

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039315**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.01.12

(21) Номер заявки
201891741

(22) Дата подачи заявки
2017.10.04

(51) Int. Cl. **C08F 12/26** (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01)
C08F 236/10 (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

**(54) ЭЛАСТОМЕРНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ
[БИС(ТРИГИДРОКАРБИЛСИЛИЛ)АМИНОСИЛИЛ]ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННОГО
СТИРОЛА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАУЧУКОВ**

(31) 16461560.1

(32) 2016.10.06

(33) EP

(43) 2019.01.31

(86) PCT/EP2017/075262

(87) WO 2018/065494 2018.04.12

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СИНТОС ДВОРЫ 7
СПОЛКА З ОГРАНИЧОНОМ
ОДПОВЕДЗЯЛЬНОСЬЦЕН СПОЛКА
ЯВНА (PL)**

(72) Изобретатель:
**Яновский Баргломей, Козак Радослав,
Робак Барбара, Рогоза Ярослав,
Валеня Малгожата, Веда Павел (PL)**

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

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

(57) Изобретение относится к использованию конкретных производных стирола при производстве эластомерного сополимера. Изобретение, кроме того, относится к способам производства эластомерного сополимера и эластомерному сополимеру. Помимо этого, изобретение относится к способу получения каучука, включающему вулканизацию эластомерного сополимера, и каучуку, получаемому в соответствии со способом. Кроме того, изобретение относится к каучуковой композиции, компоненту покрышки, содержащему каучуковую композицию, и покрышке, включающей компонент покрышки.

B1

039315

039315 B1

Настоящее изобретение относится к использованию конкретных производных стирола при производстве эластомерного сополимера. Изобретение, кроме того, относится к способу производства эластомерного сополимера и эластомерному сополимеру. Помимо этого, изобретение относится к способу получения каучука, включающему вулканизацию эластомерного сополимера, и каучуку, получаемому в соответствии со способом. Кроме того, изобретение относится к каучуковой композиции, компоненту покрывки, содержащему каучуковую композицию, и покрывке, включающей компонент покрывки.

Уровень техники

Для эластомерных сополимеров, которые используют в покрывках, шлангах, приводных ремнях и другой промышленной продукции, важно демонстрировать хорошую совместимость с наполнителями, такими как технический углерод и диоксид кремния. Для достижения улучшенного взаимодействия с наполнителями такие эластомерные сополимеры могут быть функционализированы при использовании различных соединений, таких как амины. Как это также было признано, технический углерод при его использовании в качестве армирующего наполнителя в каучуковых составах должен быть хорошо диспергирован по всему объему каучука в целях улучшения различных физических свойств.

В публикации EP 0316255 A1 раскрывается способ введения концевых групп в полидиены в результате проведения реакции между полидиеном, содержащим металл в концевом положении, и агентом введения концевой группы, таким как галогенированный нитрил, гетероциклическое ароматическое азотсодержащее соединение или алкилбензоат. В дополнение к этому в публикации EP 0316255 A1 раскрывается возможность введения по обоим концам полидиеновой цепи концевых групп в виде полярных групп при использовании функционализированных инициаторов, таких как амиды лития.

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

В публикации US 4935471 A раскрывается способ синтеза инициаторов "живой" анионной полимеризации на основе ароматических N-гетероциклических соединений, таких как производные пиррола, имидазола, пиразола, пиразинила, пиримидина, пиридазинила и фенантролина, и их использование при производстве N-функционализированных полибутадиенов. Один подобный подход раскрывается в публикациях US 6515087 B2, EP 0590491 A1 и WO 2011/076377, где при получении активных инициаторов анионной полимеризации используют ациклические и циклические амины, которые применяют на дальнейшей стадии при синтезировании ди-N-функционализированных бутадиен-стирольных сополимеров.

Синтезирование ди-N-функционализированных бутадиен-стирольных полимеров также раскрывается и в публикациях US 4196154 A, US 4861742 A и US 3109871 A. Однако в способах их получения используют аминифункциональные арилметилкетоны, которые также исполняют функцию и функционализуемых агентов обрыва цепи. Описанные выше способы N-модифицирования делают возможным получение только полидиенов, у которых полимерная цепь может содержать не более чем два фрагмента, характеризующиеся аминовой функциональностью.

Еще один подход к получению N-функционализированных полимеров, характеризующихся различными уровнями содержания N-функциональных групп, будет заключаться во включении подходящих для использования стирольных мономеров в полимерную цепь, где данное контролируемое добавление в реакционную систему будет приводить к получению широкого спектра стирол-бутадиеновых каучуков, характеризующихся различными уровнями содержания N-функциональных групп и, таким образом, демонстрирующих различные способности диспергировать неорганические наполнители. В публикации EP 1792892 A2 раскрывается способ получения N-функционализированных стирольных мономеров (в результате проведения реакции между широким спектром ациклических и циклических амидов лития и 1,3- или 1,4-дивинилбензолом, 1,3-ди(изопропилен)бензолом или смесью из изомерных хлорметилвинилбензолов), которые используются на дальнейшей стадии при получении бутадиен-стирольных сополимерных каучуков, содержащих различные количества аминифункциональных групп.

В соответствии с публикацией US 6627722 B2 полимерсодержащие элементарные звенья, замещенные по винилароматическому кольцу при использовании одной или двух алкилениминальных групп, в особенности пирролидинилметильных или гексаметилениминометильных групп, могут быть заподимеризованы с образованием эластомерных сополимеров, характеризующихся низким гистерезисом и хорошей совместимостью с наполнителями, такими как технический углерод и диоксид кремния. Улучшенные свойства полимера достигаются вследствие улучшения производными стирола совместимости каучука с данными наполнителями.

В публикации EP 2772515 A1 излагается информация относительно сопряженного диенового полимера, полученного в результате проведения полимеризации мономерного компонента, включающего сопряженный диеновый компонент, и кремнийсодержащего винильного соединения. Кремнийсодержащее винильное соединение может представлять собой силлизамещенный стирол. Однако соединения, соответствующие публикации EP 2772515 A1, являются гидролитически нестабильными в типичных условиях проведения переработки, сравните с производными N,N-бис(SiMe₃)ганилина, раскрытыми в

публикации Org. Lett. 2001, 3, 2729.

Поэтому цель настоящего изобретения заключалась в устранении недостатков, ассоциированных с предшествующим уровнем техники, и в предложении функционализированных производных стирола, использование которых при синтезировании полидиенов приводит к получению модифицированных по концам цепи и/или "в цепи" полимерных композиций, которые демонстрируют лучшее сродство к обоим из двух типичных наполнителей, широко используемых при производстве покрышек, т.е. диоксиду кремния и техническому углероду. Функционализированные производные стирола также должны быть гидролитически более стабильными в сопоставлении с тем, что имеет место для соответствующих соединений из публикации EP 2772515 A1.

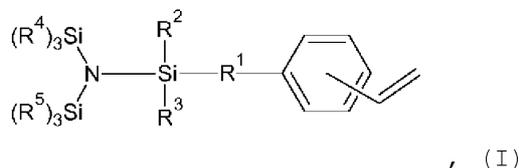
Достижения данной цели добивались при использовании [бис(тригидрокарбилсилил)аминосиллил] функционализированных производных стирола, описываемых формулой (I). Данные производные стирола предпочтительно используют в качестве сомономеров при производстве эластомерных сополимеров. В альтернативном или дополнительном вариантах их предпочтительно используют при получении инициаторов полимеризации.

Сущность изобретения

В соответствии с этим настоящее изобретение относится к производным стирола, которые могут быть заподимеризованы с образованием эластомерных сополимеров, характеризующихся хорошей совместимостью с наполнителями, такими как диоксид кремния и/или технический углерод. Производные стирола настоящего изобретения обычно включают в эластомерный сополимер в результате проведения сополимеризации с одним или несколькими сопряженными диолефиновыми мономерами и необязательно (и предпочтительно) другими мономерами, которые являются сополимеризуемыми с ними, такими как винилароматические мономеры. В любом случае достижения улучшенных свойств сополимера добиваются вследствие улучшения производными стирола настоящего изобретения совместимости получающегося в результате каучука с теми типами наполнителей, которые обычно используются в каучуковых составах, такими как диоксид кремния и/или технический углерод.

Настоящее изобретение, говоря более конкретно, относится к мономерам, которые являются в особенности хорошо подходящими для использования при проведении сополимеризации с сопряженными диолефиновыми мономерами и необязательно винилароматическими мономерами, для производства эластомерных сополимеров, характеризующихся лучшей совместимостью с наполнителями.

Мономер настоящего изобретения представляет собой производное стирола, описываемое структурной формулой (I)



где R¹ выбирают из группы, состоящей из

- a) одинарной связи;
- b) -(CH₂)_n-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12;
- c) -(CH₂CH₂Y)_n-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а Y независимо может представлять собой атом кислорода или серы;
- d) -CH₂-(CH₂CH₂Y)_n-CH₂-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а Y независимо может представлять собой атом кислорода или серы;
- e) -(CH₂CH₂NR)_n-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а R независимо может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арилальную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода;
- f) -CH₂-(CH₂CH₂NR)_n-CH₂-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а R независимо может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арилальную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода;

R², R³ могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арилальную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода; и

R⁴ и R⁵ могут быть идентичными или различными, и каждый из R⁴ и R⁵ независимо представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арилальную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода.

Соединение, описываемое формулой (I), представляет собой мономерное производное стирола. Использование данных функционализированных производных стирола (содержащих фрагмент {(R⁵)₃Si}{(R⁴)₃Si}NSiR³R²-(R¹)- в своей структуре) при синтезировании полимеров SBR приводит не только к увеличению сродства модифицированных полимеров к широкоиспользуемым наполнителям благодаря нековалентным взаимодействиям, но также и обеспечивает наличие ковалентных взаимодействий между модифицированным полимером и наполнителем, в частности диоксидом кремния, вследст-

вие реакционной способности фрагмента $\{(R^5)_3Si\}\{(R^4)_3Si\}NSiR^3R^2-(R^1)-$.

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

Кроме того, как это было установлено, бис(триметилсилил)амино- или бис(триметилсилил)амино-алкилзамещенным производным стирола, раскрытым в публикации EP 2772515 A1, свойственен серьезный недостаток, поскольку они являются гидролитически нестабильными вследствие высокой реакционной способности группы $(Me_3Si)_2N-R-$ по отношению к воде, в частности, в кислотных или основных условиях (ср. с публикацией Org. Lett. 2001, 3, 2729). Таким образом, гидролиз молекулярных или макромолекулярных соединений, содержащих, например, фрагмент $(Me_3Si)_2N-R-$, приводит к образованию $Me_3SiOSiMe_3$ при одновременном восстановлении свободных групп H_2N-R- , которые в конечной каучуковой композиции могут взаимодействовать с техническим углеродом только в результате образования нековалентных связей, а с диоксидом кремния в результате образования водородной связи.

В противоположность соответствующим производным стирола, содержащим фрагмент бис(триалкилсилил)амин $((R_3Si)_2N-R-)$, см., например, публикацию EP 2772515 A1, соединения, используемые в соответствии с настоящим изобретением, содержат атом азота, который окружен тремя силильными группами, $\{(R^5)_3Si\}\{(R^4)_3Si\}NSiR^3R^2-(R^1)-$. Производные стирола изобретения, как это ни удивительно, являются гидролитически более стабильными (ср. с публикацией Organometallic Chemistry 2002, 655, 155, излагающей информацию относительно производных $(RMe_2Si)_2NSiMe_3$, которые выделяли в результате экстрагирования органического слоя при использовании водного раствора NH_4Cl).

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

Кроме того и в противоположность $[(R_3Si)_2N-R-]$ -функционализированным полимерам, любой неполный гидролиз групп, относящихся к типу $\{(R^5)_3Si\}\{(R^4)_3Si\}NSiR^3R^2-(R^1)-$ в сополимере, функционализованному в соответствии с настоящим изобретением, при повышенной температуре будет приводить к образованию реакционноспособных силанольных групп $(HOSiR^3R^2-(R^1)-)$. Данные группы способны образовывать стабильную ковалентную связь с наполнителем в виде диоксида кремния благодаря последовательности связей $[(SiO_2)_3Si]-O-SiR^3R^2-(R^1)-$ в результате прохождения реакции перекрестной конденсации между гидроксильными группами на поверхности диоксида кремния $[(SiO_2)_3Si]-OH$ и $HOSiR^3R^2-(R^1)-$ функционализированным полимером, ср. с публикацией J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 16266 в отношении молекулярных производных трисилиламина, относящихся к типу $(RMe_2Si)_2NSiMe_2R'$ и используемых при модифицировании поверхности продукта MCM-41. Помимо этого, остающиеся фрагменты $\{(R^5)_3Si\}\{(R^4)_3Si\}NSiR^3R^2-(R^1)-$ способны взаимодействовать с углеродным наполнителем (например, техническим углеродом) благодаря нековалентному взаимодействию.

В соответствии с одним первым аспектом изобретение относится к использованию производного стирола, описываемого структурной формулой (I) в соответствии с представленным выше определением изобретения, при производстве эластомерного сополимера. Использование в соответствии с первым аспектом предпочтительно имеет место i) в качестве сомономера или ii) в виде производного соли щелочного металла в качестве инициатора для сополимеризации или iii) как в качестве сомономера, так и в виде производного соли щелочного металла в качестве инициатора для сополимеризации.

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

В соответствии с одним третьим аспектом изобретение относится к эластомерному сополимеру, содержащему повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

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

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

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

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

В соответствии с одним пятым аспектом изобретение относится к каучуку, получаемому в соответ-

ствии со способом четвертого аспекта.

В соответствии с одним шестым аспектом изобретение относится к каучуковой композиции, содержащей х) каучуковый компонент, содержащий каучук, соответствующий пятому аспекту.

В соответствии с одним седьмым аспектом изобретение относится к компоненту покрывки, содержащему каучуковую композицию, соответствующую шестому аспекту.

В заключение и в соответствии с одним восьмым аспектом изобретение относится к покрывке, включающей компонент покрывки, соответствующий седьмому аспекту.

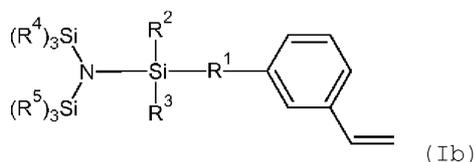
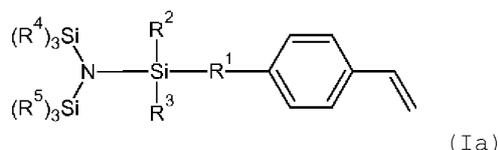
Подробное описание изобретения

Производное стирола.

Производное стирола, используемое в соответствии с настоящим изобретением, описывается формулой (I).

Предпочтительно два заместителя на ароматическом кольце располагаются в мета- (т.е. в 1,3-) или в пара- (т.е. в 1,4-) положении по отношению друг к другу, более предпочтительно в пара- (1,4-) положении.

В одном предпочтительном варианте осуществления производное стирола представляет собой пара- или мета-изомер, т.е. описывается формулами (Ia) или (Ib)

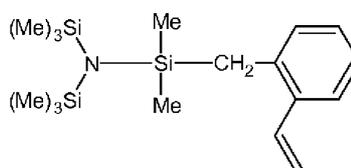
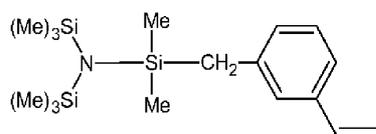
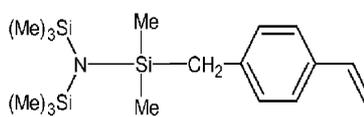
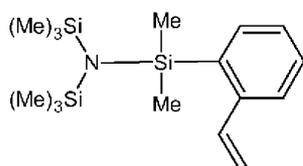
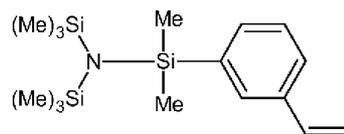
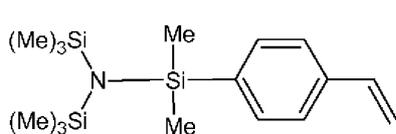


Кроме того, предпочтается, чтобы производное стирола, описываемое формулой (I), содержало бы R^1 , что выбирают из группы, состоящей из

а) одинарной связи и

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

Более предпочтительно R^1 представляет собой б) $-(CH_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 5, предпочтительно n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3, в частности, n составляет 1, т.е. R^1 представляет собой $-(CH_2)-$. Однако во всех аспектах изобретения наиболее предпочтительным вариантом осуществления является тот, когда R^1 представляет собой а) одинарную связь и б) группу $-(CH_2)-$. Примеры производных стирола, соответствующих первому аспекту, выбирают из любого одного соединения, описываемого формулами (1), (2), (3), (4), (5) и (6)



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

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

Производное стирола, описываемое формулой (I), может быть получено, например, в результате проведения реакции между галогенсиланом $\{(R^5)_3Si\}\{(R^4)_3Si\}NSiR^3R^2-X^1$, где X^1 выбирают из атомов хлора, брома и иода, а R^2 , R^3 , R^4 и R^5 соответствуют представленному выше определению изобретения, и соединением магния $X^2-Mg-R^1-C_6H_4-CH=CH_2$, где X^2 выбирают из атомов хлора, брома и иода, а R^1 соответствует представленному выше определению изобретения. Что касается получения галогенсилана $\{(R^5)_3Si\}\{(R^4)_3Si\}NSiR^3R^2-X^1$, то ссылка делается, например, на публикации J. Organomet. Chem. 556 (1998) 67-74 и US 3253008.

Дополнительные подробности относительно производных стирола изобретения и способов их получения раскрываются в заявке, озаглавленной "[Bis(trihydrocarbylsilyl)aminosilyl]-functionalized styrene and a method for its preparation", attorney reference P103157, PCT application no. PCT/EP 2017/075251 и поданной на ту же самую дату, что и настоящая заявка, где раскрытие данной заявки во всей своей полноте включается в настоящий документ. Упомянутая заявка, озаглавленная "[Bis(trihydrocarbylsilyl)aminosilyl]-functionalized styrene and a method for its preparation", притязает на приоритет европейской патентной заявки EP 16461559.3, поданной 6 октября 2016 г., которая также представляет собой дату подачи европейской патентной заявки EP 16461560.1 (на приоритет которой притязает настоящая заявка).

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

Таким образом, настоящее изобретение, в частности, предлагает использование следующих далее [бис(триметилсилил)амино]функционализированных стиролов:

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

Кроме того, в соответствии с первым аспектом предпочтается, чтобы сополимер в дополнение к элементарным звеньям, произведенным из производного стирола, описываемого формулой (I), содержал бы элементарные звенья, произведенные из одного или нескольких диеновых мономеров и необязательно элементарных звеньев, произведенных из одного или нескольких винилароматических мономеров. Предпочтительно диеновым мономером является сопряженный диеновый мономер.

Производные стирола, описываемые формулой (I), могут быть использованы в качестве сомономерных субстратов для получения стирол-бутадиеновых каучуков, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. Таким образом, изобретение также относится к использованию производного стирола, описываемого формулой (I), при получении его сополимера.

Предпочтительно сополимер содержит повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

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

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

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

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

В одном предпочтительном варианте осуществления производное стирола, описываемое формулой (I), используют в качестве сомономера. Предпочтительно производное стирола, описываемое формулой (I), используют как x) в качестве сомономера, так и y) в виде производного соли щелочного металла для производного стирола, описываемого формулой (I), в качестве инициатора для сополимеризации.

В соответствии со вторым аспектом изобретение относится к способу производства эластомерного сополимера, включающему воздействие на i) одного или нескольких диеновых мономеров, ii) необязательно одного или нескольких винилароматических мономеров и iii) одного или нескольких производных стирола, описываемых формулой (I), условий проведения анионной полимеризации. Предпочтительно диеновым мономером является сопряженный диеновый мономер.

Производное стирола данного изобретения может быть сополимеризовано с образованием практи-

чески любого типа синтетического каучука. Предпочтительно производное стирола будет сополимеризовано по меньшей мере с одним сопряженным диолефиновым мономером, таким как 1,3-бутадиен или изопрен.

В одном предпочтительном варианте осуществления второго аспекта изобретение относится к способу получения сополимерного компонента, содержащего сополимер, представляющий собой продукт реакции сочетания, и сополимер, модифицированный в конечном положении, при этом способ включает следующие далее стадии:

- (1) получение инициаторного компонента, содержащего одно или несколько производных соли щелочного металла для производного стирола, описывающегося представленной выше формулой (I);
- (2) введение мономерного компонента, содержащего
 - i) один или несколько сопряженных диеновых мономеров и
 - ii) необязательно один или несколько винилароматических мономеров, в контакт с инициаторным компонентом для инициирования анионной сополимеризации;
- (3) продолжение сополимеризации для получения в результате сополимера;
- (4) необязательное продолжение сополимеризации для сополимера в присутствии одного или нескольких функционализированных мономеров для получения в результате функционализованного сополимера;
- (5) проведение реакции 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, представляющего собой продукт реакции сочетания; и
- (6) модифицирование в конечном положении части сополимера со стадии (3) или функционализованного сополимера со стадии (4) при использовании одного или нескольких агентов модифицирования в конечном положении для получения в результате сополимера, модифицированного в конечном положении, предпочтительно где мономерный компонент на стадии (2) содержит одно или несколько производных стирола, описывающихся формулой (I).

В одном дополнительном предпочтительном варианте осуществления второго аспекта изобретение относится к способу производства эластомерного сополимера, включающему воздействие на i) одного или нескольких диеновых мономеров, ii) необязательно одного или нескольких винилароматических мономеров и iii) одного или нескольких производных стирола, описывающихся представленной выше формулой (I), условий проведения анионной полимеризации. Предпочтительно условия проведения анионной полимеризации включают иницирование полимеризации при использовании производного соли щелочного металла для производного стирола, описывающегося формулой (I).

Обычно в полимеризацию будут включены от 0,05 до 50% (при расчете на массу мономеров) производного стирола, описывающегося формулой (I). Более часто в эластомерный сополимер будут включены от 0,2 до 10% (при расчете на массу мономеров) производного стирола, описывающегося формулой (I). Хорошие результаты обычно уже могут быть получены в результате включения в эластомерный сополимер от 0,3 до 5% (при расчете на массу мономеров) производного стирола, описывающегося формулой (I). Обычно предпочтительно включать в эластомерный сополимер от 0,5 до 2% (при расчете на массу мономеров) функционализованного мономера, описывающегося формулой (I).

В полимеризацию также может быть включен по меньшей мере один винилароматический мономер. В случаях сополимеризации винилароматических мономеров, таких как стирол или α -метилстирол, с образованием каучукоподобного сополимера они будут включены при уровне содержания, достигающем вплоть до 60%, предпочтительно находящемся в диапазоне от 10 до 60% (при расчете на массу мономеров). Винилароматические мономеры более часто будут включены в эластомерный сополимер при уровне содержания, который находится в диапазоне от 10 до 50% (при расчете на массу мономеров), предпочтительно от 20 до 50% (при расчете на массу мономеров).

Например, эластомерный сополимер может быть образован из повторяющихся элементарных звеньев, которые произведены из 1,3-бутадиена в количестве в диапазоне от 58 до 90 мас.% (при расчете на массу мономеров), стирола в количестве в диапазоне от 8 до 40% (при расчете на массу мономеров) и производного стирола, описывающегося формулой (I), в количестве в диапазоне от 0,05 до 50% (при расчете на массу мономеров).

В соответствии с настоящим изобретением полимеризацию и извлечение полимера в подходящем для использования случае проводят в соответствии с различными способами, подходящими для использования в способах полимеризации диеновых мономеров. Это включает периодические, полунепрерывные или непрерывные операции в условиях, которые исключают присутствие воздуха и других атмосферных примесей, в частности кислорода и влаги. Предпочтительно полимеризация является периодической или непрерывной. Коммерчески предпочтительный способ полимеризации представляет собой анионную растворную полимеризацию.

При периодических операциях время полимеризации функционализированных мономеров по желанию может варьироваться. Цепь полимеризации в периодических способах может быть оборвана, когда мономер больше не захватывается, или при желании раньше, например, если реакционная смесь становится чрезмерно вязкой. При непрерывных операциях полимеризационная смесь может быть перепущена

через реактор любой подходящей для использования конструкции. Реакции полимеризации в таких случаях подходящим для использования образом подстраивают в результате варьирования времени пребывания. Времена пребывания варьируются в зависимости от типа реакторной системы и находятся в диапазоне, например, от 10 до 15 мин вплоть до 24 ч и более.

Температура в реакции полимеризации предпочтительно находится в диапазоне от - 20 до 150°C, более предпочтительно от 0 до 120°C. Реакция полимеризации может быть проведена под давлением, которое появляется при реакции, но предпочтительно ее проводят при давлении, которое является достаточным для выдерживания мономера, по существу, в жидкой фазе. То есть используемое давление полимеризации различается в зависимости от индивидуальных полимеризуемых веществ, используемой полимеризационной среды и используемой температуры полимеризации; однако при необходимости может быть использовано и более высокое давление, и такое давление может быть получено при использовании надлежащих средств, таких как в случае создания давления в реакторе при использовании газа, который является инертным для реакции полимеризации.

Производные стирола данного изобретения могут быть включены практически в любой тип эластомерного сополимера, который может быть получен в результате проведения растворной полимеризации при использовании анионного инициатора. Полимеризацию, используемую при синтезировании эластомерных сополимеров, обычно будут проводить в углеводородном растворителе. Растворители, используемые при таких растворных полимеризациях, обычно будут содержать от 4 до 10 атомов углерода при расчете на одну молекулу и будут представлять собой жидкости в условиях проведения полимеризации. Некоторые представительные примеры подходящих для использования органических растворителей включают пентан, изооктан, циклогексан, н-гексан, бензол, толуол, ксилол, этилбензол, тетрагидрофуран и т.п., индивидуально или в виде смеси.

При растворной полимеризации в полимеризационной среде обычно будут присутствовать в совокупности в количестве в диапазоне от 5 до 30 мас.% мономеров. Такие полимеризационные среды обычно образованы из органического растворителя и мономеров. В большинстве случаев для полимеризационной среды предпочтительным будет содержание от 10 до 25 мас.% мономеров. В общем случае для полимеризационной среды более предпочтительным является содержание от 10 до 20 мас.% мономеров.

Диолефиновые (диеновые) мономеры.

Эластомерные сополимеры, полученные при использовании способа данного изобретения, могут быть получены в результате проведения статистической сополимеризации производного стирола изобретения совместно с (либо сопряженными, либо несопряженными) диолефинами (диенами). В общем случае предпочитают сопряженные диолефиновые мономеры, содержащие от 4 до 8 атомов углерода. Некоторые представительные примеры сопряженных диеновых мономеров, которые могут быть заподимеризованы с образованием эластомерных сополимеров, включают 1,3-бутадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-пентадиен, 2,3-диметил-1,3-пентадиен, 2-фенил-1,3-бутадиен и 4,5-диэтил-1,3-октадиен. Предпочтительно сопряженный диеновый мономер представляет собой 1,3-бутадиен, изопрен, в частности 1,3-бутадиен.

Предпочтительно количество А) сопряженных диеновых мономеров находится в диапазоне от 40 до 100 мас.% при расчете на массу сополимера, предпочтительно от 50 до 99,8 мас.% при расчете на массу сополимера, в частности от 70 до 99,8 мас.% при расчете на массу сополимера.

С одним или несколькими диеновыми мономерами также могут быть сополимеризованы винилзамещенные ароматические мономеры с образованием эластомерных сополимеров, например, стирол-бутадиенового каучука (SBR).

Винилароматические мономеры.

Некоторые представительные примеры винилзамещенных ароматических мономеров, которые могут быть использованы при синтезировании эластомерных сополимеров, включают стирол, 1-винилнафталин, 3-метилстирол, 3,5-диэтилстирол, 4-пропилстирол, 2,4,6-триметилстирол, 4-додecilстирол, 3-метил-5-н-гексилстирол, 4-фенилстирол, 2-этил-4-бензилстирол, 3,5-дифенилстирол, 2,3,4,5-тетраэтилстирол, 3-этил-1-винилнафталин, 6-изопропил-1-винилнафталин, 6-циклогексил-1-винилнафталин, 7-додecil-2-винилнафталин, α -метилстирол и т.п. Предпочтительно винилароматический мономер выбирают из стирола, 3-метилстирола и α -метилстирола, в частности винилароматический мономер представляет собой стирол.

Эластомерные сополимеры.

Некоторые представительные примеры эластомерных сополимеров, которые могут быть функционализованы при использовании производных стирола данного изобретения, включают полибутадиен, полиизопрен, стирол-бутадиеновый каучук (SBR), α -метилстирол-бутадиеновый каучук, α -метилстирол-изопреновый каучук, стирол-изопрен-бутадиеновый каучук (SIBR), стирол-изопреновый каучук (SIR), изопрен-бутадиеновый каучук (IBR), α -метилстирол-изопрен-бутадиеновый каучук и α -метилстирол-стирол-изопрен-бутадиеновый каучук. В случае образования эластомерного сополимера из повторяющихся элементарных звеньев, которые произведены из двух и более мономеров, повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из различных мономеров, в том числе производного стирола, обыч-

но будут распределены, по существу, случайным образом. Повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из мономеров, отличаются от мономера тем, что в результате проведения реакции полимеризации двойная связь обычно расходуется.

Эластомерный сополимер может быть получен в результате проведения растворной полимеризации при использовании периодического способа или непрерывного способа при непрерывной загрузке в зону полимеризации по меньшей мере одного сопряженного диолефинового мономера, производного стирола и любых необязательных дополнительных мономеров. Зона полимеризации обычно будет представлять собой полимеризационный реактор или последовательность из полимеризационных реакторов. Зона полимеризации обычно будет обеспечивать перемешивание для сохранения мономеров, полимера, инициатора и модификатора хорошо диспергированными по всему объему органического растворителя в зоне полимеризации. Такие непрерывные полимеризации обычно проводят в многореакторной системе. Из зоны полимеризации непрерывно отбирают эластомерный сополимер непосредственно после синтеза. Во избежание избыточного гелеобразования могут быть использованы поэтапное добавление или передатчик кинетической цепи, такой как 1,2-бутадиен. Степень превращения мономера, достигаемая в зоне полимеризации, обычно будет составлять по меньшей мере приблизительно 85%. Для степени превращения мономера предпочитается равенство по меньшей мере приблизительно 90%.

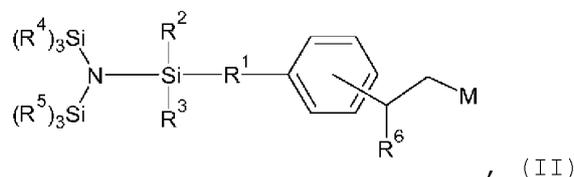
Анионный инициатор.

Полимеризация обычно будет инициирована при использовании анионного инициатора, такого как литийорганическое соединение, амидное соединение лития или функционализированный инициатор, содержащий атом азота. В качестве литийорганического соединения предпочтительными являются соединения, содержащие углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода. Могут быть упомянуты, например, метиллитий, этиллитий, н-пропиллитий, изопропиллитий, н-бутиллитий, вторбутиллитий, трет-октиллитий, н-дециллитий, фениллитий, 2-нафтиллитий, 2-бутилфениллитий, 4-фенилбутиллитий, циклогексиллитий, циклопентиллитий и продукт реакции между диизопропенилбензолом и бутиллитием. В числе данных соединений предпочтительными являются н-бутиллитий и вторбутиллитий.

В качестве амидного соединения лития могут быть упомянуты, например, гексаметиленимид лития, пирролидид лития, пиперидид лития, гептаметиленимид лития, додекаметиленимид лития, диметиламид лития, диэтиламид лития, дибутиламид лития, дипропиламид лития, дигептиламид лития, дигексиламид лития, диоктиламид лития, ди-2-этилгексиламид лития, дидециламид лития, N-метилпиперадид лития, этилпропиламид лития, этилбутиламид лития, этилбензиламид лития и метилфенэтиламид лития. С точки зрения способности инициировать полимеризацию в числе данных соединений предпочтительными являются циклические амиды лития, такие как гексаметиленимид лития, пирролидид лития, пиперидид лития, гептаметиленимид лития и додекаметиленимид лития; а в особенности предпочтительными являются гексаметиленимид лития, пирролидид лития и пиперидид лития.

Амидное соединение лития в случае присутствия такового в общем случае получают предварительно из вторичного амина и соединения лития, а после этого используют в полимеризации; однако оно может быть получено и в полимеризационной системе ("по месту"). Количество используемого литиевого инициатора будет варьироваться в зависимости от полимеризуемых мономеров и молекулярной массы, которая является желательной для синтезируемого полимера.

Функционализированный инициатор предпочтительно получают в результате проведения реакции между литийорганическим соединением, а именно солью щелочного металла, такой как н-бутиллитий, и функциональным стирольным мономером, описываемым формулой (I), где данная реакция приводит к получению функционального инициатора, описываемого формулой (II)



где R^1 выбирают из группы, состоящей из

- a) одинарной связи;
- b) $-(CH_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12;
- c) $-(CH_2CH_2Y)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а Y независимо может представлять собой атом кислорода или серы;
- d) $-CH_2-(CH_2CH_2Y)_n-CH_2-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а Y независимо может представлять собой атом кислорода или серы;
- e) $-(CH_2CH_2NR)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а R независимо может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода;
- f) $-CH_2-(CH_2CH_2NR)_n-CH_2-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 12, а R неза-

висимо может представлять собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 10 атомов углерода;

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

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

M представляет собой щелочной металл, выбираемый из лития, натрия и калия, а предпочтительно представляет собой литий; и

R^6 представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода, или арильную или аралкильную группу, содержащую от 6 до 18 атомов углерода.

Производное соли щелочного металла обычно получают в результате проведения реакции между одним или несколькими металлоорганическими соединениями и одним или несколькими производными стирола, описываемыми общей формулой (I). Время реакции между металлоорганическим соединением и производным стирола, описываемым формулой (I), предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 60 мин, более предпочтительно от 1 до 20 мин, а наиболее предпочтительно от 1 до 10 мин.

Таким образом, металлоорганическое соединение, соответствующее использованию при получении инициатора полимеризации из производного стирола, описываемого формулой (I), является металлоорганическим соединением лития, органическим соединением натрия или органическим соединением калия.

В качестве литийорганического соединения предпочтительными являются соединения, содержащие углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; например метиллитий, этиллитий, н-пропиллитий, изопропиллитий, н-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, трет-октиллитий, н-дециллитий, фениллитий, 2-нафтиллитий, 2-бутилфениллитий, 4-фенилбутиллитий, циклогексиллитий и циклопентиллитий; в числе данных соединений предпочтительными являются н-бутиллитий и втор-бутиллитий.

В качестве металлоорганического соединения натрия предпочтительными являются соединения, содержащие углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; например метилнатрий, этилнатрий, н-пропилнатрий, изопропилнатрий, н-бутилнатрий, втор-бутилнатрий, трет-бутилнатрий, трет-октилнатрий, н-децилнатрий, фенилнатрий, 2-нафтилнатрий, 2-бутилфенилнатрий, 4-фенилбутилнатрий, циклогексилнатрий и циклопентилнатрий; в числе данных соединений предпочтительными являются н-бутилнатрий и втор-бутилнатрий.

В качестве металлоорганического соединения калия предпочтительными являются соединения, содержащие углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; например метилкалий, этилкалий, н-пропилкалий, изопропилкалий, н-бутилкалий, втор-бутилкалий, трет-бутилкалий, трет-октилкалий, н-децилкалий, фенилкалий, 2-нафтилкалий, 2-бутилфенилкалий, 4-фенилбутилкалий, циклогексилкалий и циклопентилкалий; в числе данных соединений предпочтительными являются н-бутилкалий и втор-бутилкалий.

Молярное соотношение между металлоорганическим соединением (предпочтительно органическим соединением лития) и производным стирола, описываемым формулой (I), предпочтительно находится в диапазоне от 0,5:1 до 1:1. Обычно в эластомерный сополимер предпочитается включать от 0,05 до 1% (при расчете на массу мономеров) функционализованного инициатора, описываемого формулой (II).

Одно из наибольших преимуществ производного стирола, описываемого общей формулой (I), заключается в отсутствии потребности в омега-функционализации концевой группы цепи при использовании дополнительных соединений для получения химического взаимодействия каучука с наполнителем в виде диоксида кремния (даже несмотря на то, что дополнительная омега-функционализация концевой группы цепи не исключается). Кроме того, достижения наилучших динамических свойств каучукового состава, полученного при использовании каучука, функционализованного при использовании производного стирола, описываемого формулой (I), будут добиваться в случае использования данного мономера также и в качестве функционального предварительного инициатора. Таким образом, в одном предпочтительном варианте осуществления производное стирола, описываемое формулой (I), используют как 1) в качестве сомономера, так и 2) в виде производного соли щелочного металла для производного стирола, описываемого формулой (I), в качестве инициатора для сополимеризации.

В одном третьем аспекте изобретение относится к эластомерному сополимеру, содержащему повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

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

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

C) от 0,05 до 50 мас.% при расчете на массу сополимера одного или нескольких производных стирола, описываемых формулой (I).

Предпочтительно диеновый мономер представляет собой сопряженный диен. Более 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. Наиболее предпочтительно сопряженный диеновый мономер выбирают из 1,3-бутадиена и изопрена, а, в частности, сопряженный диеновый мономер представляет собой 1,3-бутадиен.

Обычно количество А) сопряженного диенового мономера(мономеров) находится в диапазоне от 40 до 90 мас.% при расчете на массу сополимера, предпочтительно от 50 до 90 мас.% при расчете на массу сополимера, в частности от 60 до 90 мас.% при расчете на массу сополимера.

Предпочтительно винилароматический мономер в эластомерном сополимере 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. Также подходящими для использования винилароматическими мономерами являются винилбензиламины.

Более предпочтительно винилароматический мономер выбирают из стирола, 3-метилстирола и α -метилстирола, а, в частности, винилароматический мономер представляет собой стирол. Наиболее предпочтительно компонент В) представляет собой стирол.

Обычно количество В) винилароматического мономера(мономеров) в эластомерном сополимере находится в диапазоне от 10 до 60 мас.% при расчете на массу сополимера, предпочтительно от 10 до 50 мас.% при расчете на массу сополимера, в частности от 20 до 50 мас.% при расчете на массу сополимера.

Предпочтительно эластомерный сополимер содержит компонент С) в виде производного стирола в количестве в диапазоне от 0,05 до 50 мас.% при расчете на массу сополимера, предпочтительно от 0,2 до 10 мас.% при расчете на массу сополимера, в частности от 0,5 до 2 мас.% при расчете на массу сополимера.

Полярные модификаторы.

Способ полимеризации данного изобретения обычно осуществляют в присутствии полярных модификаторов, таких как третичные амины, алкоколяты или алкилтетрагидрофурфуриловые простые эфиры. Некоторые представительные примеры конкретных полярных модификаторов, которые могут быть использованы, включают метилтетрагидрофурфуриловый простой эфир, этилтетрагидрофурфуриловый простой эфир, пропилтетрагидрофурфуриловый простой эфир, бутилтетрагидрофурфуриловый простой эфир, гексилтетрагидрофурфуриловый простой эфир, октилтетрагидрофурфуриловый простой эфир, додецилтетрагидрофурфуриловый простой эфир, 2,2-бис(2-тетрагидрофурил)пропан, диэтиловый простой эфир, ди-н-пропиловый простой эфир, диизопропиловый простой эфир, ди-н-бутиловый простой эфир, тетрагидрофуран, диоксан, этиленгликольдиметиловый простой эфир, этиленгликольдиэтиловый простой эфир, диэтиленгликольдиметиловый простой эфир, диэтиленгликольдиэтиловый простой эфир, триэтиленгликольдиметиловый простой эфир, триметиламин, триэтиламин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N-метилморфолин, N-этилморфолин и N-фенилморфолин.

Совместно с инициатором полимеризации может быть добавлено соединение калия или натрия при наличии стремления к увеличению реакционной способности инициатора полимеризации или при наличии стремления к компонованию ароматического винильного соединения в полученном полимере случайным образом или к обеспечению одноцепочечного включения ароматического винильного соединения в полученный полимер. При добавлении соединения калия или натрия совместно с инициатором полимеризации могут быть использованы, например, алкоксиды и феноксиды, проиллюстрированные на типичных примерах в виде изопропоксида, трет-бутоксида, трет-амилоксида, н-гептаоксида, метоксида, бензилоксида и феноксида; калиевые или натриевые соли органосульфоновых кислот, таких как додецилбензолсульфоновая кислота, тетрадецилбензолсульфоновая кислота, гексадецилбензолсульфоновая кислота, октадецилбензолсульфоновая кислота и т.п.

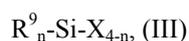
Полярный модификатор обычно будет использоваться при уровне содержания, где молярное соотношение между полярным модификатором и литиевым инициатором находится в диапазоне от приблизительно 0,01:1 до приблизительно 5:1. Соединение калия или натрия предпочтительно добавляют в количестве в диапазоне от 0,005 до 0,5 моль при расчете на один моль-эквивалент щелочного металла инициатора полимеризации. В случае количества, составляющего менее чем 0,005 моль-эквивалента, эффект от добавления соединения калия (увеличение реакционной способности инициатора полимеризации и рандомизация или одноцепочечное присоединение ароматического винильного соединения) может не проявиться. Между тем, в случае количества, составляющего более чем 0,5 моль-эквивалента, могут иметь место уменьшение активности при полимеризации и явно выраженное уменьшение производительности, а помимо этого, может иметь место уменьшение эффективности модифицирования в основной реакции модифицирования.

Предпочтительно эластомерный сополимер изобретения содержит элементарные звенья, обладающие звездообразной структурой, которые производят в результате проведения реакции между "живым" линейным сополимером, содержащим металл в концевом положении, и одним или несколькими агента-

ми реакции сочетания.

Агент реакции сочетания может быть агентом реакции сочетания на основе галогенида олова. Предпочтительно агент реакции сочетания на основе галогенида олова представляет собой тетрахлорид олова.

В альтернативном варианте агент реакции сочетания является агентом 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-трисилагептана, 1,2,3,4,5,6-гексакис[2-(метилдихлорсиллил)этил]бензола и галогенидов алкилкремния, описываемых общей формулой (III)



где R^9 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.

Предпочтительно фракция элементарных звеньев, обладающих звездообразной структурой, в эластомерном сополимере присутствует в количестве в диапазоне от 15 до 75% при расчете на массу сополимера.

Агент реакции сочетания.

Полимеризацию обычно проводят вплоть до достижения высоких степеней превращения, составляющих по меньшей мере приблизительно 90%. После этого цепь полимеризации обычно обрывают в результате добавления агента реакции сочетания. Например, в качестве агента реакции сочетания могут быть использованы галогенид олова и/или галогенид кремния. Галогенид олова и/или галогенид кремния непрерывно будут добавлять в случаях желательности реакции асимметричного сочетания. Агенты реакции сочетания могут быть добавлены к полимеризационной смеси в углеводородном растворе при подходящем для использования смешивании для обеспечения распределения и прохождения реакции.

Необходимо отметить то, что в соответствии с настоящим изобретением фракция (со)полимерных цепей, подвергаемых реакции сочетания, может варьироваться по количеству в диапазоне от 15 до 75%, чего добиваются в результате контролируемого добавления агента реакции сочетания в количестве, необходимом для связывания желательной части (со)полимерных цепей. Точное количество агента реакции сочетания рассчитывают исходя из его теоретической функциональности и требуемой фракции, подвергаемой реакции сочетания.

Один четвертый аспект изобретения представляет собой способ получения каучука, включающий вулканизацию эластомерного сополимера, соответствующего третьему аспекту, в присутствии одного или нескольких вулканизирующих агентов.

Один пятый аспект изобретения представляет собой каучук, получаемый в соответствии со способом четвертого аспекта.

Один шестой аспект изобретения представляет собой каучуковую композицию, содержащую x) каучуковый компонент, содержащий каучук, соответствующий пятому аспекту.

Предпочтительно каучуковый компонент x) также содержит один или несколько дополнительных каучукоподобных полимеров.

Дополнительные каучукоподобные полимеры предпочтительно 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.

При этом также предпочтительно каучуковая композиция, кроме того, содержит y) один или несколько наполнителей. Предпочтительно наполнитель выбирают из группы, состоящей из диоксида кремния и технического углерода. Более предпочтительно каучуковая композиция содержит y) как диоксид кремния, так и технический углерод.

Обычно каучуковая композиция содержит количество наполнительного компонента y) в диапазоне от 10 до 150 мас.ч. по отношению к 100 мас.ч. каучукового компонента x) (ч./100 ч. каучука), предпочтительно количество компонента y) находится в диапазоне от 20 до 140 ч./100 ч. каучука, более предпочтительно количество компонента y) находится в диапазоне от 50 до 130 ч./100 ч. каучука.

В соответствии с седьмым аспектом изобретение относится к компоненту покрышки, содержащему каучуковую композицию шестого аспекта. Предпочтительно компонент покрышки представляет собой протектор покрышки.

В соответствии с восьмым аспектом изобретение относится к покрышке, включающей компонент покрышки седьмого аспекта.

Описание получения полимера.

Получение полимерной системы настоящего изобретения обычно и предпочтительно включает сле-

дующие далее стадии.

Стадия 1. Синтезирование полимера.

Полимер получают в результате формирования раствора одного или нескольких анионно-полимеризуемых мономеров в растворителе и инициирования полимеризации мономеров при использовании алкиллитиевого инициатора.

Сополимеры предпочтительно содержат

от 99,8 до 30 мас.% элементарных звеньев, произведенных из диена,

от 0 до 60 мас.% элементарных звеньев, произведенных из моновинилароматического углеводорода, и

от 0,5 до 2 мас.% элементарных звеньев, произведенных из производного стирола настоящего изобретения.

Сополимеры, описанные в соответствии с настоящим изобретением, обычно характеризуются уровнем содержания 1,2-микроструктуры в диапазоне от 5 до 100%, предпочтительно от 10 до 90%, а наиболее предпочтительно от 20 до 80% при расчете на уровень содержания диена.

Для получения статистической структуры сополимера и/или увеличения уровня содержания винильной структуры, в особенности в случае использования стирольного и бутадиенового мономеров, в полимеризацию необязательно может быть добавлен модификатор при степени использования в диапазоне от 0 до 90 моль-эквивалентов и более при расчете на 1 экв. лития. Конкретное количество зависит от типа модификатора и желательного количества винила, использующегося уровня содержания стирола и температуры полимеризации.

Для начала полимеризации в реактор загружают растворитель и все мономеры, за чем следует добавление модификатора. После стабилизации диапазона температур должен быть добавлен инициатор. Реакционная смесь должна быть перемешана. Реакция должна быть проведена в безводных, анаэробных условиях. Реакция может быть проведена в течение приблизительно от 0,1 до 24 ч в зависимости от температуры, молекулярной массы желательного продукта и использующегося модификатора. Получающийся в результате (со)полимер, кроме того, подвергают воздействию стадий 2 и 3 в соответствии с представленным ниже определением изобретения.

Стадия 2. Реакция сочетания.

Реакцию сочетания обычно проводят в результате добавления выбранного агента реакции сочетания к (со)полимерной системе, получающейся в результате проведения стадии 1, в условиях, подобных или близких описанным прежде условиям проведения полимеризации.

Необходимо отметить то, что в соответствии с настоящим изобретением фракция (со)полимерных цепей, подвергающихся реакции сочетания, обычно будет варьироваться по количеству в диапазоне от 15 до 75%, чего добиваются в результате контролируемого добавления агента реакции сочетания в количестве, требуемом для связывания желательной части (со)полимерных цепей. Точное количество агента реакции сочетания рассчитывают исходя из его теоретической функциональности и требуемой фракции, подвергаемой реакции сочетания.

Функциональность агента реакции сочетания должна пониматься как теоретическое количество концевых групп "живых" цепей, которое может подвергаться реакции с агентом реакции сочетания.

После добавления агента реакции сочетания при необходимости могут быть добавлены антиоксиданты и/или спирты для прекращения реакции полимеризации.

Настоящее изобретение конкретно описывается ниже при использовании примеров. Однако настоящее изобретение данными примерами никоим образом не ограничивается.

Примеры

В целях предоставления более подробной информации относительно синтеза и свойств эластомеров, полученных в соответствии с настоящим изобретением, в представленных ниже примерах от 2 до 4 описываются функционализированные стирол-бутадиеновые сополимеры, характеризующиеся точно контролируемой микро- и макроструктурой и наличием функциональных групп, относящихся к различным типам, которые сопоставляются с нефункционализированным сополимером, описанным в сравнительном примере 1. Значения "частей при расчете на сто частей каучука", "ч./100 ч. каучука" и "%" получают при расчете на массу, если только не будет указываться на другое. Методы измерения и методы оценки свойств продемонстрированы ниже.

Полимеризация.

Стадия инертизации.

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

Пример 1 (справочный пример).

В инертизированный двухлитровый реактор добавляли циклогексан (820 г) с последующим добавлением стирола (31 г) и 1,3-бутадиена (117 г). Из стирола и 1,3-бутадиена удаляли ингибитор. После это-

го добавляли тетраметилэтилендиамин (TMEDA, 2,21 ммоль) для получения статистического включения стирольного мономера и увеличения уровня содержания винила для бутадиеновых элементарных звеньев. Раствор внутри реактора нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали на протяжении осуществления всего способа. При достижении желательной температуры добавляли н-бутиллитий (0,045 ммоль) для проведения гашения остаточных примесей. После этого для инициирования способа полимеризации добавляли н-бутиллитий (0,845 ммоль). Реакцию проводили в рамках изотермического способа в течение 60 мин. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($5,25 \times 10^{-5}$ моль). В течение 5 мин проводили реакцию сочетания. Обрыв цепи для реакционного раствора проводили при использовании 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./100 ч. каучука для полимера). Полимерный раствор подвергали обработке при использовании изопропанола и осуществляли осаждение полимера. Конечный продукт высушивали в течение ночи в вакуумной печи.

Пример 2 (производное стирола в качестве сомономера).

В инертизированный двухлитровый реактор добавляли циклогексан (820 г) с последующим добавлением стирола (31 г), смеси из изомеров N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис(триметилсилил)амин, описывающихся формулами (4) и (5), при 50/50 (мас.) (0,6 г) и 1,3-бутадиена (117 г). Из стирола и 1,3-бутадиена удаляли ингибитор. После этого добавляли 2,2-бис(2-тетрагидрофурил)пропан (DTHFP, 2,52 ммоль) для обеспечения статистического включения стирольного мономера и увеличения уровня содержания винила для бутадиеновых элементарных звеньев. Раствор внутри реактора нагревали до 60°C и непрерывно перемешивали на протяжении осуществления всего способа. При достижении желательной температуры добавляли н-бутиллитий (0,045 ммоль) для проведения гашения остаточных примесей. После этого для инициирования способа полимеризации добавляли н-бутиллитий (0,84 ммоль). Реакцию проводили в рамках изотермического способа в течение 60 мин. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($6,30 \times 10^{-5}$ моль). В течение 5 мин проводили реакцию сочетания. Обрыв цепи для реакционного раствора проводили при использовании 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./100 ч. каучука для полимера). Полимерный раствор подвергали обработке при использовании изопропанола и осуществляли осаждение полимера. Конечный продукт высушивали в течение ночи в вакуумной печи.

Пример 3 (производные стирола как в качестве инициаторного компонента, так и в качестве сомономера).

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

В бюретке смешивали друг с другом N-BuLi (1,23 ммоль) и смесь из изомеров N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис(триметилсилил)амин, описывающихся формулами (4) и (5), при 50/50 (мас.) (0,4 г), время контактирования составляло приблизительно 15 мин, а после этого добавляли смесь для инициирования способа полимеризации. Реакцию проводили в рамках изотермического способа в течение 60 мин. По истечении данного времени в качестве агента реакции сочетания к полимерному раствору добавляли тетрахлорид кремния ($6,30 \times 10^{-5}$ моль). В течение 5 мин проводили реакцию сочетания. Обрыв цепи для реакционного раствора проводили при использовании 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./100 ч. каучука для полимера). Полимерный раствор подвергали обработке при использовании изопропанола и осуществляли осаждение полимера. Конечный продукт высушивали в течение ночи в вакуумной печи.

Пример 4 (непрерывная полимеризация).

Бутадиен-стирольный сополимер получали в непрерывной реакторной цепочке из трех реакторов, имеющих объем, соответственно, 10 л (реактор 1), 20 л (реактор 2) и 10 л (реактор 3), где каждый реактор оснащали лопастным перемешивающим устройством. Скорость перемешивания находилась в диапазоне 150-200 об/мин, и коэффициент заполнения реактора соответствовал уровню 50-60%. В первый реактор дозировали гексан, стирол, 1,3-бутадиен, 1,2-бутадиен (добавка для предотвращения гелеобразования), DTHFP и смесь из изомеров N-(диметил(винилбензил)силил)-N,N-бис(триметилсилил)амин, описывающихся формулами (4) и (5), при 50/50 (мас.) (последние три реагента в виде растворов в гексане)

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

Определение характеристик.

Уровень содержания винила (%).

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

Уровень содержания связанного стирола (%).

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

Определение молекулярной массы.

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 (°C).

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

Вязкость по Муни (ML(1+4)/100°C).

Определяют на основании документа ASTM D 164 6-07 при использовании большого ротора в условиях предварительного нагревания=1 мин, рабочего времени ротора=4 мин и температуры=100°C.

Характеристики вулканизации.

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

Оценка и измерение свойств каучуковой композиции.

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

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

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

ii) Эластичность по упругому отскоку.

Определяют на основании документа ISO 4662.

Табл. 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 содержа ния винила [%] ¹	Уровень содержа ния стирола [%]	Вязкост ь по Муни	T _g [°C]
1 (сравн .)	223000	323000	1,44	61,90	20,45	60,4	- 26,8
2	225000	319500	1,42	61,82	20,90	55,4	- 24,3
3	226000	329900	1,46	62,70	21,36	60,2	- 25,1
4	184000	260900	1,76	62,53	21,58	52,1	- 23,5

¹ На основании уровня содержания 1,3-бутадиена.

Компаундирование.

При использовании каждого из каучуков, полученных, соответственно, в примерах 2, 3, 4 и сравнительном примере 1, проводили компаундирование в соответствии с "рецептурой компаундирования для каучуковой композиции", продемонстрированной в табл. 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, силиновым аппретом, продуктом 6PPD и активаторами на нескольких стадиях. Вторая ступень заключалась в дополнительном улучшении распределения диоксида кремния совместно с добавлением технического углерода, после этого составу давали возможность постоять в течение 24 ч. В целях кондиционирования для конечного прохода каучуковому составу давали возможность кондиционироваться в течение 4 ч. Конечное смешивание проводили на двухвалковых вальцах. Последнюю стадию использовали для добавления пакетов отвердителей. После этого каждый состав вулканизовали при 170°C в течение T_{95+1,5} мин (на основании результатов для анализатора RPA) для получения вулканизатов. Для каждого вулканизованного каучукового состава оценивали и измеряли вышеупомянутые характеристики отверждения, параметры прогнозирования покрышки и эластичность по упругому отскоку.

Результаты продемонстрированы в табл. 3.

Таблица 2

Компонент	ч./сто ч. каучука
SBR	75
Полибутадиеновый каучук ¹	25
Диоксид кремния ²	80
Технический углерод ³	10
Стеариновая кислота	2
Оксид цинка	3
Масляный наполнитель ⁴	37,5
6PPD ⁵	2
Бис[3-(триэтоксисилил)пропил]тетрасульфид ⁶	6,4
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), [%]	tan δ (60°C)	tan δ (0°C)	tan δ (-10°C)
1 (сравн.)	31,0	56,0	0,182	0,5082	0,6540
2	34,0	62,0	0,142	0,6455	0,7446

3	37,0	67,0	0,132	0,6567	0,7796
4	37,0	66,0	0,144	0,6690	0,9228

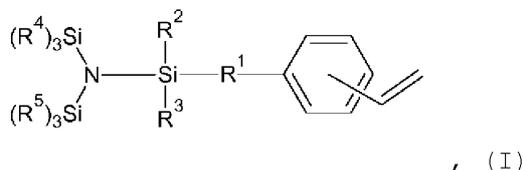
Исходя из данных результатов с очевидностью следует то, что в смеси с диоксидом кремния, в соответствии с оценкой на основании свойств в вулканизованном состоянии, образец SSBR 3, соответствующий изобретению, придает соответствующей каучуковой композиции 3 характеристики армирования, которые превосходят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

Кроме того, параметры прогнозирования покрышки для каучуковой композиции 3, соответствующей изобретению, являются улучшенными в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции 1 и каучуковых композиций 2 и 4 (применительно к сопротивлению качению), соответствующих изобретению. Помимо этого, упомянутые параметры прогнозирования покрышки являются улучшенными для каучуковой композиции 2, соответствующей изобретению, в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции 1. Кроме того, параметры прогнозирования покрышки являются улучшенными для каучуковой композиции 4, соответствующей изобретению, в сопоставлении с соответствующими параметрами для контрольной каучуковой композиции 1, в дополнение к этому улучшенными являются характеристики сцепления покрышки с обледеневшим дорожным покрытием и сцепления покрышки с сухим дорожным покрытием в сопоставлении с соответствующими параметрами для каучуковой композиции 1, 2 и 3.

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

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение производного стирола, описываемого формулой (I)



где R¹ выбирают из группы, состоящей из

a) одинарной связи;

b) -(CH₂)_n-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

где R², R³ могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода; и

R⁴ и R⁵ могут быть идентичными или различными, и каждый из R⁴ и R⁵ независимо представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода,

или его соли щелочного металла

при производстве эластомерного сополимера.

2. Применение по п.1, где сополимер в дополнение к элементарным звеньям, произведенным из производного стирола, описываемого формулой (I), содержит элементарные звенья, произведенные из одного или нескольких диеновых мономеров и необязательно одного или нескольких винилароматических мономеров.

3. Применение по п.1, где предпочтительно диеновым мономером является сопряженный диеновый мономер.

4. Применение по любому из пп.1-3, где производное стирола, описываемое формулой (I) в виде производного соли щелочного металла, используют в качестве инициатора для сополимеризации i) одного или нескольких сопряженных диеновых мономеров и необязательно ii) одного или нескольких винилароматических мономеров,

где щелочной металл выбирают из лития, натрия и калия.

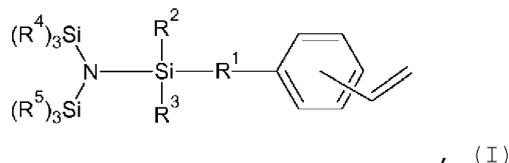
5. Применение по любому из предшествующих пунктов, где производное стирола, описываемое формулой (I), используют в качестве сомономера.

6. Применение по п.5, где производное стирола, описываемое формулой (I), используют как x) в качестве сомономера, так и y) в виде производного соли щелочного металла в качестве инициатора для сополимеризации.

7. Способ получения сополимерного компонента, содержащего сополимер, представляющий собой

продукт реакции сочетания, и сополимер, модифицированный в концевом положении, при этом способ включает следующие стадии:

(1) получение инициаторного компонента, содержащего одно или несколько производных стирола, описываемых формулой (I) в виде производных соли щелочного металла



где R^1 выбирают из группы, состоящей из

a) одинарной связи;

b) $-(\text{CH}_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

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

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

(2) введение мономерного компонента, содержащего

i) один или несколько сопряженных диеновых мономеров, в контакт с инициаторным компонентом для иницирования анионной сополимеризации;

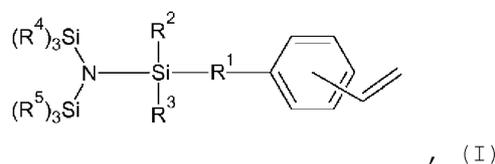
(3) продолжение сополимеризации для получения в результате сополимера;

(4) проведение реакции сочетания между частью сополимера со стадии (3) и одним или несколькими агентами реакции сочетания для получения в результате сополимера, представляющего собой продукт реакции сочетания; и

(5) модифицирование в концевом положении части сополимера со стадии (3) при использовании одного или нескольких агентов модифицирования в концевом положении для получения в результате модифицированного в концевом положении сополимера.

8. Способ получения сополимерного компонента, содержащего сополимер, представляющий собой продукт реакции сочетания, и сополимер, модифицированный в концевом положении, при этом способ включает следующие стадии:

(1) получение инициаторного компонента, содержащего одно или несколько производных стирола, описываемых формулой (I), в виде производных соли щелочного металла



где R^1 выбирают из группы, состоящей из

a) одинарной связи;

b) $-(\text{CH}_2)_n-$, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

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

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

(2) введение мономерного компонента, содержащего

i) один или несколько сопряженных диеновых мономеров, в контакт с инициаторным компонентом для иницирования анионной сополимеризации;

(3) продолжение сополимеризации для получения в результате сополимера;

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

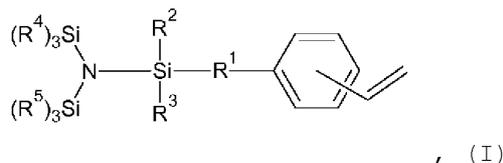
(5) проведение реакции сочетания между частью сополимера со стадии (3) или функционализованного сополимера со стадии (4) и одним или несколькими агентами реакции сочетания для получения в результате сополимера, представляющего собой продукт реакции сочетания; и

(6) модифицирование в концевом положении части сополимера со стадии (3) или функционализованного сополимера со стадии (4) при использовании одного или нескольких агентов модифицирования в концевом положении для получения в результате модифицированного в концевом положении сополимера.

9. Способ по п.7 или 8, где мономерный компонент на стадии (2) содержит одно или несколько производных стирола, описываемых формулой (I).

10. Способ по любому из пп.7-9, где мономерный компонент на стадии (2) дополнительно содержит один или несколько винилароматических мономеров.

11. Способ производства эластомерного сополимера, включающий воздействие на один или несколько диеновых мономеров и одно или несколько производных стирола, описываемых формулой (I)



где R¹ выбирают из группы, состоящей из

а) одинарной связи;

б) -(CH₂)_n-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

где R², R³ могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода; и

R⁴ и R⁵ могут быть идентичными или различными, и каждый из R⁴ и R⁵ независимо представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, в условиях проведения анионной полимеризации.

12. Способ по п.11, включающий воздействие на

один или несколько диеновых мономеров,

один или несколько винилароматических мономеров и

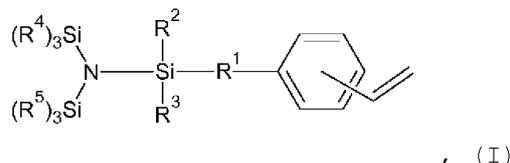
одно или несколько производных стирола, описываемых формулой (I).

13. Способ по п.11 или 12, где условия проведения анионной полимеризации включают иницирование полимеризации при использовании производного стирола, описываемого формулой (I) в виде производного соли щелочного металла.

14. Эластомерный сополимер, содержащий повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

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

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



где R¹ выбран из группы, состоящей из

а) одинарной связи;

б) -(CH₂)_n-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

где R², R³ могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода; и

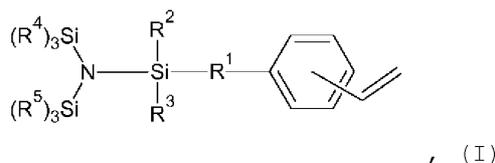
R⁴ и R⁵ могут быть идентичными или различными, и каждый из R⁴ и R⁵ независимо представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода.

15. Эластомерный сополимер, содержащий повторяющиеся элементарные звенья, которые произведены из

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

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

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



где R¹ выбран из группы, состоящей из

а) одинарной связи;

б) -(CH₂)_n-, где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3;

где R², R³ могут быть идентичными или различными и представляют собой алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода; и

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

16. Эластомерный сополимер по п.14 или 15, где диеновый мономер является сопряженным диеновым мономером.

17. Эластомерный сополимер по п.16, где сопряженный диеновый мономер выбран 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.

18. Эластомерный сополимер по п.17, где сопряженный диеновый мономер выбран из 1,3-бутадиена и изопрена.

19. Эластомерный сополимер по п.18, где сопряженный диеновый мономер представляет собой 1,3-бутадиен.

20. Эластомерный сополимер по любому из пп.16-19, где количество А) сопряженных диеновых мономеров находится в диапазоне от 40 до 90 мас.% при расчете на массу сополимера.

21. Эластомерный сополимер по п.20, где количество А) сопряженных диеновых мономеров находится в диапазоне от 50 до 90 мас.% при расчете на массу сополимера.

22. Эластомерный сополимер по п.21, где количество А) сопряженных диеновых мономеров находится в диапазоне от 60 до 90 мас.% при расчете на массу сополимера.

23. Эластомерный сополимер по п.15, где винилароматический мономер выбран 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.

24. Эластомерный сополимер по п.23, где винилароматический мономер выбран из стирола, 3-метилстирола и α -метилстирола.

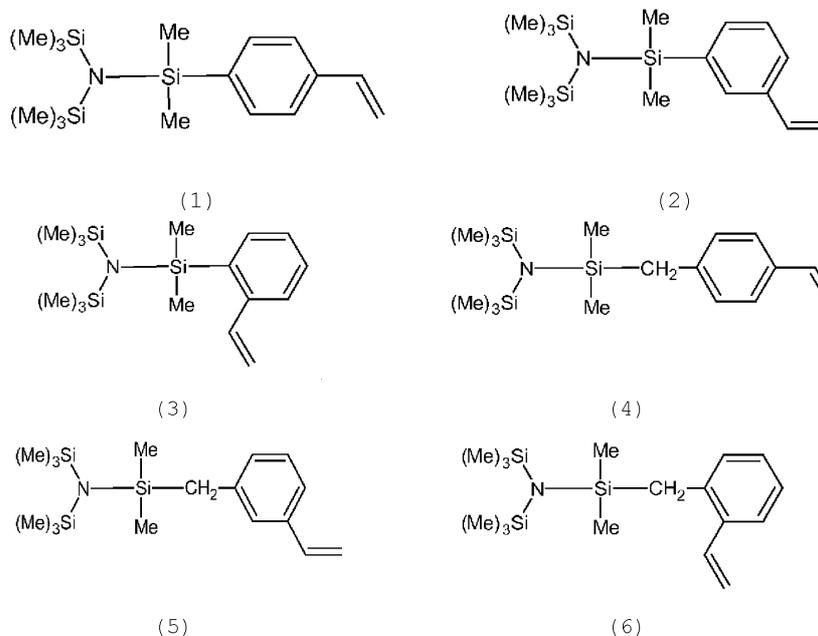
25. Эластомерный сополимер по п.24, где винилароматический мономер представляет собой стирол.

26. Эластомерный сополимер по п.15, где количество В) винилароматических мономеров находится в диапазоне от 10 до 60 мас.% при расчете на массу сополимера.

27. Эластомерный сополимер по п.26, где количество В) винилароматических мономеров находится в диапазоне от 10 до 50 мас.% при расчете на массу сополимера.

28. Эластомерный сополимер по п.27, где количество В) винилароматических мономеров находится в диапазоне от 20 до 50 мас.% при расчете на массу сополимера.

29. Эластомерный сополимер по любому одному из пп.14-28, где производное стирола, описываемое формулой (I) выбрано из любого одного соединения, описываемого формулами (1), (2), (3), (4), (5) и (6)



30. Эластомерный сополимер по п.29, где производное стирола, описываемое формулой (I), выбрано из любого одного соединения, описываемого формулами (1), (2), (4) и (5).

31. Эластомерный сополимер по п.30, где производное стирола, описываемое формулой (I), выбрано из любого одного соединения, описываемого формулами (1), (4) и (5).

32. Эластомерный сополимер по любому одному из пп.14-31, где количество С) находится в диапазоне от 0,05 до 50 мас.% при расчете на массу сополимера.

33. Эластомерный сополимер по п.32, где количество С) находится в диапазоне от 0,2 до 10 мас.% при расчете на массу сополимера.

34. Эластомерный сополимер по п.33, где количество С) находится в диапазоне от 0,5 до 2 мас.% при расчете на массу сополимера.

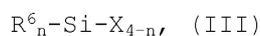
35. Эластомерный сополимер по любому одному из пп.14-34, где сополимер содержит элементарные звенья, обладающие звездообразной структурой и производимые в результате проведения реакции между "живым" линейным сополимером, содержащим металл в концевом положении, и одним или несколькими агентами реакции сочетания.

36. Эластомерный сополимер по п.35, где агент реакции сочетания является агентом реакции сочетания на основе галогенида олова.

37. Эластомерный сополимер по п.36, где агент реакции сочетания на основе галогенида олова представляет собой тетрахлорид олова.

38. Эластомерный сополимер по п.35, где агент реакции сочетания является агентом реакции сочетания на основе галогенида кремния.

39. Эластомерный сополимер по п.38, где агент реакции сочетания на основе галогенида кремния выбран 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-трисилагептана, 1,2,3,4,5,6-гексакис[2-(метилдихлорсил)этил]бензола и галогенидов алкилкремния, описываемых общей формулой (III)



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 представляет собой атом хлора, брома, фтора или иода.

40. Эластомерный сополимер по любому из пп.35-39, где фракция элементарных звеньев, обладающих звездообразной структурой, присутствует в количестве в диапазоне от 15 до 75% при расчете на массу сополимера.

41. Способ получения резины, включающий вулканизацию эластомерного сополимера по любому одному из пп.14-40 в присутствии одного или нескольких вулканизирующих агентов.

42. Резина, получаемая в соответствии со способом по п.41 на основе эластомерного сополимера по пп.14-20.

43. Каучуковая композиция, содержащая х) каучуковый компонент, содержащий резину по п.42, и у) один или несколько наполнителей.

44. Каучуковая композиция по п.43, где наполнитель выбирают из группы, состоящей из диоксида кремния и технического углерода.

45. Каучуковая композиция по п.44, где каучуковая композиция содержит у) как диоксид кремния, так и технический углерод.

46. Каучуковая композиция по любому из пп.43-45, где количество наполнительного компонента у) находится в диапазоне от 10 до 150 мас.ч. по отношению к 100 мас.ч. каучукового компонента х) (ч./100 ч. каучука).

47. Каучуковая композиция по п.46, где количество компонента у) находится в диапазоне от 20 до 140 ч./100 ч. каучука.

48. Каучуковая композиция по п.47, где количество компонента у) находится в диапазоне от 30 до 130 ч./100 ч. каучука.

49. Каучуковая композиция по любому из пп.43-48, где каучуковый компонент х) также содержит один или несколько дополнительных каучукоподобных полимеров.

50. Каучуковая композиция по п.49, где дополнительный каучукоподобный 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.

51. Компонент покрышки, содержащий каучуковую композицию по любому из пп.43-50, где компонент покрышки представляет собой протектор покрышки.

52. Покрышка, включающая компонент покрышки по п.51.

