлении из послереакционной смеси выпаривали растворитель и к остатку добавляли 1,00 л гексана (смеси изомеров). Полученную суспензию отфильтровывали, а осадок промывали при использовании трех порций гексана по 200 мл каждая. После этого при пониженном давлении из полученного фильтрата выпаривали растворитель с последующим высушиванием в вакууме при 40°C вплоть до достижения постоянного давления. Получали 180,00 г N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин с выходом 97%. Продукт подвергали спектроскопическому анализу.

Пример 5.

В имеющий рубашку реактор вместимостью 500 л, снабженный лопастным перемешивающим устройством, дозирующей системой с поршневым насосом и дефлегматором, снабженный приставкой для введения газа, в атмосфере азота загружали металлический магний (3,89 г, 0,16 ммоль) с последующим добавлением сухого и обескислороженного тетрагидрофурана (THF, 247,00 л) и DIBAN ((изо-Bu) $_2\text{AlH}$), 0,22 кг, 1,56 ммоль). За этим следовало перемешивание содержимого реактора при 25°C. Активирование магния проводили вплоть до прекращения выделения водорода (приблизительно 15 мин). После этого к такому полученному активированному магнию добавляли N-(хлордиметилсилил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин ($\text{ClMe}_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2$) (38,90 г, 0,15 ммоль) и остающуюся часть (78,00 л) растворителя. Вслед за этим начинали дозирование VBC (смеси из 43% пара- и 57% мета-изомеров, 23,9 кг, 0,16 ммоль), которое продолжали в течение 10 ч при 25°C. После завершения дозирования винилбензилхлорида температуру реактора выдерживали при приблизительно 40°C в течение одного часа с последующим охлаждением до комнатной температуры. После этого при пониженном давлении из послереакционной смеси выпаривали растворитель и к остатку добавляли 277,00 л гексана. Полученную суспензию отфильтровывали на нутч-фильтре, а осадок промывали при использовании трех порций гексана по 55 л. После этого при пониженном давлении из полученного фильтрата выпаривали растворитель с последующим высушиванием в вакууме при 40°C вплоть до достижения постоянного давления. Получали 50 кг N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин с выходом 97%.

Пример 6.

В реактор вместимостью 1 л, снабженный магнитным перемешивающим устройством, капельной воронкой и приставкой для введения газа с масляным клапаном (шайбой Зайцева), в атмосфере азота загружали металлический магний (3,5 г, 0,145 ммоль) с последующим добавлением сухого и обескислороженного тетрагидрофурана (THF, 200 мл) и DIBAN ((изо-Bu) $_2\text{AlH}$), 0,2 г, 1,405 ммоль). За этим следовало перемешивание содержимого реактора при 25°C. Активирование магния проводили вплоть до прекращения выделения водорода. Вслед за этим к такому полученному активированному магнию добавляли N-(хлордиметилсилил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин (35,00 г, 0,137 ммоль) и остающуюся часть (70 мл) растворителя. Шприц, помещенный в шприцевой насос, заполняли 4-бромстиролом (25,6 г, 0,14 ммоль). 4-бромстирол добавляли в смесь по каплям в течение 10 ч при 25°C. После завершения дозирования VBC температуру реактора выдерживали в диапазоне 40°C в течение одного часа с последующим охлаждением до комнатной температуры. После этого при пониженном давлении из послереакционной смеси выпаривали растворитель и к остатку добавляли 0,25 л гексана (смеси изомеров). Полученную суспензию отфильтровывали, а осадок промывали при использовании трех порций гексана по 50 мл каждая. После этого при пониженном давлении из полученного фильтрата выпаривали растворитель с последующим высушиванием в вакууме при комнатной температуре вплоть до достижения постоянного давления. Анализ ГХ-МС остатка выявил 28%-ный выход желательного продукта (N-(диметил(4-винилфенил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин).

Продукты от 1 до 6 анализировали при использовании:

спектров ^1H и ^{13}C , ^{29}Si ЯМР, зарегистрированных при использовании спектрометров ЯМР, относящихся к типам Bruker Ultra Shield 400 MHz,

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

В табл. 1 продемонстрированы данные, полученные при использовании спектроскопии ЯМР или анализа ГХ-МС.

В целях предоставления более подробной информации относительно синтеза и свойств эластомеров, полученных в соответствии с положениями настоящего изобретения, в представленных ниже примерах от А2 до А4 описываются функционализированные стирол-бутадиеновые сополимеры, характеризующиеся точно контролируемой микро- и макроструктурой и наличием функциональных групп, относящихся к различным типам, которые сопоставляются с нефункционализированным сополимером, соответствующим описанию изобретения в сравнительном примере 1. Значения "частей при расчете на сто частей каучука", "ч./сто ч. каучука" и "%" получают при расчете на массу, если только не будет указываться на другое. Методы измерения и методы оценки свойств дополнительно продемонстрированы ниже.

Таблица 1

Характеристики соединений, полученных в примерах

Пример	Анализ ЯМР или данные МС
1, 2	^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3, 300 К) δ (ч./млн.)=7,26 (д., $^3J_{\text{H-H}}=8,0$ Гц, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); 6,99 (д., $^3J_{\text{H-H}}=8,0$ Гц, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); 6,67 (дд., 1H, $-\text{CH=}$); 5,66 (дд., 1H, $=\text{CH}_2$); 5,13 (дд., 1H, $=\text{CH}_2$); 2,22 (с., 2H, $-\text{CH}_2-$), 0,19 (с., 18H, $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 0,15 (с., 6H, $-\text{SiMe}_2-$). ^{13}C ЯМР (100,63 МГц, CDCl_3, 300 К) δ (ч./млн.)=140,44; 137,08; 133,73; 128,80; 126,22; 112,17; 30,69; 5,87; 3,64. ^{29}Si ЯМР (79,49 МГц, CDCl_3, 300 К) δ (ч./млн.)=2,96 ($-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 1,54 ($-\text{SiMe}_2-$).
3, 4, 5	пара-изомер ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3, 300 К) δ (ч./млн.)=7,26 (д., $^3J_{\text{H-H}}=8,0$ Гц, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); 6,99 (д., $^3J_{\text{H-H}}=8,0$ Гц, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); 6,67 (дд., 1H, $-\text{CH=}$); 5,66 (дд., 1H, $=\text{CH}_2$); 5,13 (дд., 1H, $=\text{CH}_2$); 2,22 (с., 2H, $-\text{CH}_2-$), 0,19 (с., 18H, $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 0,15 (с., 6H, $-\text{SiMe}_2-$).
	мета-изомер ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3, 300 К) δ (ч./млн.)=7,13 (м., 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); 7,06 (уш. с., 1H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); 6,92 (д., 1H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$); 6,66 (дд., 1H, $-\text{CH=}$); 5,70 (дд., 1H, $=\text{CH}_2$); 5,19 (дд., 1H, $=\text{CH}_2$); 2,20 (с., 2H, $-\text{CH}_2-$), 0,17 (с., 18H, $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 0,14 (с., 6H, $-\text{SiMe}_2-$). ^{13}C ЯМР (100,63 МГц, CDCl_3, 300 К) δ (ч./млн.)=140,68; 137,43; 128,41; 128,34; 126,62; 122,25; 113,43; 30,66; 5,86; 3,72. ^{29}Si ЯМР (79,49 МГц, CDCl_3, 300 К) δ (ч./млн.)=2,98 ($-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$); 1,46 ($-\text{SiMe}_2-$).
6	МС (ЭИ, 75 эВ) m/z (%)=307,8(16,4); 306,8(30,7) (M-15); 305,8(100); 289,8(10,6); 263,8(21,4); 236,8(10,1); 235,8(30,1); 219,9(11,8); 218,8(15,1); 217,9(45,1); 161,0(14,0); 147,0(10,2); 146,1(12,8); 145,0(10,3); 132,0(13,5); 130,1(16,7); 73,1(25,6).

Полимеризация.

Стадия инертизации.

В продуваемый азотом двухлитровый реактор добавляли циклогексан (1200 г), который подвергали обработке при использовании 1 г раствора н-бутиллития в циклогексане при концентрации 1,6 моль/л. Раствор нагревали до 70°C и интенсивно перемешивали в течение 10 мин для проведения очищения и инертизации реактора. После этого растворитель удаляли через сливной клапан и еще раз продували

азот.

Пример А1 (справочный пример).

В инертизированный двухлитровый реактор добавляли циклогексан (820 г) с последующим добавлением стирола (31 г) и 1,3-бутадиена (117 г). Из стирола и 1,3-бутадиена удаляли ингибитор. После этого добавляли тетраметилэтилендиамин (TMEDA, 2,21 ммоль) для получения статистического включения стирольного мономера и увеличения уровня содержания винила для бутадиеновых элементарных звеньев. Раствор внутри реактора нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали на протяжении осуществления всего способа. При достижении желательной температуры добавляли н-бутиллитий (0,045 ммоль) для проведения гашения остаточных примесей. После этого для инициирования способа полимеризации добавляли н-бутиллитий (0,845 ммоль). Реакцию проводили в рамках изотермического способа в течение 60 мин. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($5,25 \times 10^{-5}$ моль). В течение 5 мин проводили реакцию сочетания. Обрыв цепи для реакционного раствора проводили при использовании продутного азотом изопропилового спирта (1 ммоль) и быстро осуществляли стабилизацию реакционного раствора в результате добавления 2-метил-4,6-бис-(октилсульфанилметил)фенола (при 1,0 ч./сто ч. каучука для полимера). Полимерный раствор подвергали обработке при использовании изопропанола и осуществляли осаждение полимера. Конечный продукт высушивали в течение ночи в вакуумной печи.

Пример А2. Производное стирола в качестве сомономера.

В инертизированный двухлитровый реактор добавляли циклогексан (820 г) с последующим добавлением стирола (31 г), смеси из изомеров N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин, описываемых формулами (4) и (5), при 50/50 (мас.) (0,6 г) и 1,3-бутадиена (117 г). Из стирола и 1,3-бутадиена удаляли ингибитор. После этого добавляли 2,2-бис-(2-тетрагидрофурил)пропан (DTHFP, 2,52 ммоль) для обеспечения статистического включения стирольного мономера и увеличения уровня содержания винила для бутадиеновых элементарных звеньев. Раствор внутри реактора нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали на протяжении осуществления всего способа. При достижении желательной температуры добавляли н-бутиллитий (0,045 ммоль) для проведения гашения остаточных примесей. После этого для инициирования способа полимеризации добавляли н-бутиллитий (0,84 ммоль). Реакцию проводили в рамках изотермического способа в течение 60 мин. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($6,30 \times 10^{-5}$ моль). В течение 5 мин проводили реакцию сочетания. Обрыв цепи для реакционного раствора проводили при использовании продутного азотом изопропилового спирта (1 ммоль) и быстро осуществляли стабилизацию реакционного раствора в результате добавления 2-метил-4,6-бис-(октилсульфанилметил)фенола (при 1,0 ч./сто ч. каучука для полимера). Полимерный раствор подвергали обработке при использовании изопропанола и осуществляли осаждение полимера. Конечный продукт высушивали в течение ночи в вакуумной печи.

Пример А3. Производные стирола как в качестве инициаторного компонента, так и в качестве сомономера.

В инертизированный двухлитровый реактор добавляли циклогексан (820 г) с последующим добавлением стирола (31 г), смеси из изомеров N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин, описываемых формулами (4) и (5), при 50/50 (мас.) (0,6 г) и 1,3-бутадиена (117 г). Из стирола и 1,3-бутадиена удаляли ингибитор. После этого добавляли 2,2-бис-(2-тетрагидрофурил)пропан (DTHFP, 3,69 ммоль) в качестве рандомизатора стирола и в целях увеличения уровня содержания винила для элементарных звеньев, в которые вносит свой вклад бутадиеновый мономер. Раствор внутри реактора нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали на протяжении осуществления всего способа. При достижении данной температуры в реактор добавляли н-бутиллитий (0,045 ммоль) для проведения гашения остаточных примесей.

В бюретке смешивали друг с другом N-BuLi (1,23 ммоль) и смесь из изомеров N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин, описываемых формулами (4) и (5), при 50/50 (мас.) (0,4 г), время контактирования составляло приблизительно 15 мин, а после этого добавляли смесь для инициирования способа полимеризации. Реакцию проводили в рамках изотермического способа в течение 60 мин. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($6,30 \times 10^{-5}$ моль). В течение 5 мин проводили реакцию сочетания. Обрыв цепи для реакционного раствора проводили при использовании продутного азотом изопропилового спирта (1 ммоль) и быстро осуществляли стабилизацию реакционного раствора в результате добавления 2-метил-4,6-бис-(октилсульфанилметил)фенола (при 1,0 ч./сто ч. каучука для полимера). Полимерный раствор подвергали обработке при использовании изопропанола и осуществляли осаждение полимера. Конечный продукт высушивали в течение ночи в вакуумной печи.

Пример А4. Непрерывная полимеризация.

Бутадиен-стирольный сополимер получали в непрерывной реакторной цепочке из трех реакторов, имеющих объем соответственно 10 л (реактор 1), 20 л (реактор 20) и 10 л (реактор 3), где каждый реактор оснащали лопастным перемешивающим устройством. Скорость перемешивания находилась в диапазоне

150-200 об/мин, и коэффициент заполнения реактора соответствовал уровню 50-60%. В первый реактор дозировали гексан, стирол, 1,3-бутадиен, 1,2-бутадиен (добавка для предотвращения гелеобразования), DTHFP и смесь из изомеров N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин, описываемых формулами (4) и (5), при 50/50 (мас.) (последние три реагента в виде растворов в гексане) при расходах соответственно 10752,00, 398,00, 1499,00, 19,00, 102 и 48,00 г/ч. Расход н-бутиллития (н-BuLi, в виде раствора в гексане) составлял 107,00 г/ч, а расход N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис-(триметилсилил)амин (в виде раствора в гексане) составлял 105,00 г/ч. Потоки н-BuLi и смесь из изомеров силанамина, описываемых формулами (4) и (5), при 50/50 (мас.) смешивались друг с другом в трубе перед поступлением в реактор, и время контактирования составляло приблизительно 15 мин. Температуру в реакторах выдерживали в диапазоне от 70 до 85°C. Для получения разветвленного каучука добавляли тетрахлорид кремния на впускном отверстии в реактор 3, на входе в статический смеситель, при соотношении SiCl₄/активное соединение н-BuLi 0,05. Реакцию сочетания проводили при 70-85°C. На выпускном отверстии из реактора 3 в качестве антиоксиданта добавляли 2-метил-4,6-бис-(октилсульфанилметил)фенол (в качестве раствора в гексане) (142 г/ч). Полимеры извлекали в результате проведения обычной операции извлечения при использовании отпаривания растворителя, высушивали в обезвоживающей системе, относящейся к червячному типу, при 70°C, а после этого высушивали в течение 40 мин в сушильной установке.

Определение характеристик образцов от A1 до A4.

Уровень содержания винила (%).

Определяют при использовании метода ¹H-ЯМР на 600 МГц на основании документа BS ISO 21561:2005.

Уровень содержания связанного стирола (%).

Определяют при использовании метода ¹H-ЯМР на 600 МГц на основании документа BS ISO 21561:2005.

Определение молекулярной массы.

Гель-проникающую хроматографию проводили при использовании множества колонок PSS Polymer Standards Service (с защитной колонкой), использующих THF в качестве элюента и для получения образцов. Измерения многоуглового лазерного светорассеяния проводили при использовании детектора светорассеяния Wyatt Technologies Dawn Heleos II, детектора в УФ-видимом диапазоне DAD (PDA) Agilent 1260 Infinity и рефрактометрического детектора Agilent 1260 Infinity.

Температура стеклования (°C).

Определяют на основании документа PN-EN ISO 11357-1:2009.

Вязкость по Муни (ML (1+4)/100°C).

Определяют на основании документа ASTM D 1646-07 при использовании большого ротора в условиях предварительного нагревания=1 мин, рабочего времени ротора=4 мин и температуры=100°C.

Характеристики вулканизации.

Определяют на основании документа ASTM D6204 при использовании анализатора переработки каучука RPA 2000 Alpha Technologies, рабочее время=30 мин и температура=170°C.

Оценка и измерение свойств каучуковой композиции.

Вулканизованный каучуковый состав получали при использовании полимера, полученного в каждом из примеров от A1 до A4, и измеряли следующие далее параметры испытаний:

i) параметры прогнозирования покрышки (tan δ при 60°C, tan δ при 0°C, tan δ при -10°C)

В качестве образца для испытаний использовали вулканизованный каучуковый состав, для которого измеряли данный параметр при использовании динамического механического анализатора (DMA 450+ Metravib) в режиме одиночного сдвига в условиях деформации растяжения=2%, частоты=10 Гц, в температурном диапазоне от -70 до 70°C, при скорости нагревания 2,5 К/мин.

ii) Эластичность по упругому отскоку.

Определяют на основании документа ISO 4662.

Таблица A1 демонстрирует результаты по определению характеристик четырех образцов, синтезированных для данного исследования.

Таблица A1

Пример	M _n [г/моль]	M _w [г/моль]	M _w /M _n	Уровень содержания винила [%] ¹	Уровень содержания стирола [%]	Вязкость по Муни	T _g [°C]
A1 (сравн.)	223000	323000	1,44	61,90	20,45	60,4	- 26,8
A2	225000	319500	1,42	61,82	20,90	55,4	- 24,3
A3	226000	329900	1,46	62,70	21,36	60,2	- 25,1
A4	184000	260900	1,76	62,53	21,58	52,1	- 23,5

¹ - на основании уровня содержания 1,3-бутадиена.

Компаундирование.

При использовании каучуков, полученных соответственно в примерах А2, А3, А4 и сравнительном примере А1, проводили компаундирование в соответствии с "рецептурой компаундирования для каучуковой композиции", продемонстрированной в табл. А2. Компаундирование для растворного стирол-бутадиенового каучука, наполнителей и добавок к каучуку проводили в закрытом смесителе, относящемся к типу Бэнбери, (350E Brabender GmbH & Co. KG) и на двухвалковых вальцах лабораторного размера. Каучуковые составы смешивали на двух различных ступенях и конечный проход завершали на двухвалковых вальцах. Первую ступень использовали для смешивания полимера с маслом, диоксидом кремния, силиновым аппретом, продуктом 6PPD и активаторами на нескольких стадиях. Вторая ступень заключалась в дополнительном улучшении распределения диоксида кремния совместно с добавлением технического углерода, после этого составу давали возможность постоять в течение 24 ч. В целях кондиционирования для конечного прохода каучуковому составу давали возможность кондиционироваться в течение 4 ч. Конечное смешивание проводили на двухвалковых вальцах. Последнюю стадию использовали для добавления пакетов отвердителей. После этого каждый состав вулканизовали при 170°C в течение $T_{95+1,5}$ мин (на основании результатов для анализатора RPA) для получения вулканизатов. Для каждого вулканизованного каучукового состава оценивали и измеряли вышеупомянутые характеристики отверждения, параметры прогнозирования покрывки и эластичность по упругому отскоку. Результаты продемонстрированы в табл. А3.

Таблица А2

Компонент	ч./сто ч. каучука
SBR	75
Полибутадиеновый каучук ¹	25
Диоксид кремния ²	80
Технический углерод ³	10
Стеариновая кислота	2
Оксид цинка	3
Масляный наполнитель ⁴	37,5
6PPD ⁵	2
Бис [3- (триэтоксисилил) пропил] тетрасульфид ⁶	6,4
Компонент	ч./сто ч. каучука
N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамид ⁷	1,7
1,3-дифенилгуанидин ⁸	2
Сера	1,5

¹ - Synteca 44, продукт от компании Synthos;

² - Zeosil 1165MP, продукт от компании Solvay;

³ - ISAF-N234, продукт от компании Cabot corporation;

⁴ - VivaTec 500, продукт от компании Klaus Dahleke KG;

⁵ - VULKANOX 4020/LG, продукт от компании Lanxess;

⁶ - Si 69, продукт от компании Evonik;

⁷ - LUVOMAXX TBBS, продукт от компании Lehmann & Voss & Co. KG;

⁸ - DENAX, продукт от компании Draslovka a. s..

Таблица А3

Пример	Эластично сть по упругому отскоку (23°C) , [%]	Эластично сть по упругому отскоку (70°C) , [%]	tan δ (60°C)	tan δ (0°C)	tan δ (- 10°C)
A1 (сравн.)	31,0	56,0	0,182	0,5082	0,6540
A2	34,0	62,0	0,142	0,6455	0,7446
A3	37,0	67,0	0,132	0,6567	0,7796
A4	37,0	66,0	0,144	0,6690	0,9228

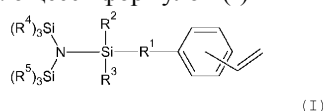
Исходя из данных результатов с очевидностью следует то, что в смеси с диоксидом кремния в соответствии с оценкой на основании свойств в вулканизованном состоянии образец SSBR А3, соответствующий положениям изобретения, придает соответствующей каучуковой композиции А3 характеристики армирования, которые превосходят соответствующие характеристики, полученные при использовании контрольного образца SSBR А1 и при использовании другого образца SSBR А2, соответствующего положениям изобретения. Помимо этого, данные в табл. А3 демонстрируют то, что образец SSBR А4, полученный в результате проведения непрерывной полимеризации, обнаруживает лучшие характеристики армирования в сопоставлении с контрольным образцом SSBR А1 и образцом SSBR А2.

Кроме того, параметры прогнозирования покрышки для каучуковой композиции А3, соответствующей положениям изобретения, являются улучшенными в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции А1 и каучуковых композиций А2 и А4 (применительно к сопротивлению качению), соответствующих положениям изобретения. Помимо этого, упомянутые параметры прогнозирования покрышки являются улучшенными для каучуковой композиции А2, соответствующей положениям изобретения, в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции А1. Кроме того, параметры прогнозирования покрышки являются улучшенными для каучуковой композиции А4, соответствующей положениям изобретения, в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции А1, в дополнение к этому, улучшенными являются характеристики сцепления покрышки с обледеневшим дорожным покрытием и сцепления покрышки с сухим дорожным покрытием в сопоставлении с соответствующими параметрами для каучуковой композиции А1, А2 и А3.

Несмотря на демонстрацию определенных представительных вариантов осуществления и их деталей для целей иллюстрирования рассматриваемого изобретения для специалистов в соответствующей области техники очевидна возможность внесения в него различных изменений и модификаций без отклонения от объема рассматриваемого изобретения, где данный объем определяется следующей далее формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Производное стирола, описываемое формулой (I)



где R^1 выбирают из группы, состоящей из:

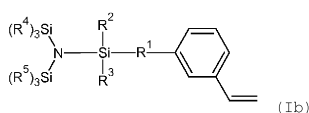
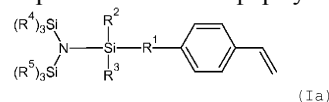
а) одинарной связи;

б) $-(CH_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

R^2 , R^3 могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода; и

R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода.

2. Производное стирола по п.1, которое описывается формулами (Ia) или (Ib)



3. Производное стирола по п.1 или 2, где R^1 выбирают из группы, состоящей из:

а) одинарной связи; и

б) $-(CH_2)_n-$, где n составляет 1.

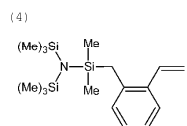
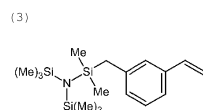
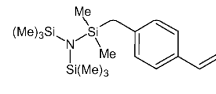
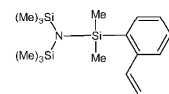
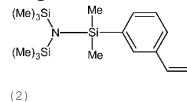
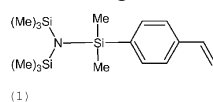
4. Производное стирола по п.3, где R^1 представляет собой $-(CH_2)_n-$, где n составляет 1.

5. Производное стирола по любому из предшествующих пунктов, где R^2 и R^3 могут быть идентичными или различными и представляют собой CH_3 .

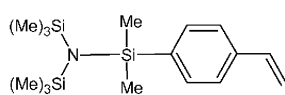
6. Производное стирола по п.5, где все из R^2 и R^3 представляют собой CH_3 .

7. Производное стирола по любому из предшествующих пунктов, где все из R^4 и R^5 представляют собой CH_3 .

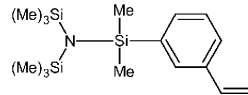
8. Производное стирола по п.7, где производное стирола описывается формулами (1)-(5) или (6)



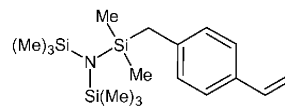
9. Производное стирола по п.8, где производное стирола, описываемое формулой (I), выбирают из любого одного соединения, описываемого формулами (1), (2), (4) и (5)



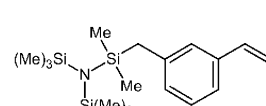
(1)



(2)

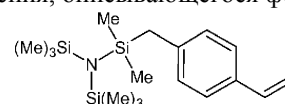


(4)

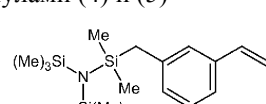


(5)

10. Производное стирола по п.9, где производное стирола, описываемое формулой (I), выбирают из любого одного соединения, описываемого формулами (4) и (5)

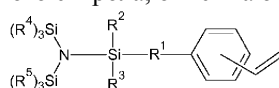


(4)



(5)

11. Способ получения производного стирола, описываемого формулой (I)



(I)

где R^1 выбирают из группы, состоящей из:

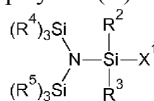
a) одинарной связи;

b) $-(CH_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

R^2 , R^3 могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода; и

R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода;

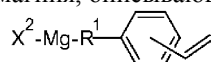
где галогенсилан, описываемый формулой (II)



(II)

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

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



(III)

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

12. Способ по п.11, где реакцию проводят в органическом растворителе, выбранном из алифатического или циклического простого эфира в атмосфере инертного газа.

13. Способ по п.12, где растворитель представляет собой тетрагидрофуран (THF).



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2