

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202190668 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.05.27(22) Дата подачи заявки
2019.09.02(51) Int. Cl. B60C 1/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08F 4/48 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01)

(54) АМИНОСИЛИЛ-ФУНКЦИОнализованные сопряженные диены, их получение и их использование при производстве каучуков

(31) 18461604.3

(32) 2018.09.03

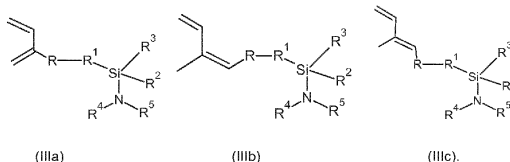
(33) EP

(86) PCT/EP2019/073369

(87) WO 2020/048930 2020.03.12

(71) Заявитель:
СИНТОС С.А.; СИНТОС ДВОРЫ
7 СПОЛКА 3 ОГРАНИЧОНОМ
ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЦЕН СПОЛКА
ЯВНА (PL)(72) Изобретатель:
Сёлек-Коморек Мария, Козак
Радослав, Веда Павел, Богач Роберт,
Скрок Томаш, Валеня Малгожата
(PL)(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к аминосилил-функционализированным сопряженным диенам, их получению и их использованию при производстве каучуков. Кроме того, изобретение относится к каучукам и каучуковым композициям и покрышкам, произведенным из них. Функционализированные сопряженные диены выбирают из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc).



202190668

A1

A1

202190668

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-567429ЕА/018

АМИНОСИЛИЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫЕ СОПРЯЖЕННЫЕ ДИЕНЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАУЧУКОВ

Настоящее изобретение относится к аминосилил-функционализированным сопряженным диенам, их получению и их использованию при производстве каучуков. Кроме того, изобретение относится к каучукам и каучуковым композициям и покрышкам, произведенным из них.

Известен широкий спектр сопряженных диеновых мономеров, которые могут быть использованы при производстве синтетических каучуков. Однако, на современном уровне техники существует потребность в дополнительных сопряженных диеновых мономерах, которые могут быть использованы в выгодных способах полимеризации, или которые придают выгодные свойства каучукам, произведенным из таких сопряженных диеновых мономеров.

Уровень техники

В публикации Р. Р. Choudhury and М. Е. Welker (Molecules 2015, 20, 16892-16907) сообщается о получении 2-кремнийзамещенных 1,3-диенов в результате проведения химической реакции Гриньяра. Авторы, кроме того, сообщают об использовании 2-кремнийзамещенных 1,3-диенов в одnoreакторных реакциях метатезиса/Дильса-Альдера по регио- и диастереоселективным вариантам.

В публикации ЕР 3 159 346 А1 излагается информация об аминосилан-функционализированных диеновых соединениях, которые являются подходящими для использования в качестве модифицирующих мономеров при полимеризации сопряженных диеновых мономеров, необязательно совместно с ароматическими винильными мономерами, при производстве, таким образом, полимеров, говоря конкретно, эластомерных полимеров, которые могут быть использованы в каучуковых изделиях, таких как покрышки.

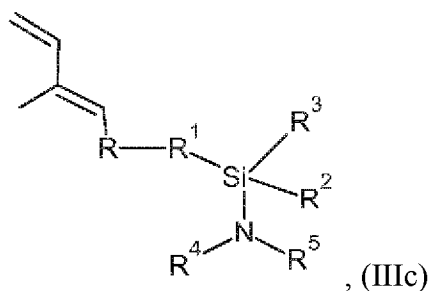
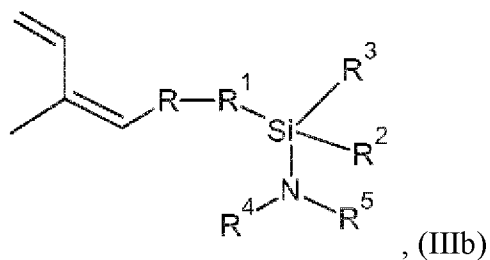
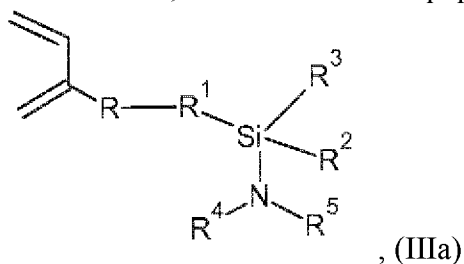
В публикациях WO2016/162473 А1 и WO2016/162528 А1 раскрываются аминосилил-функционализированные стиролы и способы их получения, а также использование стирольных производных при получении их сополимеров.

В публикации ЕР 3 064 546 А1 излагается информация об использовании винилсиланов при производстве каучуков. В публикации ЕР 2 857 446 А1 излагается информация о сопряженном диеновом полимере, произведенном из сопряженного диена, мономерного элементарного звена V^1-S^1 и мономерного элементарного звена V^2-A^2 , где каждый из V^1 и V^2 представляет собой гидрокарбильную группу, содержащую полимеризуемую двойную связь углерод-углерод, S^1 представляет собой замещенную силильную группу, а A^2 представляет собой аминогруппу или азотсодержащую гетероциклическую группу.

В соответствии с этим, одна цель изобретения заключается в предложении сопряженных диеновых мономеров для производства синтетических каучуков. Данные

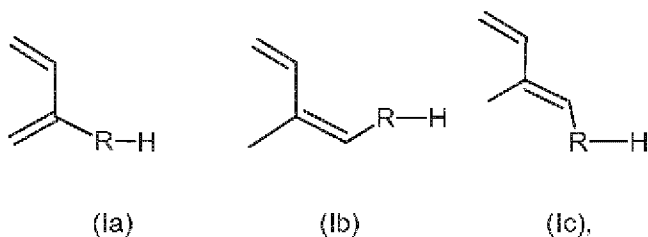
сопряженные диеновые мономеры должны иметь в своей основе легко доступные материалы исходного сырья и должны быть доступными при использовании простых маршрутов синтеза. Помимо этого, сопряженные диеновые мономеры должны быть универсально применимыми, то есть, применимыми в широком спектре различных способов полимеризации, и должны придавать выгодные свойства каучукам, каучуковым композициям и покрышкам, произведенным из них.

Как это теперь к удивлению было установлено в соответствии с настоящим изобретением, вопрос достижения данной цели разрешается при использовании конкретных сопряженных диенов, характеризующихся наличием аминосилил-функционализации. Функционализированные сопряженные диены изобретения выбирают из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)



где

- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описываемых формулами (Ia), (Ib), (Ic)



из которого производят функционализированный сопряженный диен, описывающийся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

- R^1 выбирают из

i) одинарной связи,
ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR^6 и группы SiR^7R^8 ; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR^6 и группы SiR^7R^8 ;

- R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

или

ii) R^4 и R^5 являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота.

Функционализированные сопряженные диены изобретения при использовании, например, в ходе производства растворного стирол-бутадиенового каучука (S-SBR) и бутадиенового каучука, получение которого катализируют при использовании (например, неодимового) катализатора Циглера-Натта, (Nd-BR) увеличивают взаимодействие между полимером и наполнителями и, таким образом, диспергирование наполнителя в полимерной матрице, способствуя улучшению динамических и механических свойств составов для протекторов покрышек.

В первом аспекте настоящее изобретение относится к способам получения функционализованного сопряженного диена.

Во втором аспекте изобретение относится к функционализованному сопряженному диену.

В третьем аспекте изобретение относится к использованию функционализированных сопряженных диенов при производстве эластомерного сополимера.

В четвертом аспекте изобретение относится к способу производства сополимерного компонента, содержащего сополимер, подвергнутый реакции сочетания, и сополимер, подвергнутый реакции модифицирования в концевом положении.

В пятом аспекте изобретение относится к способу производства эластомерного сополимера, включающему условия проведения анионной полимеризации.

В шестом аспекте изобретение относится к способу производства эластомерного сополимера, включающему условия проведения полимеризации Циглера-Натта.

В седьмом аспекте изобретение относится к эластомерному сополимеру.

В восьмом аспекте изобретение относится к способу производства каучука.

В девятом аспекте изобретение относится к каучуку.

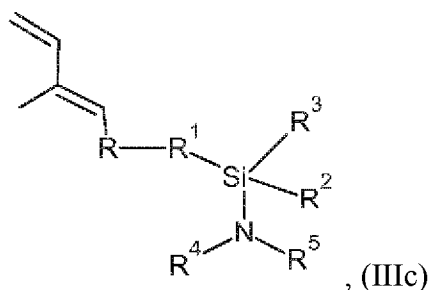
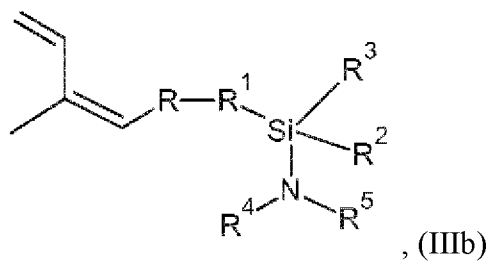
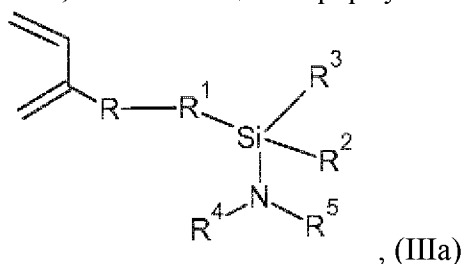
В десятом аспекте изобретение относится к каучуковой композиции.

В одиннадцатом аспекте изобретение относится к компоненту покрывки.

В заключение, в двенадцатом аспекте изобретение относится к покрывке.

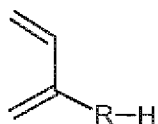
Подробное описание изобретения

В первом варианте осуществления первого аспекта изобретение относится к способу получения функционализованного сопряженного диена, выбираемого из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)

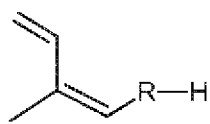


где

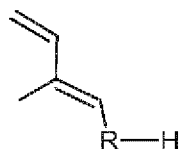
- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описываемых формулами (Ia), (Ib), (Ic)



(Ia)



(Ib)



(Ic),

из которого производят функционализированный сопряженный диен, описываемый формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

- R^1 выбирают из

i) одинарной связи,

ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR^6 и группы SiR^7R^8 ; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR^6 и группы SiR^7R^8 ;

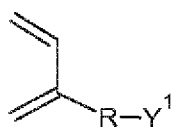
- R^2, R^3, R^6, R^7, R^8 могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

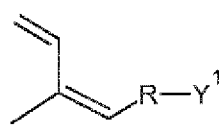
или

ii) R^4 и R^5 являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота,

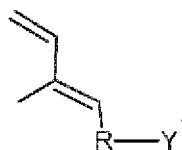
при этом способ включает проведение реакции, в условиях проведения реакции Гриньяра, между галогенидом сопряженного диена, выбираемым из группы соединений, описываемых формулами (IIa), (IIb), (IIc)



(IIa)



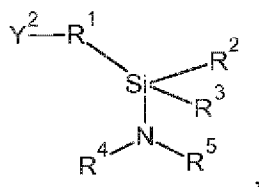
(IIb)



(IIc),

где Y^1 выбирают из атомов фтора, хлора, брома и иода (и Y^1 предпочтительно представляет собой атом хлора),

и соединением, описываемым формулой (IV),



(IV)

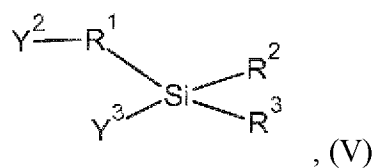
где Y^2 выбирают из атомов фтора, хлора, брома и иода.

Во втором варианте осуществления первого аспекта изобретение относится к способу получения функционализованного сопряженного диена, выбираемого из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), при этом способ включает

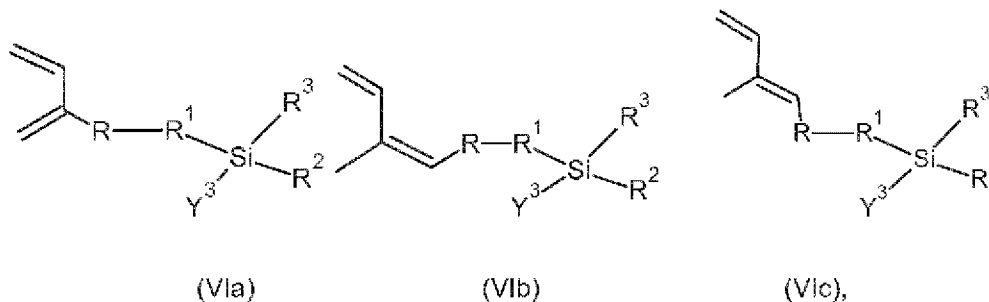
А) проведение реакции, в условиях проведения реакции Гриньяра, между галогенидом сопряженного диена, выбираемым из группы соединений, описываемых

формулами (IIa), (IIb), (IIc)

и соединением, описываемым формулой (V)

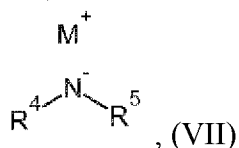


где Y^2 и Y^3 независимо выбирают из атомов фтора, хлора, брома и иода, и предпочтительно каждый из Y^2 и Y^3 представляет собой атомы хлора, что в результате приводит к получению соединения, описываемого формулами (VIa), (VIb), (VIc)



и

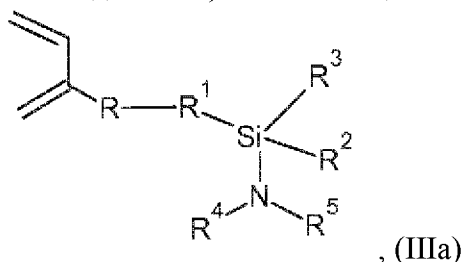
В) проведение реакции между соединением, описываемым формулами (VIa), (VIb), (VIc), и амидом, описываемым формулой (VII)

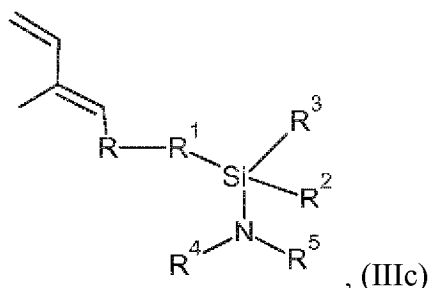
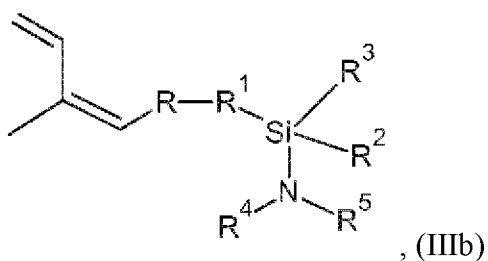


где М представляет собой атом щелочного металла, выбираемый из атомов лития, натрия и калия, и М предпочтительно представляет собой атом натрия.

Получение промежуточного соединения в виде галогенида сопряженного диена, описываемого формулами (IIa), (IIb), (IIc), где Y^1 представляет собой атом хлора, может быть проведено при использовании хлорирующего агента, включающего трихлоризоциануровую кислоту, дихлоризоциануровую кислоту, соль, образованную из щелочного металла и дихлоризоциануровой кислоты, или их смесь. Дополнительные подробности в отношении синтеза данного промежуточного соединения в виде хлорида сопряженного диена представлены в публикации РСТ/EP2018/070768.

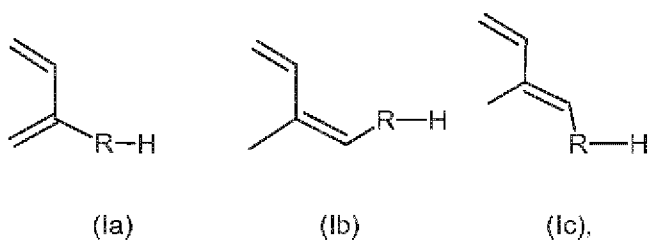
Функционализированный сопряженный диен второго аспекта изобретения выбирают из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)





где

- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описывающихся формулами (Ia), (Ib), (Ic)



из которого производят функционализированный сопряженный диен, описывающийся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

- R¹ выбирают из

i) одинарной связи,

ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸;

- R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R⁴ и R⁵ могут быть идентичными или различными, и каждый из R⁴ и R⁵ независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

или

ii) R⁴ и R⁵ являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно

один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота.

В описании настоящего изобретения органильная группа является группой любого органического заместителя вне зависимости от ее функционального типа, характеризующейся наличием одной свободной валентности на атоме углерода. Предпочтительно органильная группа содержит от 1 до 10 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота, или арильную, гетероарильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота.

Также органильная группа является группой любого органического заместителя вне зависимости от ее функционального типа, характеризующейся наличием двух свободных валентностей на одном атоме углерода или одной свободной валентности на каждом из двух атомов углерода.

Предпочтительно R^1 функционализованного сопряженного диена настоящего изобретения представляет собой i) одинарную связь.

Предпочтительно R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота, или арильную, гетероарильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота.

Кроме того, предпочтается, чтобы R^2 , R^3 , R^6 , R^7 и R^8 были бы идентичными или различными и представляли бы собой линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную гидрокарбильную группу (предпочтительно содержащую от 1 до 10 атомов углерода). Кроме того, предпочтительно R^2 , R^3 , R^6 , R^7 и R^8 являются идентичными или различными и представляют собой линейную или разветвленную алкильную, арильную или алкарильную группу; более предпочтительно R^2 , R^3 , R^6 , R^7 и R^8 являются идентичными или различными и представляют собой CH_3 или C_6H_5 , в частности, все R^2 , R^3 , R^6 , R^7 и R^8 представляют собой CH_3 .

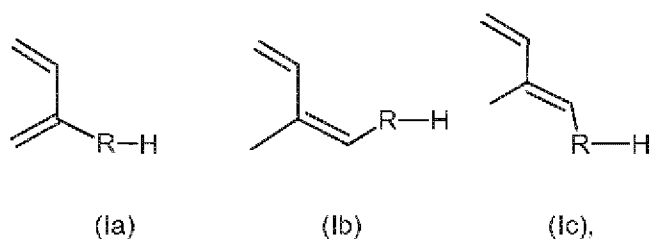
В соответствии с изобретением каждый из R^4 и R^5 представляет собой группу, которая, по меньшей мере, содержит атом углерода, связанный с атомом азота, то есть, группы R^4 и R^5 не являются связанными с атомом азота через любой гетероатом, который может необязательно присутствовать в R^4 или R^5 .

В варианте осуществления i) R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую гидрокарбильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, гидрокарбильную группу, необязательно содержащую, по меньшей мере, один гетероатом, выбираемый из атома кремния, атома кислорода и атома азота; гидрокарбильная группа является насыщенной или ненасыщенной.

Предпочтительно i) R^4 и R^5 являются идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой линейную, разветвленную или циклическую, насыщенную или ненасыщенную алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, алкильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота; или ii) R^4 и R^5 являются идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода, алкильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота.

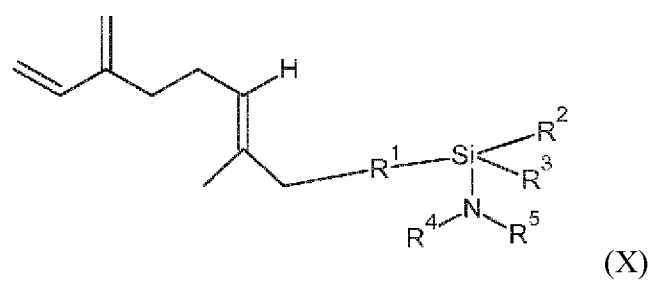
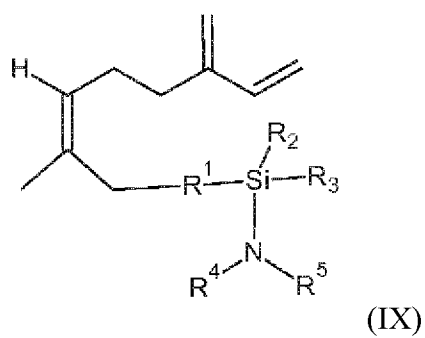
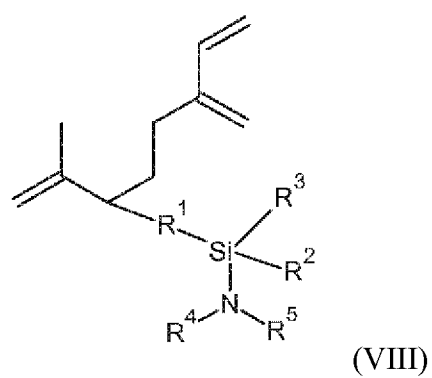
Предпочтается, чтобы R^4 и R^5 были бы идентичными и представляли бы собой линейную, разветвленную или циклическую, насыщенную или ненасыщенную алкильную группу. Более предпочтительно R^4 и R^5 являются идентичными и представляют собой $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ или CH_3 . Наиболее предпочтительно R^4 и R^5 являются идентичными и представляют собой $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Сопряженный диен, выбираемый из группы соединений, описывающихся формулами (Ia), (Ib), (Ic)

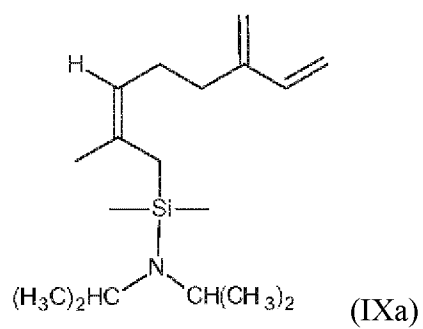
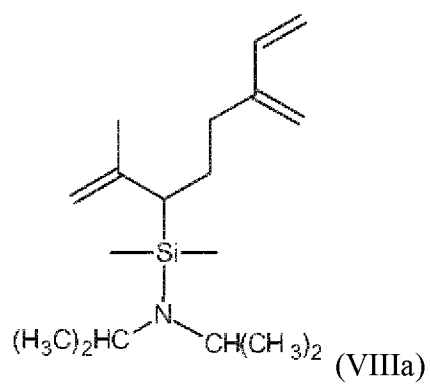


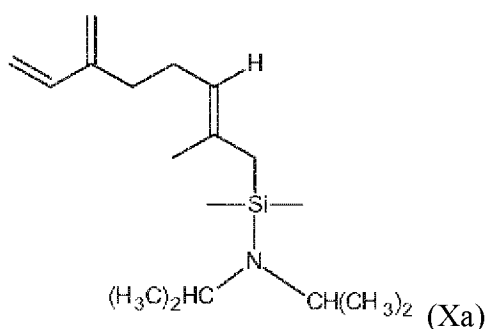
из которого производят функционализированный сопряженный диен, описывающийся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода. Предпочтительно R представляет собой линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную гидрокарбиленовую, гидрокарбилиденовую или гидрокарбилидиновую группу; более предпочтительно R представляет собой разветвленную, ненасыщенную гидрокарбиленовую группу; наиболее предпочтительно сопряженный диен, описывающийся формулами (IIa), (IIb), (IIc), выбирают из терпенов и 4,8-диметил-1,3,7-нонтриена. Еще более предпочтительно терпен выбирают из мирцена и оцимена, наиболее предпочтительно терпен представляет собой мирцен, выбираемый из α -мирцена и β -мирцена.

Функционализированный сопряженный диен, соответствующий изобретению, во всех аспектах наиболее предпочтительно представляет собой производное мирцена, описываемое формулами (VIII), (IX) или (X)



В частности, производное мирцена описывается формулами (VIIIa), (IXa) или (Xa)





В третьем аспекте настоящее изобретение относится к использованию одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов из второго аспекта при производстве эластомерного сополимера. Эластомерный сополимер предпочтительно содержит, в дополнение к одному или нескольким элементарным звеньям, произведенным из одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), элементарные звенья, произведенные из одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров.

Сопряженный диеновый мономер, который используют при производстве эластомерного сополимера, соответствующего третьему аспекту изобретения, 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 представляет собой 1,3-бутадиен.

Предпочтительно использование, соответствующему третьему аспекту, относится к производству эластомерного сополимера в результате проведения 1) анионной полимеризации или 2) координационной полимеризации.

Предпочитаются, кроме того, содержание в эластомерном сополимере элементарных звеньев, произведенных из одного или нескольких винилароматических мономеров. Винилароматический мономер 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, винилароматический мономер представляет собой стирол.

В соответствии с изобретением количество элементарных звеньев, произведенных из одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), предпочтительно находится в диапазоне от 0,05 до 5% (масс.) при расчете на массу эластомерного сополимера, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 1,5% (масс.), наиболее предпочтительно в диапазоне от 0,4 до 1,2% (масс.), например, в диапазоне от 0,6 до 1,0%

(масс.), таким образом, как составляет приблизительно 0,8% (масс.).

Использование, соответствующее третьему аспекту, может относиться к полученному при использовании щелочного металла солевому производному функционализованного сопряженного диена, выбираемого из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), в качестве инициатора анионной сополимеризации одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров, необязательно одного или нескольких винилароматических мономеров и необязательно одного или нескольких функционализованных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc).

В четвертом аспекте изобретение относится к способу производства сополимерного компонента, содержащего сополимер, подвергнутый реакции сочетания, и сополимер, подвергнутый реакции модифицирования в концевом положении, при этом способ включает следующие далее стадии:

(1) получение инициаторного компонента, где инициаторный компонент предпочтительно содержит одно или несколько полученных при использовании щелочного металла солевых производных одного или нескольких функционализованных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc),

(2) введение мономерного компонента, включающего

i) один или несколько функционализованных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc),

ii) один или несколько сопряженных диеновых мономеров и

iii) необязательно один или несколько винилароматических мономеров,

в контакт с инициаторным компонентом для иницирования анионной сополимеризации;

(3) продолжение сополимеризации для получения в результате сополимера;

(4) необязательно продолжение сополимеризации при получении сополимера в присутствии одного или нескольких функционализованных мономеров для получения в результате функционализованного сополимера;

(5) реакция сочетания между частью сополимера со стадии (3) или функционализованного сополимера со стадии (4) и одним или несколькими агентами реакции сочетания для получения в результате сополимера, подвергнутого реакции сочетания; и

(6) реакция модифицирования в концевом положении между частью сополимера со стадии (3) или функционализованного сополимера со стадии (4) и одним или несколькими агентами реакции модифицирования в концевом положении для получения в результате сополимера, подвергнутого реакции модифицирования в концевом положении.

В пятом аспекте изобретение относится к способу производства эластомерного сополимера, включающему воздействие на

i) один или несколько функционализованных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc),

- ii) один или несколько сопряженных диеновых мономеров и
- iii) необязательно один или несколько винилароматических мономеров

условий проведения анионной полимеризации. Предпочтительно условия проведения анионной полимеризации включают инициирование полимеризации, используя полученное при использовании щелочного металла солевое производное одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, описывающихся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), где атом щелочного металла выбирают из атомов лития, натрия и калия.

При использовании анионной полимеризации могут быть получены сополимеры, обладающие линейной структурой или звездообразной структурой. Также может быть осуществлено разветвление при использовании, например, дивинилбензола. Прогнозирование уровня разветвления является затруднительным, поскольку затруднительным является фракционирование с разделением на конкретные полимерные фракции. Таким образом, более уместным является определение сополимеров, которые получаются в результате проведения анионной полимеризации, по их коэффициенту полидисперсности M_w/M_n , который обычно представляет собой нижеследующее:

- Линейный сополимер: от 1,01 до 2,0;
- Сополимер, подвергнутый реакции сочетания: от 1,1 до 3; и
- Разветвленный сополимер: от 1,1 до 8,0.

В соответствии с шестым аспектом изобретение относится к способу производства эластомерного сополимера, включающему воздействие на

i) один или несколько функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описывающихся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc),

и

ii) один или несколько сопряженных диеновых мономеров
условий проведения полимеризации Циглера-Натта.

При проведении координационной полимеризации сопряженного диена (такого как 1,3-бутадиен) используют катализатор Циглера-Натта. Обычные катализаторные композиции представляют собой двухкомпонентные, трехкомпонентные или четырехкомпонентные системы. Двухкомпонентные системы содержат хлорид каталитического металла (например, хлорид Ni, Co, Ti, Nd, V, Ti, Zr или Fe) и сокатализатор (например, алюминийалкильное или магнийалкильное соединение). В трехкомпонентных катализаторных системах безгалогенидный предшественник металла (такой как фосфат неодима) объединяют с сокатализатором (таким как алюминий- или магнийалкил) и донором галогенида. Добавление доноров галогенида к безгалогенидным катализаторным системам значительно увеличивает активности катализаторов и уровни содержания элементарных цис-1,4- или транс-1,4-звеньев. В четырехкомпонентных катализаторных системах используют сольбилизирующий агент либо для металлической соли, либо для донора галогенида в дополнение к компонентам, которые используют в трехкомпонентных системах.

Условия проведения полимеризации Циглера-Натта, следовательно,

предпочтительно включают катализаторную систему, содержащую 1) хлорид металла и 2) сокатализатор. Более предпочтительно хлорид металла 1) выбирают из хлоридов одного или нескольких представителей, выбираемых из Ni, Co, Ti, Nd, V, Ti, Zr и Fe, а сокатализатор 2) выбирают из одного или нескольких алюминий- и магнийалкильных соединений. Также условия проведения полимеризации Циглера-Натта могут включать присутствие дополнительных мономеров.

В альтернативном варианте, предпочтается, чтобы условия проведения полимеризации Циглера-Натта включали бы катализаторную систему, содержащую 1) негалогенидное соединение металла, 2) сокатализатор и 3) соединение донора галогенида. Негалогенидное соединение металла 1) предпочтительно представляет собой одно или несколько соединений Nd; более предпочтительно соединение Nd выбирают из карбоксилатов неодима, алколюатов неодима, фосфатов неодима, фосфонатов неодима, неодималлильных соединений, циклопентадиенильных комплексов неодима, амидов неодима и ацетилацетонатов неодима.

Катализаторы, наиболее эффективные для производства полибутадиена, характеризующегося высоким уровнем содержания элементарных цис-звеньев, представляют собой трехкомпонентные системы на основе неодима, где используются предшественники катализаторов, такие как 1) карбоксилаты неодима (например, версатат неодима (III) (NdV), октаноат неодима (III) (NdO), изооктаноат неодима (III) (NdIO), нафтенат неодима (III) (NdN); 2) алколюаты неодима (например, Nd(OBu)₃, Nd(OiPr)₃); 3) фосфаты и фосфонаты неодима (например, бис(2-этилгексил)фосфат (NdP), бис(2-этилгексанол)фосфонат неодима); 4) неодималлильные соединения; 5) циклопентадиенильные комплексы неодима (например, дихлорид моноциклопентадиенилнеодима (CpNdCl₂), моноциклопентадиенилдиалкилнеодим (CpNdR₂), моноциклопентадиенилдиаллилнеодим (CpNd(η³-C₃H₅)₂), соли моноциклопентадиенилтрисаллилнеодима (например, Li[CpNd(η³-C₃H₅)₃]), моноклорид дициклопентадиенилнеодима (Cp₂NdCl), дициклопентадиенилмоноалкилнеодим (Cp₂NdR), производные дициклопентадиенилнеодима с силиленовой мостиковой связью (например, [R₂Si(Cp)₂]Nd(Cl/R)); 6) амиды неодима (например, Nd(N(SiMe₃)₂)₃); или 7) ацетилацетонаты неодима, в комбинации с одним или несколькими сокатализаторами, такими как: AlMe₃ (TMA), AlEt₃ (TEA), AlⁱBu₃ (TIBA), AlOct₃, метилалюмоксан (MAO), тетраизобутилдиалюмоксан (TIBAO), B(C₆F₅)₃, модифицированный метилалюмоксан (MMAO), гексаизобутилалюмоксан (HIBAO), гидрид диизобутилалюминия (DIBAH), MgR₂, AlPr₃, AlBu₃, AlHex₃, AlOct₃, AlDodec₃, AlEt₃ или AlMe₃.

Примерами доноров галогенидов являются SiCl₄, сесквихлорид этилалюминия (EASC), хлорид диэтилалюминия (DEAC), хлорид диметилалюминия, бутилхлорид (BuCl), хлорид дибутилалюминия, AlBr₃, EtAlCl₂ и Me₃SiCl.

Сополимер, который производят в соответствии с шестым аспектом, то есть, в результате проведения координационной полимеризации, предпочтительно обладает линейной структурой или разветвленной структурой. Структура полимера определяется

катализаторной композицией и обычно соответствует нижеследующему (M_w/M_n):

- Линейный сополимер: от 1,5 до 5,0,
- Разветвленный сополимер: от 1,5 до 20,0.

В соответствии с седьмым аспектом изобретение относится к эластомерному сополимеру, содержащему повторяющиеся элементарные звенья, которые производят из

А) от 0,05% (масс.) до 5% (масс.), при расчете на массу сополимера, одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc);

В) от 45% (масс.) до 99,95% (масс.), при расчете на массу сополимера, одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров;

С) от 0% (масс.) до 50% (масс.), при расчете на массу сополимера, одного или нескольких винилароматических мономеров.

Количество В) сопряженного диенового мономера в эластомерном сополимере из седьмого аспекта предпочтительно находится в диапазоне от 50 до 92% (масс.) при расчете на массу сополимера, более предпочтительно от 60 до 90% (масс.) при расчете на массу сополимера, в частности, от 65 до 80% (масс.) при расчете на массу сополимера.

Винилароматический мономер, в случае присутствия такового, 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, винилароматический мономер представляет собой стирол.

Количество С) винилароматического мономера в эластомерном сополимере, соответствующем седьмому аспекту настоящего изобретения, предпочтительно находится в диапазоне от 8 до 45% (масс.) при расчете на массу сополимера, более предпочтительно от 10 до 40% (масс.) при расчете на массу сополимера, в частности, от 20 до 35% (масс.) при расчете на массу сополимера.

В альтернативном варианте, эластомерный сополимер включает менее, чем 1% (масс.) С) винилароматического мономера (а предпочтительно не включает С) винилароматического мономера), и количество В) сопряженного диенового мономера находится в диапазоне от 95 до 99,95% (масс.) при расчете на массу сополимера, предпочтительно от 98 до 99,6% (масс.) при расчете на массу сополимера, в частности, от 99,0 до 99,4% (масс.) при расчете на массу сополимера.

Сопряженный диеновый мономер в эластомерном сополимере, соответствующем седьмому аспекту, 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. Сопряженный диеновый мономер, в

частности, представляет собой 1,3-бутадиен.

Эластомерный сополимер, соответствующий изобретению, может содержать элементарные звенья, обладающие линейной структурой.

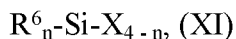
Также сополимер может содержать элементарные звенья, обладающие разветвленной структурой.

Помимо этого, эластомерный сополимер может содержать элементарные звенья, обладающие звездообразной структурой и производимые в результате проведения реакции между живым линейным сополимером, содержащим металлсодержащую концевую группу, и одним или несколькими агентами реакции сочетания в условиях проведения анионной полимеризации. Агент реакции сочетания может представлять собой

I) агент реакции сочетания на основе галогенида олова (предпочтительно агент реакции сочетания на основе галогенида олова представляет собой тетрахлорид олова),

или

II) агент реакции сочетания на основе галогенида кремния (предпочтительно агент реакции сочетания 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-трисилагептан-1,2,3,4,5,6-гексакис[2-(метилдихлорсилил)этил]бензола и галогенидов алкилкремния, описываемых общей формулой (XI)



где R^6 представляет собой одновалентную алифатическую углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или одновалентную ароматическую углеводородную группу, содержащую от 6 до 18 атомов углерода; n представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 2; а X может представлять собой атом хлора, брома, фтора или иода).

В эластомерном сополимере, соответствующем седьмому аспекту, фракция элементарных звеньев, обладающих звездообразной структурой, предпочтительно находится в диапазоне между 0 и 75% (масс.) сополимера.

В соответствии с восьмым аспектом изобретение относится к способу производства каучука, включающему вулканизацию эластомерного сополимера, соответствующего седьмому аспекту, в присутствии одного или нескольких вулканизирующих агентов.

В соответствии с девятым аспектом изобретение относится к каучуку, который может быть получен в соответствии со способом восьмого аспекта.

В соответствии с десятым аспектом изобретение относится к каучуковой композиции, содержащей x) каучуковый компонент, содержащий каучук, соответствующий девятому аспекту. Предпочтительно каучуковая композиция, кроме того, содержит y) один или несколько наполнителей. Наполнитель предпочтительно выбирают из группы, состоящей из диоксида кремния и технического углерода. Наиболее

предпочтительно каучуковая композиция содержит у) как диоксид кремния, так и технический углерод.

В одном предпочтительном варианте осуществления десятого аспекта количество наполнительного компонента у) в каучуковой композиции находится в диапазоне от 10 до 150 массовых частей по отношению к 100 массовым частям каучукового компонента х) (ч./сто ч. каучука). Предпочтительно количество наполнительного компонента у) находится в диапазоне от 20 до 140 ч./сто ч. каучука. Более предпочтительно количество наполнительного компонента у) находится в диапазоне от 30 до 130 ч./сто ч. каучука.

Предпочтительно каучуковый компонент х) в каучуковой композиции, соответствующей десятому аспекту, в дополнение к этому содержит один или несколько дополнительных каучуковых полимеров. Предпочтается, чтобы дополнительный каучуковый полимер выбирали бы из группы, состоящей из натурального каучука, синтетического изопренового каучука, бутадиенового каучука, стирол-бутадиенового каучука, этилен- α -олефинового сополимерного каучука, этилен- α -олефин-диенового сополимерного каучука, акрилонитрил-бутадиенового сополимерного каучука, хлоропренового каучука и галогенированного бутилкаучука.

Компонент покрышки, соответствующий одиннадцатому аспекту изобретения, содержит каучуковую композицию, соответствующую десятому аспекту. Предпочтительно компонент покрышки представляет собой протектор покрышки.

Покрышка, соответствующая двенадцатому аспекту изобретения, включает компонент покрышки из одиннадцатого аспекта.

Преимущества настоящего изобретения становятся более очевидными после ознакомления со следующими далее примерами. Если только не будет указываться на другое, то все уровни процентного содержания будут приводиться при расчете на массу.

Примеры

I. Синтез мономеров: Пример 1a

В реактор вместимостью 1 л, снабженный магнитным перемешивающим устройством, капельной воронкой и дефлегматором, снабженным приставкой для введения газа и масляным клапаном (шайбой Зайцева), в атмосфере аргона загружали металлический магний (13,2 г, 0,55 моль) с последующим добавлением сухого и обескислороженного тетрагидрофурана (THF, 200 мл) и гидрида диизобутилалюминия (DIBALH) $[(i\text{-Bu})_2\text{AlH}]$ (1 мл, 5,61 ммоль]. Это проводили при комнатной температуре при перемешивании содержимого реактора. Активирование магния проводили вплоть до прекращения выделения пузырьков водорода. После этого к активированному металлическому магнию добавляли (*N*, *N*-диизопропиламино)диметилхлорсилан (96,89 г, 0,50 моль) и остающуюся часть (300 мл) растворителя. Капельную воронку заполняли хлормирценом (90,46 г, 0,53 моль). На стадии инициирования реакции в смесь (без перемешивания содержимого реактора) покапельно добавляли 8,00 мл хлормирцена. При наблюдении явных симптомов прохождения реакции начинали дозирование остающегося количества хлормирцена с такой скоростью, чтобы содержимое реактора слегка кипело бы на протяжении приблизительно

2 часов. После завершения дозирования хлормирцена температуру реактора выдерживали в диапазоне 40°C на протяжении одного часа с последующим охлаждением до комнатной температуры. Для нейтрализации небольшого избытка реагента Гриньяра добавляли 0,6 мл воды. После этого при пониженном давлении из послереакционной смеси выпаривали растворитель и к остатку реакции добавляли 1,0 л н-гексана. Полученную суспензию отфильтровывали, а осадок промывали при использовании трех порций н-гексана по 200 мл каждая. После этого при пониженном давлении из полученного фильтрата выпаривали растворитель при 40°C вплоть до достижения постоянного давления. Получали 146,30 г продукта с выходом 91%.

ГХ-МС: 43 (2,85), 59 (13,97), 73 (12,42), 86 (2,46), 100 (4,14), 116 (37,16), 151 (1,84), 158 (100,00), 159 (14,65), 278 (0,64), 293 (0,35)

II. Синтетические примеры для функционализированных каучуков

II.1 Использование функционализованного мирцена при анионной полимеризации

В целях получения более подробной информации относительно синтеза и свойств эластомеров, произведенных в соответствии с настоящим изобретением, в приведенных ниже примерах 2b, 3b и 4b описываются функционализированные стирол-бутадиеновые сополимеры, обладающие точно контролируемой микро- и макроструктурой и содержащие функциональные группы, которые сопоставляют с нефункционализированным сополимером, который описывается в сравнительном примере 1b.

Полимеризация

Стадия инертизации:

В продуваемый азотом двухлитровый реактор добавляли циклогексан (1,2 кг), который подвергали обработке при использовании 1 грамма раствора н-бутиллития в циклогексане при 1,6 моль/л. Раствор нагревали до 70°C и интенсивно перемешивали на протяжении 10 минут для проведения очищения и инертизации реактора. После этого растворитель удаляли через сливной клапан и еще раз продували азот.

Пример 1b (справочный)

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 элементарных звеньев, произведенных из бутадиена. Раствор внутри реактора нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали на протяжении всего способа. При достижении желательной температуры добавляли н-бутиллитий (0,045 ммоль) для осуществления гашения остаточных примесей. После этого для инициирования способа полимеризации добавляли н-бутиллитий (0,845 ммоль). Реакцию проводили в рамках изотермического способа на протяжении 60 минут. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($5,25 \times 10^{-2}$ ммоль). На протяжении 5 минут проводили

реакцию сочетания. Обрыв цепи для реакционного раствора проводили при использовании продутого 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 на протяжении ночи в вакуумной печи.

Пример 2b (производное мирцена из примера в качестве сомономера)

В инертизированный двухлитровый реактор добавляли циклогексан (820 г) с последующим добавлением стирола (31 г), функционализованного мирцена из примера 1a (0,59 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) в целях обеспечения статистического включения стирольного мономера и увеличения уровня содержания винила для элементарных звеньев, произведенных из бутадиена. Раствор внутри реактора нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали на протяжении всего способа. При достижении желательной температуры добавляли н-бутиллитий (0,045 ммоль) для осуществления гашения остаточных примесей. После этого для инициирования способа полимеризации добавляли н-бутиллитий (0,845 ммоль). Реакцию проводили в рамках изотермического способа на протяжении 60 минут. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($6,30 \times 10^{-2}$ ммоль). На протяжении 5 минут проводили реакцию сочетания. Обрыв цепи для реакционного раствора проводили при использовании продутого 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 на протяжении ночи в вакуумной печи.

Пример 3b (производное мирцена из примера 1a в качестве как инициаторного компонента, так и сомономера)

В инертизированный двухлитровый реактор добавляли циклогексан (820 г) с последующим добавлением стирола (31 г), функционализованного мирцена из примера 1a (0,59 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, произведенных из бутадиена. Раствор внутри реактора нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали на протяжении всего способа. При достижении данной температуры в реактор добавляли н-бутиллитий (0,045 ммоль) для осуществления гашения остаточных примесей.

В бюретке смешивали друг с другом н-бутиллитий (1,23 ммоль) и функционализированный мирцен из примера 1a (0,38 г), время контактирования составляло приблизительно 15 минут, а после этого добавляли смесь для инициирования способа

полимеризации. Реакцию проводили в рамках изотермического способа на протяжении 60 минут. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($6,30 \times 10^{-2}$ ммоль). На протяжении 5 минут 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 на протяжении ночи в вакуумной печи.

Пример 4b (непрерывная полимеризация)

Бутадиен-стирольный сополимер получали в каскаде из трех реакторов непрерывного действия, имеющих объем, соответственно, 10 л (реактор 1), 20 л (реактор 2) и 10 л (реактор 3), где каждый реактор снабжали лопастным перемешивающим устройством. Скорость перемешивания находилась в диапазоне 150-200 об./мин, и коэффициент заполнения реактора соответствовал уровню в диапазоне 50% - 60%. В первый реактор дозировали гексан, стирол, 1,3-бутадиен, 1,2-бутадиен (добавка для предотвращения гелеобразования), DTHFP и функционализированный мирцен из примера 1a (последние три реагента в виде растворов в гексане) при расходах, соответственно, 10752,00 г/час, 398,00 г/час, 1499,00 г/час, 19,00 г/час, 102,00 г/час и 46,03 г/час. Расход н-бутиллития (в виде раствора в гексане) составлял 107,00 г/час, а расход функционализованного мирцена из примера 1a (в виде раствора в гексане) составлял 153,92 г/час. Потоки н-бутиллития и смеси с составом 50/50 (масс.) из функционализованного мирцена из примера 1a смешивались друг с другом в трубчатом статическом смесителе перед поступлением в реактор, и время контактирования составляло приблизительно 15 минут. Температура в реакторах находилась в диапазоне от 70°C до 85°C. Для получения разветвленного каучука добавляли тетрахлорид кремния на впускном отверстии в реактор 3, на входе в статический смеситель, при соотношении SiCl_4 /активное соединение н-бутиллитий 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/час).

Полимерный раствор впоследствии переводили в отпариватель. В полимерный раствор добавляли дистиллированную воду в количестве, в два раза большем, чем совокупная масса полимерного раствора, а также регулятор значения pH и мыло, а после этого содержимое отпаривателя подвергали обработке водяным паром. Отпарку проводили вплоть до удаления всего количества растворителя и получали каучуковую крошку. После этого каучуковую крошку удаляли из отпаривателя, охлаждали до комнатной температуры, размалывали и высушивали в потоке горячего воздуха.

Определение характеристик

Уровень содержания винила (%)

Определяют при использовании метода ^1H -ЯМР при 600 МГц на основании

документа BS ISO 21561:2005.

Уровень содержания связанного стирола (%)

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

Определение молекулярной массы

Гельпроникающую 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 ($^{\circ}\text{C}$)

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

Вязкость по Муни ($ML (1+4)/100^{\circ}\text{C}$)

Определяют на основании документа ASTM D 1646-07 при использовании большого ротора в условиях предварительного нагревания=1 минута, рабочего времени ротора=4 минуты и температуры=100 $^{\circ}\text{C}$.

Характеристики вулканизации

Определяют на основании документа ASTM D6204, при использовании анализатора переработки каучука RPA 2000 Alpha Technologies, рабочее время=30 минут и температура=170 $^{\circ}\text{C}$.

Оценка и измерение свойств каучуковой композиции

Вулканизованный каучуковый состав получали при использовании полимера, полученного в каждом из примеров, и измеряли следующие далее параметры испытаний

i) *Параметры прогнозирования покрышки ($tg \delta$ при 60 $^{\circ}\text{C}$, $tg \delta$ при 0 $^{\circ}\text{C}$, $tg \delta$ при -10 $^{\circ}\text{C}$)*

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 динамической деформации=2%, частоты=10 Гц, в температурном диапазоне от -70 до 70 $^{\circ}\text{C}$, при скорости нагревания 2,5 К/мин.

ii) *Эластичность по упругому отскоку*

Определяют на основании документа ISO 4662.

Таблица 1 демонстрирует результаты по определению характеристик четырех образцов, синтезированных для данного исследования.

Таблица 1

Пример	M_n [г/моль]	M_w [г/моль]	M_w/M_n	Уровень содержания винила [%] ¹	Уровень содержания стирола [%]	% F [% (масса)]	MV [1+4]	Tg [$^{\circ}\text{C}$]
--------	-------------------	-------------------	-----------	--	--------------------------------	-----------------	----------	---------------------------

1b (сравн .)	222300	318800	1,43	62,1	21,3	0	60,3	- 26,1
2b	229100	316200	1,38	61,5	21,1	0,39	57,3	- 24,4
3b	226400	319900	1,41	62,3	21,7	0,65	62,4	- 25,2
4b	185800	329100	1,77	61,9	21,5	0,62	51,8	- 23,4

¹ При расчете на уровень содержания 1,3-бутадиена

Компаундирование

При использовании каучуков, полученных, соответственно, в примерах 2b, 3b, 4b и сравнительном примере 1b, проводили компаундирование в соответствии с «рецептурой компаундирования для каучуковой композиции», продемонстрированной в таблице 2. 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, силановым аппретом, продуктом бРРД 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 на протяжении 24 часов. В целях кондиционирования для конечного прохода каучуковому составу давали возможность кондиционироваться на протяжении четырех часов. Конечное смешивание проводили на двухвалковых вальцах. Последнюю стадию использовали для добавления пакетов отвердителей. После этого каждый состав вулканизовали при 170°C на протяжении T_{95+1,5} минут (на основании результатов для анализатора RPA) в целях получения вулканизатов. Для каждого вулканизованного каучукового состава оценивали и измеряли вышеупомянутые характеристики отверждения, параметры прогнозирования покрышки и эластичность по упругому отскоку. Результаты демонстрируются в таблице 3.

Таблица 2

Компонент	ч./сто каучука	ч.
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
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 3

Пример	Эластичность по упругому отскоку (23°C), [%]	Эластичность по упругому отскоку (70°C), [%]	tg δ (60°C)	tg δ (0°C)	tg δ (- 10°C)
1с (сравн.)	32,2	54,9	0,192	0,514	0,663
2с	34,8	60,7	0,145	0,646	0,756
3с	37,7	66,1	0,134	0,644	0,788
4с	38,2	67,3	0,143	0,682	0,949

Исходя из данных результатов с очевидностью следует то, что в смеси с диоксидом кремния, в соответствии с оценкой на основании свойств в вулканизованном состоянии, вариант SSBR 3b, соответствующий изобретению, придает соответствующей каучуковой композиции 3с характеристики армирования, которые превосходят соответствующие характеристики, полученные при использовании контрольного варианта SSBR 1b и при использовании другого варианта SSBR 2b, соответствующего изобретению. Помимо этого, данные в таблице 3 демонстрируют то, что вариант SSBR 4b, полученный в результате проведения непрерывной полимеризации, обнаруживает лучшие характеристики армирования в сопоставлении с контрольным вариантом SSBR 1b и вариантом SSBR 2b.

Кроме того еще, параметры прогнозирования покрывки для каучуковой

композиции 3с, соответствующей изобретению, являются улучшенными в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции 1с и каучуковых композиций 2с и 4с (применительно к сопротивлению качению), соответствующих изобретению. Помимо этого, упомянутые параметры прогнозирования покрышки являются улучшенными для каучуковой композиции 2с, соответствующей изобретению, в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции 1с. Кроме того еще, параметры прогнозирования покрышки являются улучшенными для каучуковой композиции 4с, соответствующей изобретению, в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции 1с; 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 каучуковых композиций 1с, 2с и 3с.

II.2 Использование функционализованного мирцена в координационной полимеризации

В целях получения более подробной информации относительно синтеза и свойств эластомеров, произведенных в соответствии с настоящим изобретением, в приведенных ниже примерах 6b и 8b описываются функционализованные бутадиеновые гомополимеры, содержащие функциональные группы, которые сопоставляют с нефункционализованным гомополимером, который описывается в сравнительных примерах 5b и 7b. Количества материалов исходного сырья, использованных в данных примерах, перечисляются в таблице 4. Методы измерения и методы оценки свойств демонстрируются ниже.

Полимеризация (для получения дополнительной информации смотрите также вышеизложенную информацию относительно полимеров, полученных по анионному механизму)

В отношении катализаторной композиции и методики смотрите следующие далее публикации:

1. Lars Friebe, Oskar Nuyken and Werner Obrecht, «A Comparison of Neodymium Versatate, Neodymium Neopentolate and Neodymium Bis(2-ethylhexyl)phosphate in Ternary Ziegler Type Catalyst Systems With Regard to their Impact on the Polymerization of 1,3-Butadiene», in J. Macromol. Sci. A., (2005), 42, 7, 839-851.

2. Friebe, L., Nuyken, O., Windisch, H., and Obrecht, W. «Polymerization of 1,3-butadiene initiated by neodymium versatate/diisobutylaluminum hydride/ethylaluminum sesquichloride: Kinetics and conclusions about the reaction mechanism». in Macromol. Chem. Phys., (2002), 203, 8, 1055-1064.

Общее описание полимеризации:

Двадцатилитровый реактор заполняли сухим 1,3-бутадиеном и сухим растворителем (циклогексаном) и функционализированным мирценом из примера 1a и нагревали до 60°C. После этого добавляли катализатор в следующей далее последовательности: бис(2-этилгексил)фосфат неодима (NdP), гидрид диизобутилалюминия (DIBAH) (оба соединения

в виде растворов в циклогексане при 0,1 моль/л). Полимеризацию запускали в результате добавления сесквихлорида этилалюминия (EASC) (раствора в циклогексане при 1,0 моль/л). Раствор внутри реактора нагревали и непрерывно перемешивали в ходе всего способа. Температуру реакционной смеси выдерживали в диапазоне между 60 и 90°C. Реакцию в реакционном растворе обрывали при использовании продутного азотом изопропилового спирта и данный раствор быстро стабилизировали в результате добавления 2-метил-4,6-бис(октилсульфанилметил)фенола (при 1,0 ч./сто ч. каучука полимера).

Полимеры извлекали при использовании обыкновенной операции извлечения, используя отпарку растворителя, и высушивали в потоке горячего воздуха.

Подробная информация относительно условий проведения реакции, использующихся рецептур и характеристик полученных полимеров включается в приведенную ниже таблицу 4.

Таблица 4. Условия проведения реакции и характеристики полученных полимеров (координационная полимеризация), где n_M/n_{Nd} представляет собой молярное соотношение между мономером и неодимом, n_{Cl}/n_{Nd} представляет собой молярное соотношение между хлоридом и неодимом, n_{DIBAH}/n_{Nd} представляет собой молярное соотношение между DIBAH и неодимом, F% представляет собой уровень содержания в массовых процентах для функционализованного мирцена в полимерной цепи.

Прим ер	Условия проведения реакции						Результаты метода ГПХ			Результаты метода ИКПФ [%]			Результ аты метода ДСК	%F [% (масс.)] ¹	MV [1+4]
	T _{init} [°C]	Цикло гексан [г]	1,3- бутадиен [г]	n_M/n_N d	n_{Cl}/n_N d	n_{DIBAH}/n_{Nd}	Mn [кг/моль]	Mw [кг/моль]	Mw/Mn	Винил	1,4- цис	1,4- транс	Tg, °C		
5b	60	12000	1500	9250	2	6	156,3	292,3	1,87	0,2	97,8	2,0	- 105	0	66
6b	60	12000	1500	9250	2	7	148,1	265,1	1,79	0,3	98,0	1,7	- 105	0,98	60
7b	60	12000	1500	9250	2	8	119,2	243,2	2,04	0,3	97,6	2,1	- 104	0	43
8b	60	12000	1500	9250	2	8	121,7	244,6	2,01	0,2	97,8	2,0	- 104	0,96	45

¹ Теоретическое значение, некоторые сигналы от катализатора перекрываются с сигналами от функционализованного диена.

Определение характеристик (для получения дополнительной информации смотрите также вышеизложенную информацию относительно полимеров, полученных по анионному механизму)

Уровень содержания винила, уровень содержания элементарных цис-1,4-звеньев, уровень содержания элементарных транс-1,4-звеньев (%)

Микроструктуру бутадиенового каучука определяли при использовании инфракрасной спектроскопии (Thermo Scientific Nicolet Is10). Следующие далее пики использовали для количественного определения микроструктуры поли(бутадиена):

735 см^{-1} ($\delta(\text{цис-R-CH=CR-H})$, $\rightarrow$ цис-1,4, $\varepsilon = 0,192$),

912 см^{-1} ($\delta(\text{R-CH=CH-H})$, $\rightarrow$ винил (1,2), $\varepsilon = 1,0$),

965 см^{-1} ($\delta(\text{транс-R-CH=CR-H})$, $\rightarrow$ транс-1,4, $\varepsilon = 0,769$).

Методологию описывают в публикациях:

1. M. Kraft, Struktur und Absorptionsspektroskopie der Kunststoffe, VCH, Weinheim 1973, p. 73; и

2. E. O. Schmalz, W. Kimmer, Z. Anal. Chem. 1961, 181, 229.

Оценка и измерение свойств вулканизированной каучуковой композиции (для получения дополнительной информации смотрите также вышеизложенную информацию относительно полимеров, полученных по анионному механизму)

Вулканизированный каучуковый состав производили при использовании полимера, полученного в каждом из примеров, и измеряли следующие далее параметры испытаний.

i) *Параметры прогнозирования покрышки ($\text{tg } \delta$ при 60°C, $\text{tg } \delta$ при 0°C, $\text{tg } \delta$ при -10°C, J'' при 30°C)*

В качестве образца для испытаний использовали вулканизированную каучуковую композицию, для которой измеряли данный параметр при использовании динамического механического анализатора (DMA 450+ MetraviB) в режиме сдвига в условиях в виде деформация растяжения=2%, частота=10 Гц, в температурном диапазоне от -80 до 80°C, при скорости нагревания 2,5 К/мин.

ii) *Эластичность по упругому отскоку*

Определяют на основании документа ISO 4662.

iii) *Коэффициент упрочнения*

Выражают через соотношение между модулем упругости при 300% и модулем упругости при 100%, определяют на основании документа PN-ISO 37:2007 при использовании устройства Zwick/Roel Z005.

iv) *Диспергирование диоксида кремния*

Определяют на основании документов ISO 1134 C, D, E; ASTM D7723 при использовании устройства disperGRADER Alpha Technologies.

Компаундирование (для получения дополнительной информации смотрите также вышеизложенную информацию относительно полимеров, полученных по анионному механизму)

При использовании каучуков, которые получили, соответственно, в примерах 6b и

8b и сравнительных примерах 5b и 7b, проводили компаундирование в соответствии с рецептурой компаундирования, как это продемонстрировано в таблице 5. Компаундирование для растворного стирол-бутадиенового каучука, наполнителей и добавок к каучуку проводили в закрытом смесителе, относящемся к типу Farrel, (Mixer Farrel BR +1600) и на двухвалковых вальцах лабораторного размера. Каучуковые составы смешивали на трех различных ступенях, первые две - в закрытом смесителе, а третью (конечный проход) завершали на двухвалковых вальцах.

Первую ступень использовали для смешивания каучуков с маслом, диоксидом кремния, силановым аппретом, продуктом 6PPD и активаторами на нескольких стадиях. Вторую ступень проводили для дополнительного улучшения распределения диоксида кремния совместно с добавлением технического углерода, после этого состав кондиционировали на протяжении 24 часов. Конечное смешивание проводили на двухвалковых вальцах. Последнюю стадию использовали для добавления пакетов отвердителей. После этого каждый состав вулканизовали при 170°C на протяжении $T_{95+1,5}$ минут (на основании результатов для анализатора RPA) для получения вулканизатов. Для каждого вулканизованного каучукового состава оценивали и измеряли вышеупомянутые характеристики отверждения, эффект Пейна и параметры прогнозирования покрышки. Результаты демонстрируются в таблице 6.

Таблица 5

Компонент	ч./сто каучука	ч. Ступень смешивания
SBR ¹	52	1
Полибутадиеновый каучук	48	1
Диоксид кремния ²	80	1
Технический углерод ³	5	2
Стеариновая кислота	2	1
Оксид цинка	2	1
Масляный наполнитель ⁴	28	1
6PPD ⁵	2	1
Антиоксидант ⁶	2	1
Воск ⁷	2	1
Бис[3-(триэтоксисилил)пропил]тетрасульфид ⁸	6,4	1
N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамид ⁹	1,6	3
1,3-дифенилгуанидин ¹⁰	2	3
Сера	1,5	3

¹ Syntion 2150, продукт от компании Synthos R&D, технические характеристики: нефункционализированный каучук, $M_n \sim 202$ кг/моль, $M_w \sim 395$ кг/моль, $M_w/M_n=1,95$, уровень содержания стирола 21,5%, винил 50,6% (/полимер), $T_g \sim -25^\circ\text{C}$.

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 TMQ Iuvomaxx.

⁷ MC Wax 721.

⁸ Si 69, продукт от компании Evonik.

⁹ LUVOMAXX TBBS, продукт от компании Lehmann & Voss & Co. KG.

¹⁰ DENAX, продукт от компании Draslovka a. s..

Таблица 6

приме р	%F [% (масс.)]	MV [1+4]	tg δ (60°C) ¹	J'' (30°C) ² , [Па· ⁻¹]	G' [Па]/E' (- 20°C) ³ [МПа]	Эластичнос ть по упругому отскоку ⁴ при T _{70°C}	RI (S300%/S100%) ⁵	Диспергир ование диоксида кремния ⁶ [%]
с	0	66	0,188	4,63 E-08	1,62 E+07	59	4,3	81
с	0,98	60	0,162	5,09 E-08	1,18 E+07	62	4,7	93
с	0	43	0,190	5,07 E-08	1,62 E+07	57	4,2	79
с	0,96	45	0,157	4,81 E-08	1,26 E+07	63	4,8	92

¹ Сопротивление качению (меньшее значение является лучшим).

² Сцепление покрышки с сухим дорожным покрытием (большее значение является лучшим).

³ Сцепление покрышки с зимним дорожным покрытием (меньшее значение является лучшим).

⁴ Эластичность по упругому отскоку (большее значение является лучшим).

⁵ Индекс упрочнения (большее значение является лучшим).

⁶ Диспергирование диоксида кремния (большее значение является лучшим).

Каучуки, которые, соответственно, получали в примерах 6с и 8с и сравнительных примерах 5с и 7с, рассматривали и сопоставляли друг с другом (функционализированные полимеры в сопоставлении с нефункционализированными полимерами), смотрите результаты, представленные в таблице 6.

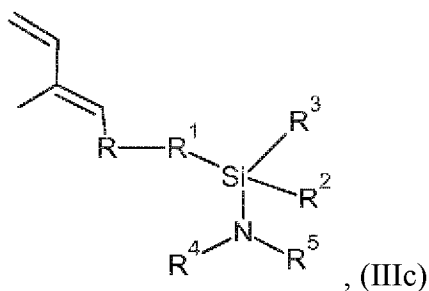
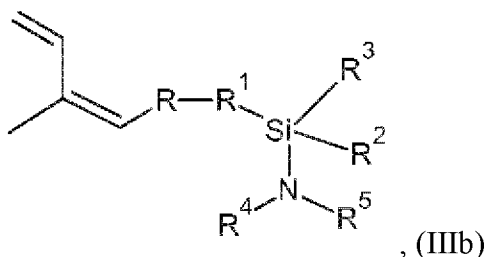
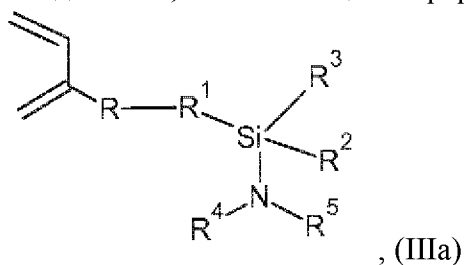
Пример 5с сопоставляли с примером 6с, а пример 7с сопоставляли с примером 8с, поскольку они соответствуют подобным диапазонам вязкости по Муни, а именно, большие значения (58, 64) и меньшие значения (44, 51).

В каждом случае параметры прогнозирования покрышки, полученные на основании метода ДМА, такие как сопротивление качению, сцепление покрышки с сухим дорожным покрытием, сцепление покрышки с зимним дорожным покрытием, улучшаются исходя из сопоставления функционализованного (примеры 6с, 8с - таблица 6) и нефункционализованного (примеры 5с, 7с - таблица 6) каучуков, то же самое имеет силу и в отношении эластичности по упругому отскоку при высокой температуре. Как это также было установлено, увеличивался индекс упрочнения, представляющий собой соотношение между модулем упругости при 300% и модулем упругости при 100%, а также имело место намного большее диспергирование диоксида кремния (dispeGRADER). Это подтверждало намного большее взаимодействие между функционализированным цис-полибутадиеновым каучуком и наполнителем (диоксидом кремния) в сопоставлении с тем, что имело место при использовании нефункционализованного каучука.

Несмотря на демонстрацию определенных представительных вариантов осуществления и подробностей в целях иллюстрирования рассматриваемого изобретения для специалистов в соответствующей области техники должна быть очевидной возможность внесения различных изменений и модификаций в настоящий документ без отклонения от объема рассматриваемого изобретения, где данный объем определяется следующей далее формулой изобретения.

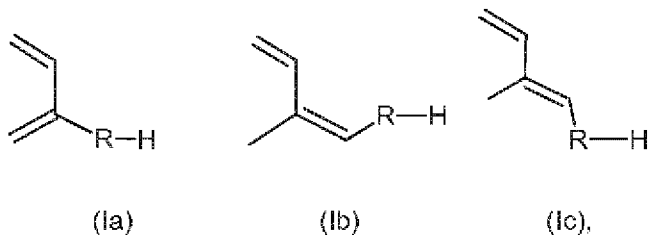
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения функционализованного сопряженного диена, выбираемого из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)



где

- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описываемых формулами (Ia), (Ib), (Ic)



из которого производят функционализированный сопряженный диен, описываемый формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

- R¹ выбирают из

- i) одинарной связи,
- ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸; и
- iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸;

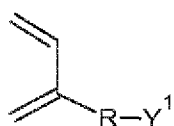
- R^2, R^3, R^6, R^7, R^8 могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

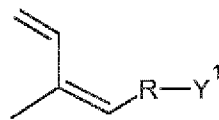
или

ii) R^4 и R^5 являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота,

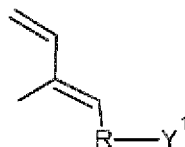
при этом способ включает проведение реакции, в условиях проведения реакции Гриньяра, между галогенидом сопряженного диена, выбираемым из группы соединений, описываемых формулами (IIa), (IIb), (IIc)



(IIa)



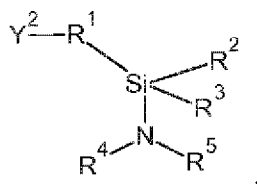
(IIb)



(IIc),

где Y^1 выбирают из атомов фтора, хлора, брома и иода (и Y^1 предпочтительно представляет собой атом хлора),

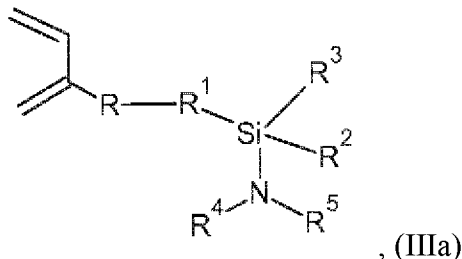
и соединением, описываемым формулой (IV),



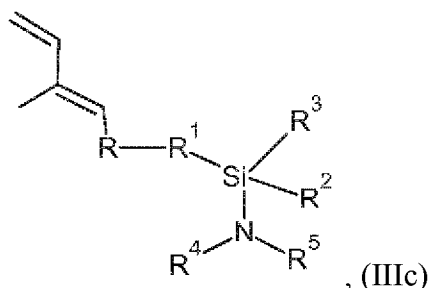
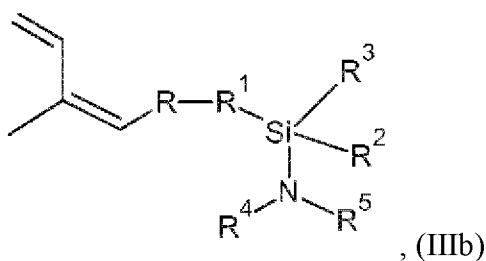
(IV)

где Y^2 выбирают из атомов фтора, хлора, брома и иода.

2. Способ получения функционализованного сопряженного диена, выбираемого из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc),

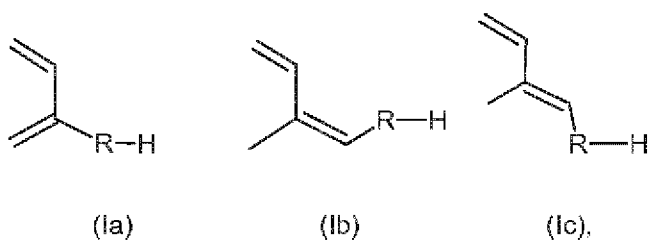


, (IIIa)



где

- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описывающихся формулами (Ia), (Ib), (Ic)



из которого производят функционализированный сопряженный диен, описывающийся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

- R¹ выбирают из

i) одинарной связи,
ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸;

- R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R⁴ и R⁵ могут быть идентичными или различными, и каждый из R⁴ и R⁵ независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

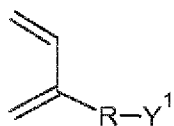
или

ii) R⁴ и R⁵ являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно

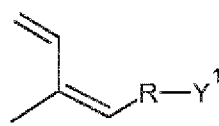
один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота,

при этом способ включает

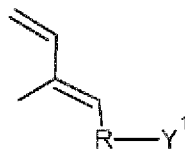
А) проведение реакции, в условиях проведения реакции Гриньяра, между галогенидом сопряженного диена, выбираемым из группы соединений, описываемых формулами (IIa), (IIb), (IIc)



(IIa)



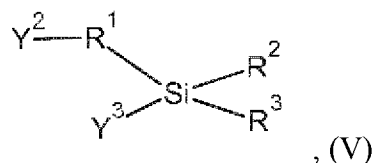
(IIb)



(IIc),

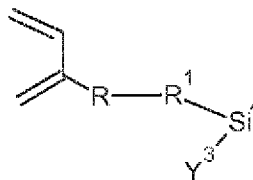
где Y^1 выбирают из атомов фтора, хлора, брома и иода (и Y^1 предпочтительно представляет собой атом хлора),

и соединением, описываемым формулой (V)

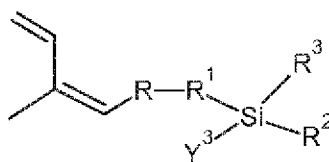


где Y^2 и Y^3 независимо выбирают из атомов фтора, хлора, брома и иода, и предпочтительно каждый из Y^2 и Y^3 представляет собой атомы хлора,

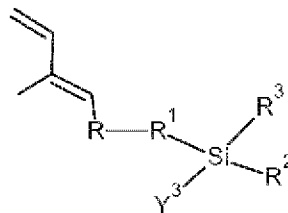
что в результате приводит к получению соединения, описываемого формулами (VIa), (VIb), (VIc)



(VIa)



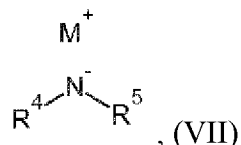
(VIb)



(VIc),

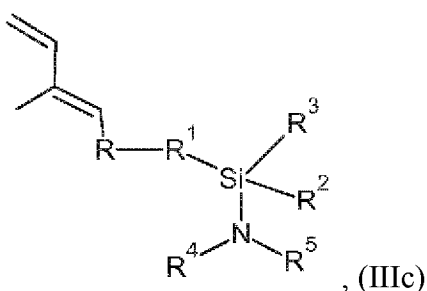
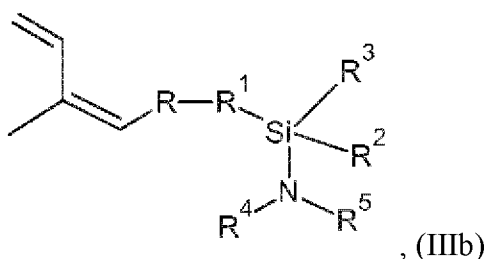
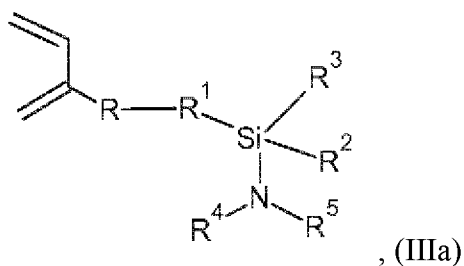
и

В) проведение реакции между соединением, описываемым формулами (VIa), (VIb), (VIc), и амидом, описываемым формулой (VII)



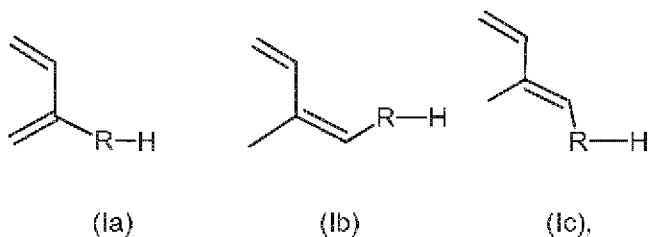
где М представляет собой атом щелочного металла, выбираемый из атомов лития, натрия и калия, и М предпочтительно представляет собой атом натрия.

3. Функционализированный сопряженный диен, выбираемый из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)



где

- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описываемых формулами (Ia), (Ib), (Ic)



из которого производят функционализированный сопряженный диен, описываемый формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

- R¹ выбирают из

i) одинарной связи,

ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸;

- R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

или

ii) R^4 и R^5 являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота.

4. Функционализированный сопряженный диен по п. 3, где R^1 представляет собой i) одинарную связь.

5. Функционализированный сопряженный диен по любому из пп. 3 или 4, где R^2 , R^3 , R^6 , R^7 и R^8 являются идентичными или различными и представляют собой линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную гидрокарбильную группу,

где предпочтительно R^2 , R^3 , R^6 , R^7 и R^8 являются идентичными или различными и представляют собой линейную или разветвленную алкильную, арильную или алкарильную группу,

где более предпочтительно R^2 , R^3 , R^6 , R^7 и R^8 являются идентичными или различными и представляют собой CH_3 или C_6H_5 ,

где, в частности, все R^2 , R^3 , R^6 , R^7 и R^8 представляют собой CH_3 .

6. Функционализированный сопряженный диен по любому из пп. от 3 до 5, где R^4 и R^5 являются идентичными и представляют собой линейную, разветвленную или циклическую, насыщенную или ненасыщенную алкильную группу,

где предпочтительно R^4 и R^5 являются идентичными и представляют собой $-CH(CH_3)_2$ или CH_3 ,

где более предпочтительно R^4 и R^5 являются идентичными и представляют собой $-CH(CH_3)_2$.

7. Функционализированный сопряженный диен по любому из пп. от 3 до 6, где R представляет собой линейную или разветвленную, насыщенную или ненасыщенную гидрокарбиленовую, гидрокарбилиденовую или гидрокарбилидиновую группу;

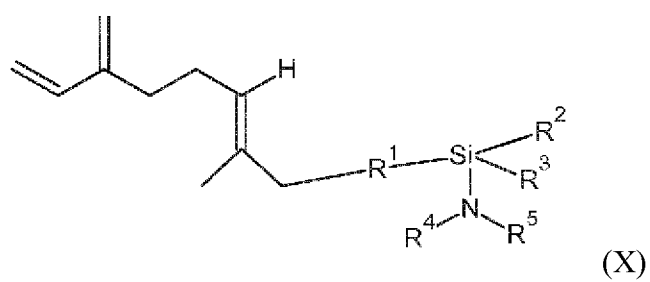
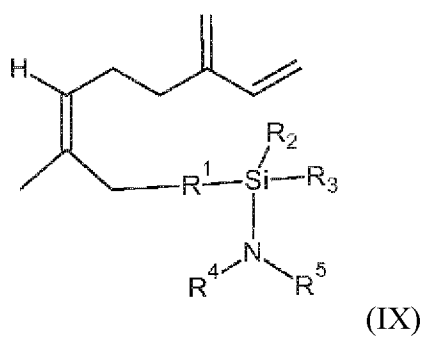
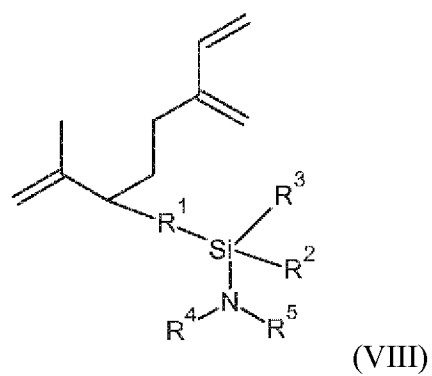
где предпочтительно R представляет собой разветвленную, ненасыщенную гидрокарбиленовую группу,

где более предпочтительно сопряженный диен исходного сырья, описываемый формулами (Ia), (Ib), (Ic), выбирают из терпенов и 4,8-диметил-1,3,7-нонтриена,

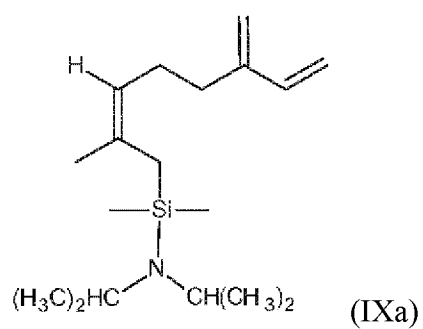
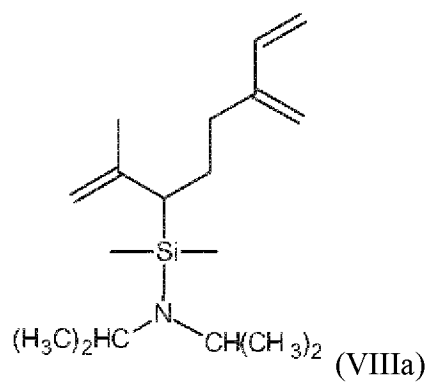
где наиболее предпочтительно терпен выбирают из мирцена и оцимена,

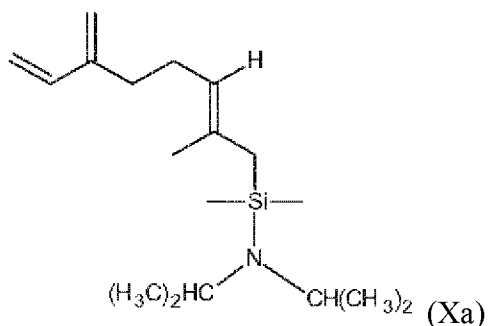
где, в частности, терпен представляет собой мирцен, выбираемый из α -мирцена и β -мирцена.

8. Функционализированный сопряженный диен по п. 7, который представляет собой производное мирцена, описываемое формулами (VIII), (IX) или (X)



где предпочтительно производное мирцена описывается формулами (VIIIa), (IXa) или (Xa)





9. Применение одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов по любому из пп. от 3 до 8 при получении эластомерного сополимера.

10. Применение по п. 9, где эластомерный сополимер содержит, в дополнение к одному или нескольким элементарным звеньям, произведенным из одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), элементарные звенья, произведенные из одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров,

где предпочтительно сопряженный диеновый мономер 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,

где более предпочтительно сопряженный диеновый мономер выбирают из 1,3-бутадиена и изопрена,

где, в частности, сопряженный диеновый мономер представляет собой 1,3-бутадиен.

11. Применение по п. 9 или п. 10, где производство эластомерного сополимера осуществляют в результате проведения анионной полимеризации или координационной полимеризации.

12. Применение по любому из пп. от 9 до 11, где эластомерный сополимер, кроме того, содержит элементарные звенья, произведенные из одного или нескольких винилароматических мономеров,

где предпочтительно 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-винилнафталина, 6-изопропил-1-винилнафталина, 6-циклогексил-1-винилнафталина, 7-додецил-2-винилнафталина и α -метилстирола,

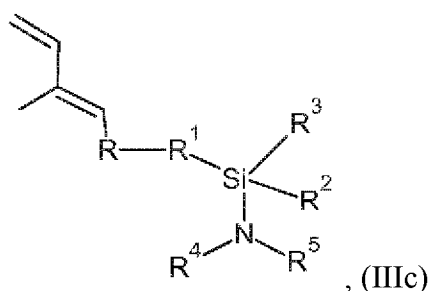
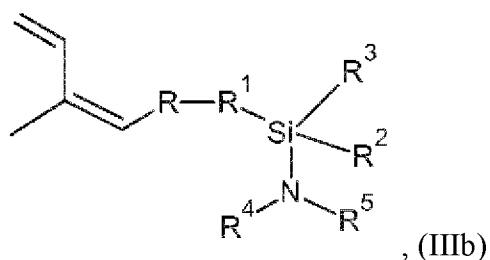
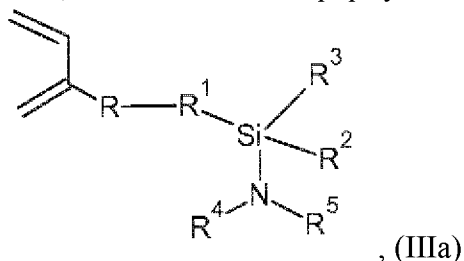
где более предпочтительно винилароматический мономер выбирают из стирола, 3-метилстирола и α -метилстирола,

где, в частности, винилароматический мономер представляет собой стирол.

13. Применение по любому из пп. от 9 до 12, где количество элементарных звеньев, произведенных из одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), находится в диапазоне от 0,05 до 5% (масс.) при расчете на массу эластомерного сополимера, более предпочтительно в диапазоне от 0,2 до 1,5% (масс.), наиболее

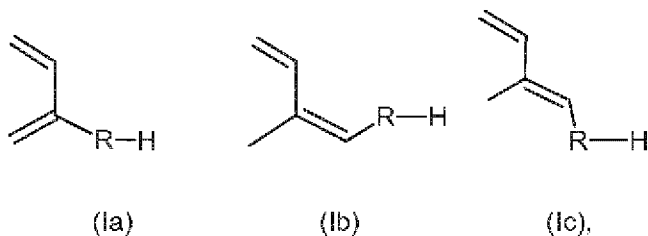
предпочтительно в диапазоне от 0,4 до 1,2% (масс.), например, в диапазоне от 0,6 до 1,0% (масс.), таким образом, как составляет приблизительно 0,8% (масс.).

14. Применение полученного при использовании щелочного металла солевого производного функционализованного сопряженного диена, выбираемого из группы соединений, описывающихся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)



где

- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описывающихся формулами (Ia), (Ib), (Ic)



из которого производят функционализированный сопряженный диен, описывающийся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода;

- R¹ выбирают из

i) одинарной связи,

ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR^6 и группы SiR^7R^8 ;

- R^2 , R^3 , R^6 , R^7 , R^8 могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

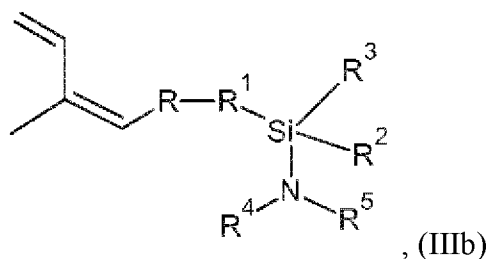
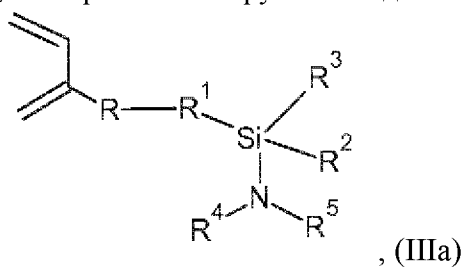
или

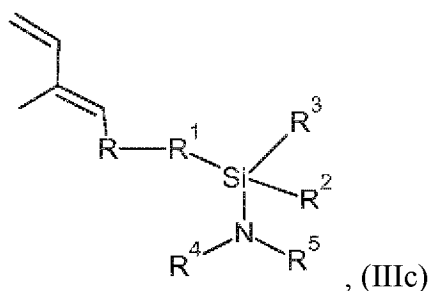
ii) R^4 и R^5 являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота,

в качестве инициатора анионной сополимеризации одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров, необязательно одного или нескольких винилароматических мономеров и необязательно одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc).

15. Способ получения сополимерного компонента, содержащего сополимер, подвергнутый реакции сочетания, и сополимер, подвергнутый реакции модифицирования в концевом положении, при этом способ включает следующие далее стадии:

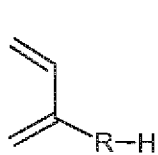
(1) получение инициаторного компонента, где инициаторный компонент предпочтительно содержит одно или несколько полученных при использовании щелочного металла солевых производных одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)



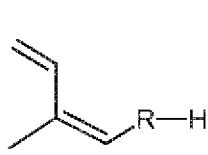


где

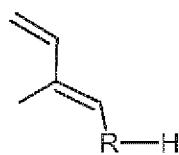
- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описываемых формулами (Ia), (Ib), (Ic)



(Ia)



(Ib)



(Ic).

из которого производят функционализированный сопряженный диен, описываемый формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

- R¹ выбирают из

i) одинарной связи,

ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸;

- R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R⁴ и R⁵ могут быть идентичными или различными, и каждый из R⁴ и R⁵ независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

или

ii) R⁴ и R⁵ являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота,

где атом щелочного металла выбирают из атомов лития, натрия и калия;

(2) введение мономерного компонента, включающего

i) один или несколько функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc),

ii) один или несколько сопряженных диеновых мономеров и
 iii) необязательно один или несколько винилароматических мономеров,
 в контакт с инициаторным компонентом для инициирования анионной сополимеризации;

(3) продолжение сополимеризации для получения в результате сополимера;

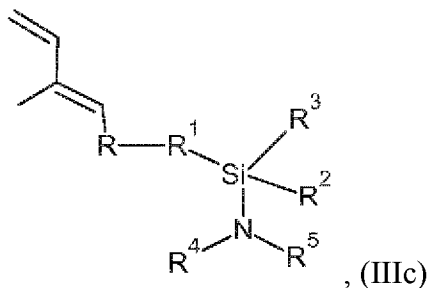
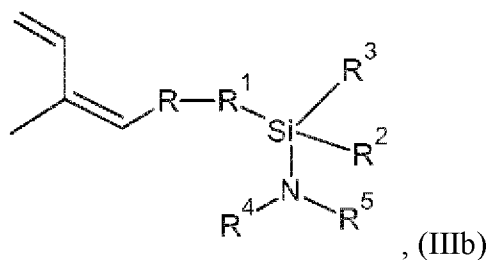
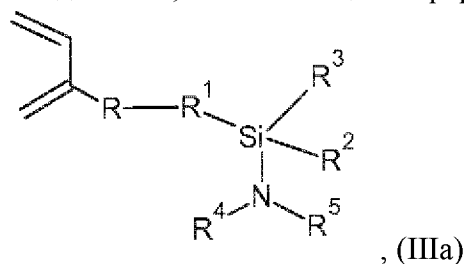
(4) необязательно продолжение сополимеризации при получении сополимера в присутствии одного или нескольких функционализированных мономеров для получения в результате функционализованного сополимера;

(5) реакция сочетания между частью сополимера со стадии (3) или функционализованного сополимера со стадии (4) и одним или несколькими агентами реакции сочетания для получения в результате сополимера, подвергнутого реакции сочетания; и

(6) реакция модифицирования в концевом положении между частью сополимера со стадии (3) или функционализованного сополимера со стадии (4) и одним или несколькими агентами реакции модифицирования в концевом положении для получения в результате сополимера, подвергнутого реакции модифицирования в концевом положении.

16. Способ получения эластомерного сополимера, включающий воздействие на

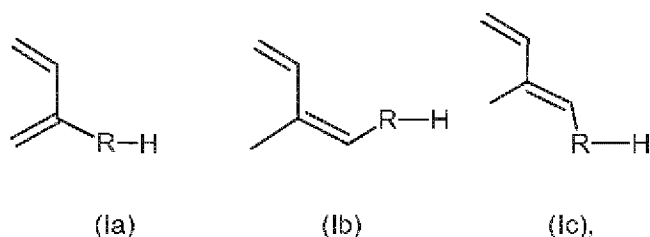
i) один или несколько функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описываемых формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)



где

- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и

атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описывающихся формулами (Ia), (Ib), (Ic)



из которого производят функционализированный сопряженный диен, описывающийся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода;

- R^1 выбирают из

i) одинарной связи,
 ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR^6 и группы SiR^7R^8 ; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR^6 и группы SiR^7R^8 ;

- R^2, R^3, R^6, R^7, R^8 могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R^4 и R^5 могут быть идентичными или различными, и каждый из R^4 и R^5 независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

или

ii) R^4 и R^5 являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота,

ii) один или несколько сопряженных диеновых мономеров и

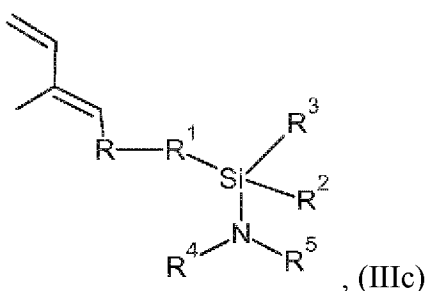
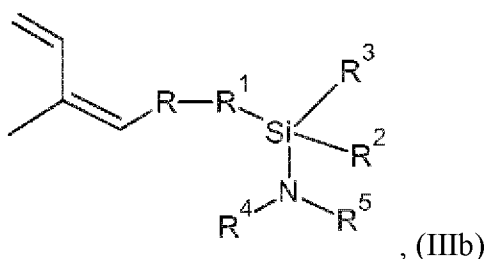
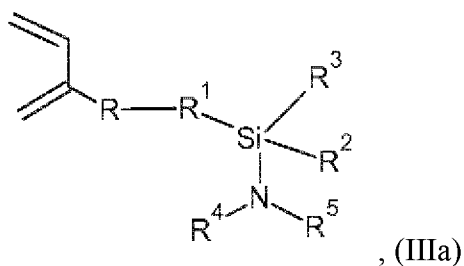
iii) необязательно один или несколько винилароматических мономеров

условий проведения анионной полимеризации,

где предпочтительно условия проведения анионной полимеризации включают иницирование полимеризации, используя полученное при использовании щелочного металла солевое производное одного или нескольких функционализированных сопряженных диенов, описывающихся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), где атом щелочного металла выбирают из атомов лития, натрия и калия.

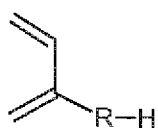
17. Способ получения эластомерного сополимера, включающий воздействие на

i) один или несколько функционализированных сопряженных диенов, выбираемых из группы соединений, описывающихся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc)

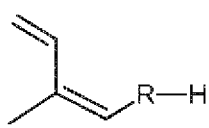


где

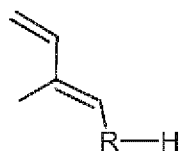
- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описываемых формулами (Ia), (Ib), (Ic)



(Ia)



(Ib)



(Ic),

из которого производят функционализированный сопряженный диен, описываемый формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

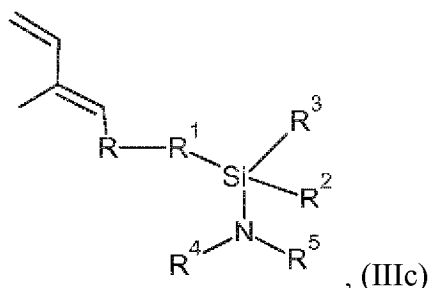
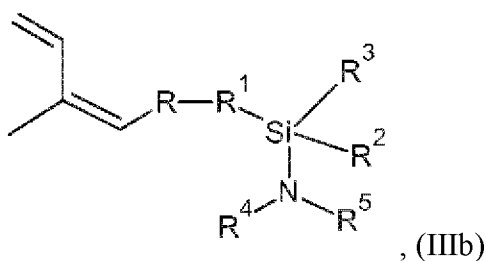
- R¹ выбирают из

i) одинарной связи,

ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸; и

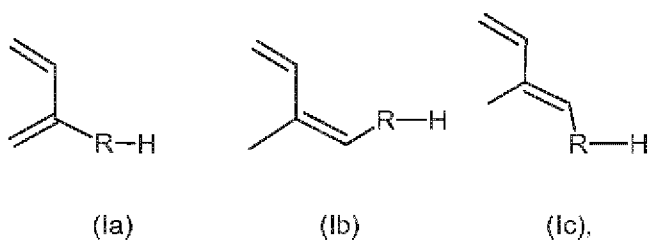
iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸;

- R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и



где

- R представляет собой органиленовую группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния, и сопряженный диен исходного сырья, выбираемый из группы соединений, описывающихся формулами (Ia), (Ib), (Ic)



из которого производят функционализированный сопряженный диен, описывающийся формулами (IIIa), (IIIb), (IIIc), содержит, по меньшей мере, 10 атомов углерода,

- R¹ выбирают из

- i) одинарной связи,
- ii) одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸; и

iii) органиленовой группы, необязательно содержащей одного или нескольких представителей, выбираемых из атома кислорода, атома серы, группы NR⁶ и группы SiR⁷R⁸;

- R², R³, R⁶, R⁷, R⁸ могут быть идентичными или различными и представляют собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кислорода, атома серы, атома азота и атома кремния; и

i) R⁴ и R⁵ могут быть идентичными или различными, и каждый из R⁴ и R⁵ независимо представляет собой органильную группу, необязательно содержащую один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота;

или

ii) R⁴ и R⁵ являются связанными друг с другом с образованием гетероциклического кольца, содержащего атом азота и, по меньшей мере, один атом углерода и необязательно

один или несколько гетероатомов, выбираемых из атома кремния, атома кислорода, атома серы и атома азота,

В) от 45% (масс.) до 99,95% (масс.), при расчете на массу сополимера, одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров;

С) от 0% (масс.) до 50% (масс.), при расчете на массу сополимера, одного или нескольких винилароматических мономеров.

21. Эластомерный сополимер по п. 20, где количество В) сопряженного диенового мономера находится в диапазоне от 50 до 92% (масс.) при расчете на массу сополимера, предпочтительно от 60 до 90% (масс.) при расчете на массу сополимера, в частности, от 65 до 80% (масс.) при расчете на массу сополимера.

22. Эластомерный сополимер по п. 20 или п. 21, где 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-винилнафталина, 6-изопропил-1-винилнафталина, 6-циклогексил-1-винилнафталина, 7-додецил-2-винилнафталина и α -метилстирола,

где более предпочтительно винилароматический мономер выбирают из стирола, 3-метилстирола и α -метилстирола,

где, в частности, винилароматический мономер представляет собой стирол.

23. Эластомерный сополимер по любому одному из пп. от 20 до 22, где количество С) винилароматического мономера находится в диапазоне от 8 до 45% (масс.) при расчете на массу сополимера, предпочтительно от 10 до 40% (масс.) при расчете на массу сополимера, в частности, от 20 до 35% (масс.) при расчете на массу сополимера.

24. Эластомерный сополимер по п. 20, включающий менее, чем 1% (масс.) С) винилароматического мономера (а предпочтительно не включает С) винилароматического мономера), где количество В) сопряженного диенового мономера находится в диапазоне от 95 до 99,95% (масс.) при расчете на массу сополимера, предпочтительно от 98 до 99,6% (масс.) при расчете на массу сополимера, в частности, от 99,0 до 99,4% (масс.) при расчете на массу сополимера.

25. Эластомерный сополимер по любому из пп. от 20 до 24, где сопряженный диеновый мономер 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,

где более предпочтительно сопряженный диеновый мономер выбирают из 1,3-бутадиена и изопрена,

где, в частности, сопряженный диеновый мономер представляет собой 1,3-бутадиен.

26. Эластомерный сополимер по любому одному из пп. от 20 до 25, где сополимер содержит элементарные звенья, обладающие линейной структурой.

27. Эластомерный сополимер по любому одному из пп. от 20 до 26, где сополимер содержит элементарные звенья, обладающие разветвленной структурой.

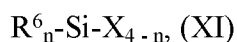
28. Эластомерный сополимер по любому одному из пп. от 20 до 27, где сополимер содержит элементарные звенья, обладающие звездообразной структурой и производимые в результате проведения реакции между живым линейным сополимером, содержащим металлсодержащую концевую группу, и одним или несколькими агентами реакции сочетания в условиях проведения анионной полимеризации,

где предпочтительно а.

I) агент реакции сочетания является агентом реакции сочетания на основе галогенида олова, где предпочтительно агент реакции сочетания на основе галогенида олова представляет собой тетрахлорид олова,

или

II) агент реакции сочетания является агентом реакции сочетания на основе галогенида кремния, где предпочтительно агент реакции сочетания на основе галогенида кремния выбирают из тетрахлорида кремния, тетрабромида кремния, тетрафторида кремния, тетраиодида кремния, гексахлордисилана, гексабромдисилана, гексафтордисилана, гексаиоддисилана, октахлортрисилана, октабромтрисилана, октафтортрисилана, октаиодтрисилана, гексахлордисилоксана, 2,2,4,4,6,6-гексахлор-2,4,6-трисилагептан-1,2,3,4,5,6-гексакис[2-(метилдихлорсилил)этил]бензола и галогенидов алкилкремния, описывающихся общей формулой (XI)



где R^6 представляет собой одновалентную алифатическую углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или одновалентную ароматическую углеводородную группу, содержащую от 6 до 18 атомов углерода; n представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 2; а X может представлять собой атом хлора, брома, фтора или иода,

и/или где b. фракция элементарных звеньев, обладающих звездообразной структурой, находится в диапазоне между 0 и 75% (масс.) сополимера.

29. Способ получения каучука, включающий вулканизацию эластомерного сополимера по любому одному из пп. от 20 до 28 в присутствии одного или нескольких вулканизирующих агентов.

30. Каучук, полученный способом по п. 29.

31. Каучуковая композиция, содержащая х) каучуковый компонент, содержащий каучук по п. 30,

где предпочтительно каучуковая композиция, кроме того, содержит у) один или несколько наполнителей,

где более предпочтительно наполнитель выбирают из группы, состоящей из диоксида кремния и технического углерода,

где наиболее предпочтительно каучуковая композиция содержит у) как диоксид кремния, так и технический углерод.

32. Каучуковая композиция по п. 31, где количество наполнительного компонента у) находится в диапазоне от 10 до 150 массовых частей по отношению к 100 массовым частям

каучукового компонента х) (ч./сто ч. каучука),

где предпочтительно количество наполнительного компонента у) находится в диапазоне от 20 до 140 ч./сто ч. каучука,

где более предпочтительно количество наполнительного компонента у) находится в диапазоне от 30 до 130 ч./сто ч. каучука.

33. Каучуковая композиция по п. 31 или п. 32, где каучуковый компонент х) также содержит один или несколько дополнительных каучуковых полимеров,

где предпочтительно дополнительный каучуковый полимер выбирают из группы, состоящей из натурального каучука, синтетического изопренового каучука, бутадиенового каучука, стирол-бутадиенового каучука, этилен- α -олефинового сополимерного каучука, этилен- α -олефин-диенового сополимерного каучука, акрилонитрил-бутадиенового сополимерного каучука, хлоропренового каучука и галогенированного бутилкаучука.

34. Компонент покрышки, содержащий каучуковую композицию по п. 33,

где предпочтительно компонент покрышки представляет собой протектор покрышки.

35. Покрышка, включающая компонент покрышки по п. 34.

По доверенности