

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 025835

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2017.02.28

(21) Номер заявки

201490584

(22) Дата подачи заявки

2012.08.28

(51) Int. Cl. C08C 19/25 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 4/48 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

F16F 1/36 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННОГО ДИЕНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННОГО ДИЕНА, КОМПОЗИЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СОПРЯЖЕННОГО ДИЕНА, КОМПОЗИЦИЯ КАУЧУКА И ШИНА

(31) 2011-195867

(56) JP-A-2009287020

(32) 2011.09.08

JP-A-2010241983

(33) JP

JP-A-20116543

(43) 2014.07.30

WO-A1-2006104215

(86) PCT/JP2012/071730

JP-A-2010280865

(87) WO 2013/035589 2013.03.14

JP-A-2009263587

WO-A1-200972650

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

АСАХИ КАСЕИ КЕМИКАЛЗ
КОРПОРЕЙШН (JP)

(72) Изобретатель:

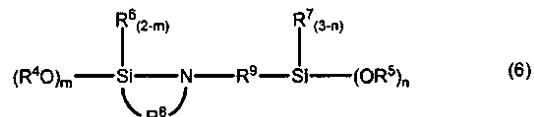
Ямада Тигуса, Йосида Дзунити (JP)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

025835
B1

(57) Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который включает стадию полимеризации для приготовления модифицированного полимера на основе сопряженного диена, имеющего активный конец, путем полимеризации с использованием инициатора полимеризации, включающего соединение, которое имеет в молекуле по меньшей мере один атом азота, и литийорганического соединения; и стадию модификации, представляющую собой взаимодействие модификатора, представленного следующей химической формулой (6), с активным концом полимера на основе сопряженного диена:



где каждый радикал с R^4 по R^7 независимо обозначает алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или арильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; R^8 обозначает алкиленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода; R^9 обозначает алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; m представляет собой положительное целое число, равное 1 или 2; а n представляет собой положительное целое число, равное 2 или 3.

B1

025835

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, модифицированному полимеру на основе сопряженного диена, композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, композиции каучука и шине.

Уровень техники

В последнее время общество проявляет озабоченность проблемами защиты окружающей среды, такими как снижение выбросов диоксида углерода. В частности, значительно повысились требования к эффективности использования топлива разрабатываемыми автомобилями. С учетом указанных обстоятельств, требуется разработка вещества, в качестве основы для изготовления автомобильных шин, обладающего низким значением сопротивления качению шины, в частности, для протектора автомобильной шины, который контактирует с поверхностью земли.

Напротив, с точки зрения безопасности требуется разработка вещества, обладающего великолепным сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге, достаточной износостойкостью и фактической устойчивостью к разрушению.

Обычно в качестве армирующего наполнителя для протектора шины применяют, например, сажу и диоксид кремния.

Использование диоксида кремния дает то преимущество, что позволяет добиться низких гистерезисных потерь и улучшить сопротивление проскальзыванию на мокрой дороге. Однако поверхность диоксида кремния гигроскопична, в то время как поверхность сажи гидрофобна. По указанной причине диоксид кремния, по сравнению с сажей, имеет недостаток, заключающийся в том, что он обладает низким сродством к каучуку на основе сопряженного диена и низкой способностью к диспергированию. Для улучшения способности диоксида кремния к диспергированию и связыванию с каучуком на основе сопряженного диена необходимо, например, отдельно добавлять сиановый связующий агент.

Кроме того, недавно были предприняты попытки улучшить способность диоксида кремния к диспергированию в каучукоподобном полимере путем введения функциональной группы, обладающей сродством и реакционной способностью по отношению к диоксиду кремния, в активный конец цепи каучукоподобного полимера. С целью снижения гистерезисных потерь, была предпринята другая попытка модифицировать конец цепи полимера путем связывания с частицей диоксида кремния.

Например, в патентном документе 1 предлагается модифицированный диеновый каучук, который получают путем взаимодействия модификатора, содержащего глицидиламиногруппу, с активным концом полимера.

В патентных документах 2-4 предлагается модифицированный диеновый каучук, который получают путем взаимодействия алcoxисилана, содержащего аминогруппу, с активным концом полимера, и композиция, включающая модифицированный диеновый каучук и диоксид кремния.

В патентном документе 5 предлагается модифицированный диеновый каучук, который функционализуют путем взаимодействия циклического азасиленового соединения с активным концом полимера.

В патентном документе 6 предлагается модифицированный диеновый каучук, который получают путем взаимодействия активного конца полимера с многофункциональным соединением силана.

В то же время известно, что гистерезисные потери можно снизить путем введения аминогруппы, обладающей сродством к саже, в участок инициирования полимеризации каучукоподобного полимера с тем, чтобы связать с сажей участок инициирования полимеризации, который подвижен.

Кроме того, в патентном документе 7 сообщается о сочетании указанных обычных способов, в частности, приводится способ дальнейшего снижения гистерезисных потерь композиции модифицированного каучукоподобного полимера, полученной из модифицированного каучукоподобного полимера, путем введения аминогруппы, обладающей сродством к саже, в участок инициирования полимеризации каучукоподобного полимера и введения алcoxисилана, содержащего аминогруппу, в участок инициирования полимеризации, с целью связать оба указанных концевых участка с диоксидом кремния и сажей, соответственно.

Перечень ссылок

Патентная литература

Патентный документ 1: Международная публикация WO 01/23467.

Патентный документ 2: Выложенная патентная заявка Японии № 2005-290355.

Патентный документ 3: Выложенная патентная заявка Японии № H11-189616.

Патентный документ 4: Выложенная патентная заявка Японии № 2003-171418.

Патентный документ 5: Национальная публикация международной патентной заявки № 2008-527150.

Патентный документ 6: Международная публикация WO 07/114203.

Патентный документ 7: Выложенная патентная заявка Японии № 2001-131230.

Сущность изобретения

Техническая проблема

Модифицированные диеновые каучуки, раскрытые в патентных документах 1-6, если их смешивают с диоксидом кремния, с целью получения композиции, оказывают воздействие, приводящее к сниже-

нию гистерезисных потерь; тем не менее, указанные каучуки все еще оставляют достаточно места для дальнейшего совершенствования, а улучшение их свойств необходимо.

Модифицированный диеновый каучук, раскрытый в патентном документе 7, оказывает дополнительное воздействие, которое приводит к снижению гистерезисных потерь, за счет введения функциональных групп в оба конца цепи полимера; тем не менее, при смешивании происходит взаимодействие модифицирующих групп на концах молекулярных цепей модифицированного диенового каучука и неорганического наполнителя, такого как диоксид кремния, которое приводит к повышению вязкости. В итоге смешивание композиции затрудняется. Кроме того, если из композиции после смешивания изготавливают листовой каучук, то поверхность листового каучука становится шероховатой, и легко происходит его разрушение. Возникает еще одна проблема, связанная с ухудшением технологичности.

Решение проблемы

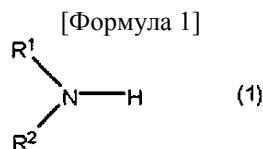
Настоящее изобретение было осуществлено с учетом известных из области техники решений. Объектом настоящего изобретения является модифицированный полимер на основе сопряженного диена, из которого получают вулканизат, обладающий превосходным балансом между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге, достаточной износостойкостью и прочностью на разрыв в условиях эксплуатации и великолепной технологичностью, а также способ его получения и композиция модифицированного полимера на основе сопряженного диена.

В частности, настоящее изобретение заключается в следующем.

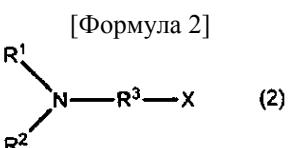
Авторы настоящего изобретения провели интенсивные исследования с целью решения вышеуказанных проблем известных технических решений. В итоге авторы настоящего изобретения обнаружили, что модифицированный полимер на основе сопряженного диена и его композиция, способные решить вышеуказанные проблемы известных технических решений, могут быть получены способом получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который включает стадию полимеризации, с целью приготовления модифицированного полимера на основе сопряженного диена, имеющего активный конец, путем полимеризации или сополимеризации сопряженного диенового соединения или сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения с использованием инициатора полимеризации, включающего соединение, которое имеет специфическую структуру и содержит в молекуле по крайней мере один атом азота, и литийорганического соединения; и стадию модификации, представляющую собой взаимодействие соединения, имеющего специфическую структуру, с активным концом полимера на основе сопряженного диена. Настоящее изобретение осуществлено на основании полученных данных.

В частности, настоящее изобретение заключается в следующем.

[1] Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который включает стадию полимеризации для получения полимера на основе сопряженного диена, имеющего активный конец, путем полимеризации или сополимеризации сопряженного диенового соединения или сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения с использованием инициатора полимеризации, включающего соединение, которое представлено следующей химической формулой (1) или (2), и имеющего в молекуле по меньшей мере один атом азота, и литийорганического соединения; и стадию модификации, представляющую собой взаимодействие модификатора, представленного следующей химической формулой (6), с активным концом полимера на основе сопряженного диена.

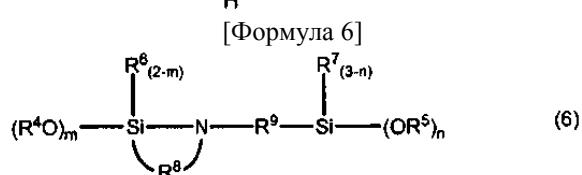
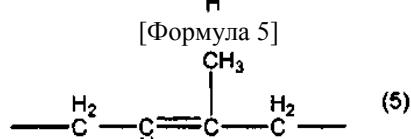
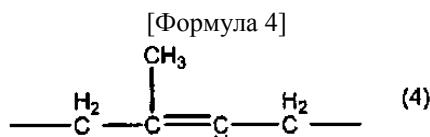
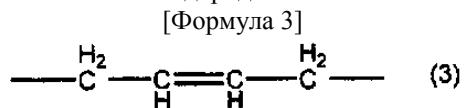


В формуле (1) каждый из R^1 и R^2 , которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; и R^1 и R^2 могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R^1 и R^2 представляют собой углеводородные группы, которые содержат в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру.



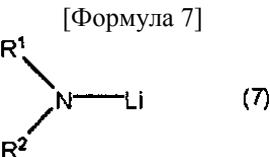
В формуле (2) R^1 и R^2 имеют те же значения, что определены для формулы (1); R^3 обозначает либо алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную любой из формул (3)-(5); в том случае, когда R^3 обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, X обозначает любой из Cl, Br и I; а когда R^3 обозначает группу, представленную любой из сле-

дующих формул (3)-(5), то X обозначает атом водорода.

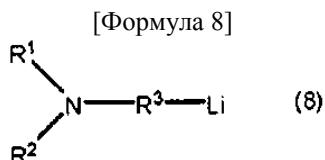


где каждый радикал с R^4 по R^7 независимо обозначает алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или арильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; R^8 обозначает алкиленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода; R^9 обозначает алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; m представляет собой положительное целое число, равное 1 или 2; n представляет собой положительное целое число, равное 2 или 3.

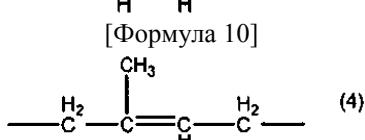
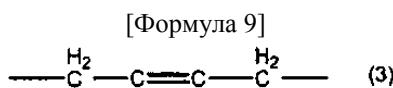
[2] Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена в соответствии с [1], где инициатор полимеризации, который предполагается использовать на стадии полимеризации, включает литийорганическое соединение, представленное следующей химической формулой (7) или (8), и содержит в молекуле по крайней мере один атом азота, и который получают реакцией соединения, содержащего в молекуле, по крайней мере, один атом азота, с литийорганическим соединением.



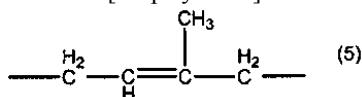
В формуле (7) каждый из R^1 и R^2 , которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; и R^1 и R^2 могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R^1 и R^2 представляют собой углеводородные группы, которые содержат в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру.



В формуле (8) R^1 и R^2 имеют те же значения, что определены для формулы (7); R^3 обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную одной из следующих формул (3)-(5).

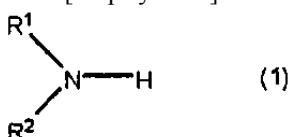


[Формула 11]



[3] Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена в соответствии с [1] или [2], где стадия полимеризации включает стадию получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, имеющего активный конец, путем одновременного добавления соединения, представленного следующей химической формулой (1) или (2) и содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота, литийорганического соединения, и сопряженного диенового соединения или сопряженного диенового соединения или ароматического винильного соединения и проведение полимеризации или сополимеризации.

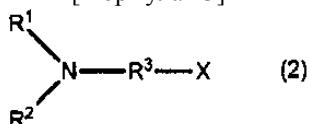
[Формула 12]



В формуле (1) каждый из R¹ и R², которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода.

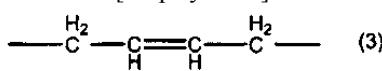
R¹ и R² могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R¹ и R² представляют собой углеводородные группы, которые содержат в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру.

[Формула 13]

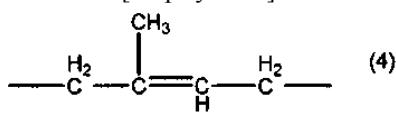


В формуле (2) R¹ и R² имеют те же значения, что определены для формулы (1); R³ обозначает либо алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную любой из формул (3)-(5); в том случае, когда R³ обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, X обозначает любой из Cl, Br и I; а когда R³ обозначает группу, представленную любой из следующих формул (3)-(5), то X обозначает атом водорода.

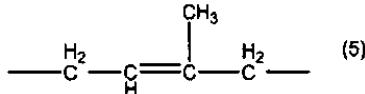
[Формула 14]



[Формула 15]



[Формула 16]



[4] Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена в соответствии с любым из [1]-[3], где в формуле (6) m принимает значение 2, а n принимает значение 3.

[5] Модифицированный полимер на основе сопряженного диена, полученный способом получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена в соответствии с любым из [1]-[4].

[6] Композиция модифицированного полимера на основе сопряженного диена, включающая 100 мас. ч. каучукового компонента, содержащего 20 мас. ч. или больше модифицированного полимера на основе сопряженного диена в соответствии с [5]; и от 0,5 до 300 мас. ч. неорганического наполнителя в виде диоксида кремния.

[7] Композиция каучука, полученная поперечным сшиванием композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена в соответствии с [6].

[8] Шина, включающая композицию каучука в соответствии с [7].

Преимущества настоящего изобретения

В соответствии с настоящим изобретением можно получить модифицированный полимер на основе сопряженного диена, из которого получают вулканизат, обладающий превосходным балансом между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге, достаточной

износостойкостью и прочностью на разрыв в условиях эксплуатации и великолепной технологичностью, и предлагается способ его получения, а также композиция модифицированного полимера на основе сопряженного диена.

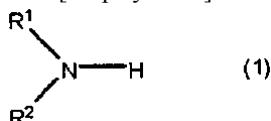
Описание вариантов осуществления настоящего изобретения

Ниже более подробно будет рассмотрен вариант осуществления настоящего изобретения (далее в данном описании обозначают просто как "вариант осуществления изобретения"). Следующий вариант осуществления изобретения представляет собой иллюстрацию, поясняющую настоящее изобретение, и его не следует рассматривать как ограничивающее настоящее изобретение. Настоящее изобретение может быть соответствующим образом модифицировано и осуществлено в объеме настоящего изобретения.

Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена

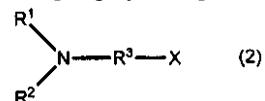
Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена включает стадию полимеризации для получения полимера на основе сопряженного диена, имеющего активный конец, путем полимеризации или сополимеризации сопряженного диенового соединения или сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения с использованием инициатора полимеризации, включающего соединение, которое представлено следующей химической формулой (1) или (2), и имеющего в молекуле по меньшей мере один атом азота, и литийорганического соединения; и стадию модификации, представляющую собой взаимодействие модификатора, представленного следующей химической формулой (6), с активным концом полимера на основе сопряженного диена.

[Формула 17]



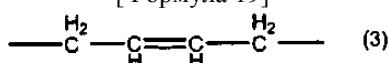
В вышеприведенной формуле (1) каждый из R¹ и R², которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; и R¹ и R² могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R¹ и R² представляют собой углеводородные группы, содержащие в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода, и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру.

[Формула 18]

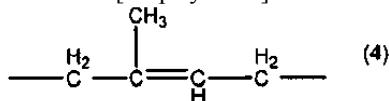


В вышеприведенной формуле (2) R¹ и R² имеют те же значения, что определены для формулы (1); R³ обозначает либо алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную любой из формул (3)-(5); в том случае, когда R³ обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, X обозначает любой из Cl, Br и I; а когда R³ обозначает группу, представленную любой из следующих формул (3)-(5), X обозначает атом водорода.

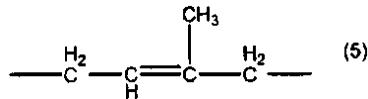
[Формула 19]



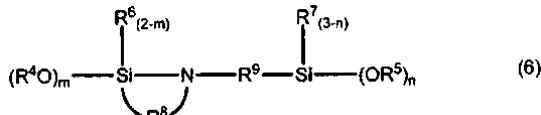
[Формула 20]



[Формула 21]



[Формула 22]



В формуле (6) каждый радикал с R⁴ по R⁷ независимо обозначает алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или арильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; R⁸ обозначает алкиленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода; R⁹ обозначает алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; m представляет собой положительное целое число, равное 1 или 2; а n представляет собой положительное целое число, равное 2 или 3.

Полимер на основе сопряженного диена, составляющий модифицированный полимер на основе сопряженного диена, который получают способом получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена в соответствии с вариантом осуществления изобретения, представляет собой полимер сопряженного диенового соединения одного типа или полимер сопряженных диеновых соединений разных типов, т.е. сополимер или сополимер сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения.

Стадия полимеризации

На стадии полимеризации полимер на основе сопряженного диена, имеющий активный конец, получают путем полимеризации или сополимеризации сопряженного диенового соединения или сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения с использованием инициатора полимеризации, включающего соединение, которое представлено выше химической формулой (1) или (2) и имеет в молекуле по меньшей мере один атом азота, и литийорганического соединения.

Инициатор полимеризации

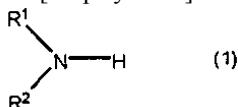
В варианте осуществления изобретения используют определенный инициатор полимеризации, включающий соединение, которое имеет в молекуле по меньшей мере один атом азота, и литийорганическое соединение.

Инициатор полимеризации содержит литийорганическое соединение, представленное формулой (7) или (8) (рассмотрены ниже) и имеющее, по меньшей мере, один атом азота (в молекуле), которое получают реакцией соединения, имеющего в молекуле по крайней мере один атом азота, с литийорганическим соединением и может содержать литийорганическое соединение, не содержащее атом азота. Литийорганическое соединение, представленное формулой (7) или (8) и имеющее в молекуле по меньшей мере один атом азота, может быть получено заранее в определенном реакторе или же может быть получено одновременно или непосредственно перед полимеризацией или сополимеризацией путем добавления в реактор соединения, имеющего в молекуле по крайней мере один атом азота, и литийорганического соединения, с целью использования при полимеризации или сополимеризации (описано позднее), и их взаимодействия.

Соединение, имеющее в молекуле по крайней мере один атом азота

В качестве соединения, имеющего в молекуле по крайней мере один атом азота, используют соединение, представленное следующей формулой (1) или (2).

[Формула 23]



В вышеприведенной формуле (1) каждый из R^1 и R^2 , которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода.

Примеры групп, представленных радикалами R^1 и R^2 включают, однако этим не ограничиваясь, метильную, этильную, пропильную, бутильную, октильную, циклопропильную, циклогексильную, 3-фенил-1-пропильную, изобутильную, децильную, гептильную и фенильную группы.

Примеры соединения, представленного вышеприведенной формулой (1), включают, однако этим не ограничиваясь, диметиламин, диэтиламин, дибутиламин, дипропиламин, дигептиламин, дигексиламин, диоктиламин, ди-2-этилгексиламин, дидециламин, этилпропиламин, этилбутиламин, этилбензиламин и метилфенетиламин. При условии, что удовлетворяются вышеуказанные условия формулы (1), могут быть включены соединения, аналогичные указанным соединениям.

С точки зрения снижения гистерезисных потерь композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, которая описана ниже, и снижения неприятного запаха модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который описан ниже, предпочтительными являются дибутиламин и дигексиламин, а более предпочтительным является дибутиламин.

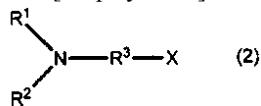
В вышеприведенной формуле (1) группы, представленные радикалами R^1 и R^2 , могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R^1 и R^2 представляют собой углеводородные группы, содержащие в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода, и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру.

В том случае, когда группы, представленные радикалами R^1 и R^2 , объединяются, примеры соединения, представленного вышеуказанный формулой (1), включают, однако этим не ограничиваясь, пиперидин, гексаметилинмин, азациклооктан, 1,3,3- trimетил-6-аза-бицикло[3.2.1]октан и 1,2,3,6-тетрагидропиридин. При условии, что будут соблюдены вышеуказанные требования, могут быть включены другие соединения, аналогичные приведенным соединениям.

С точки зрения снижения гистерезисных потерь композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, которая будет описана ниже, и уменьшения неприятного запаха модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который будет описан ниже, предпочтительными яв-

ляются пиперидин, гексаметиленимин, азациклооктан и 1,3,3-триметил-6-азабицикло[3.2.1]октан, а наиболее предпочтительными являются пиперидин и гексаметиленимин.

[Формула 24]



В вышеприведенной формуле (2) R^1 и R^2 имеют те же значения, что определены для формулы (1); R^3 обозначает либо алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную любой из формул (3)-(5); когда R^3 обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, X обозначает любой из Cl , Br и I .

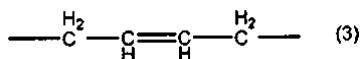
С точки зрения реакционной способности и взаимодействия с неорганическим наполнителем, таким как сажа и диоксид кремния, количество атомов углерода в группе, представленной радикалом R^3 , предпочтительно составляет 2-16, а более предпочтительно составляет 3-10.

В этом случае примеры соединения, представленного вышеприведенной формулой (2), включают, однако этим не ограничиваясь, 3-хлордиметилпропан-1-амин, 3-хлордиэтилпропан-1-амин, 3-хлордибутилпропан-1-амин, 3-хлордипропилпропан-1-амин, 3-хлордигентиолпропан-1-амин, 3-хлордигексиолпропан-1-амин, 3-хлорпропилэтапан-1-амин, 3-хлордидецилпропан-1-амин, 3-хлорэтилпропан-1-амин, 3-хлорэтилбутан-1-амин, 3-хлорэтилпропан-1-амин, бензил-3-хлорэтилпропан-1-амин, 3-хлорэтилфенетиолпропан-1-амин, 3-хлорметилфенетиолпропан-1-амин, 1-(3-хлорпропил)пиперидин, 1-(3-хлорпропил)гексаметиленимин, 1-(3-хлорпропил)азациклооктан, 6-(3-хлорпропил)-1,3,3-триметил-6-азабицикло[3.2.1]октан, 1-(3-хлорпропил)-1,2,3,6-тетрагидропиридин, 1-(3-бромпропил)гексаметиленимин, 1-(3-иодпропил)гексаметиленимин, 1-(3-хлорбутил)гексаметиленимин, 1-(3-хлорпентил)гексаметиленимин, 1-(3-хлоргексил)гексаметиленимин и 1-(3-хлордекил)гексаметиленимин. При условии, что будут соблюдены вышеуказанные требования, могут быть включены другие соединения, аналогичные приведенным соединениям.

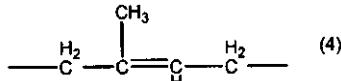
С точки зрения реакционной способности и взаимодействия с неорганическим наполнителем, таким как сажа и диоксид кремния, предпочтительными являются 3-хлордибутилпропан-1-амин и 1-(3-хлорпропил)гексаметиленимин, а наиболее предпочтительными являются 1-(3-хлорпропил)пиперидин и 1-(3-хлорпропил)гексаметиленимин.

В вышеприведенной формуле (2), когда R^3 представляет собой группу, представленную одной из следующих формул (3)-(5), X обозначает атом водорода.

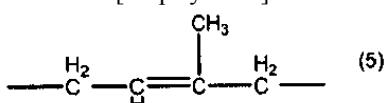
[Формула 25]



[Формула 26]



[Формула 27]



В этом случае примеры соединения, представленного вышеприведенной формулой (2), включают, однако этим не ограничиваясь, N,N -диметил-2-бутенил-1-амин, N,N -диэтил-2-бутенил-1-амин, N,N -дибутил-2-бутенил-1-амин, N,N -дипропил-2-бутенил-1-амин, N,N -дигентиол-2-бутенил-1-амин, N,N -дигексиол-2-бутенил-1-амин, N,N -диоктил-2-бутенил-1-амин, N,N -(ди-2-этилгексиол)-2-бутенил-1-амин, N,N -дидецил-2-бутенил-1-амин, N,N -этилпропил-2-бутенил-1-амин, N,N -этилбутил-2-бутенил-1-амин, N,N -этилбензил-2-бутенил-1-амин, N,N -метилфенетиол-2-бутенил-1-амин, N,N -диметил-2-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -диэтил-2-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -дибутил-2-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -дипропил-2-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -дигентиол-2-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -дигексиол-2-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -диметил-3-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -диэтил-3-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -дибутил-3-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -дипропил-3-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -дигентиол-3-метил-2-бутенил-1-амин, N,N -дигексиол-3-метил-2-бутенил-1-амин, 1-(2-бутенил)пиперидин, 1-(2-бутенил)гексаметиленимин, 1-(2-бутенил)азациклооктан, 6-(2-бутенил)-1,3,3-триметил-6-азабицикло[3.2.1]октан, 1-(2-бутенил)-1,2,3,6-тетрагидропиридин, (2-метил-2-бутенил)гексаметиленимин и (3-метил-2-бутенил)гексаметиленимин. При условии, что будут соблюдены вышеуказанные требования, могут быть включены другие соединения, аналогичные приведенным соединениям.

С точки зрения снижения гистерезисных потерь композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, которая будет описан ниже, предпочтительными являются N,N -дибутил-2-бутенил-1-амин и 1-(2-бутенил)гексаметиленимин, а наиболее предпочтительными являются 1-(2-

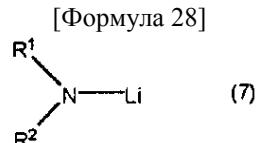
бутенил)пиперидин и 1-(2-бутенил)гексаметиленимин.

Литийорганическое соединение

Примеры литийорганического соединения включают, однако, этим не ограничиваясь, н-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, н-пропиллитий и изопропиллитий.

Литийорганическое соединение, содержащее в молекуле по крайней мере один атом азота

В качестве литийорганического соединения, содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота, которое получают взаимодействием соединения, содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота, как указано выше, и литийорганического соединения, как указано выше, может применяться соединение, способное полимеризоваться по методу анионной полимеризации и представленное следующей формулой (7) или (8).



В вышеприведенной формуле (7) каждый из R¹ и R², которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода.

Примеры групп, представленных радикалами R¹ и R² включают, однако этим не ограничиваясь, метильную, этильную, пропильную, бутильную, октильную, циклопропильную, циклогексильную, 3-фенил-1-пропильную, изобутильную, децильную, гептильную и фенильную группы.

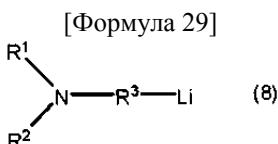
Примеры соединения, представленного вышеприведенной формулой (7), включают, однако этим не ограничиваясь, диметиламинолитий, диэтиламинолитий, дибутиламинолитий, дипропиламинолитий, дигептиламинолитий, дигексиламинолитий, диоктиламинолитий, ди-2-этилгексиламинолитий, дидециламинолитий, этилпропиламинолитий, этилбутиламинолитий, этилбензиламинолитий и метилфенетиламинолитий. При условии, что удовлетворяются вышеуказанные требования, могут быть включены, соединения, аналогичные указанным соединениям.

С точки зрения растворимости в растворителе и снижения гистерезисных потерь композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который описан ниже, предпочтительными являются дибутиламинолитий и дигексиламинолитий, более предпочтительным является дибутиламинолитий.

В вышеприведенной формуле (7) группы, представленные радикалами R¹ и R², могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R¹ и R² представляют собой углеводородные группы, содержащие в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода, и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру.

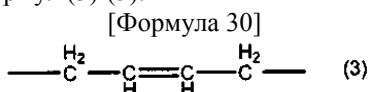
В том случае, когда группы, представленные радикалами R¹ и R², объединяются, примеры соединения, представленного вышеуказанной формулой (7), включают, однако этим не ограничиваясь, пиперидинолитий, гексаметилениминолитий, азациклооктанолитий, литий-1,3,3- trimetil-6-азабицикло[3.2.1]октан и 1,2,3,6-тетрагидропиридинолитий. При условии, что будут соблюдены вышеуказанные требования, могут быть включены другие соединения, аналогичные приведенным соединениям.

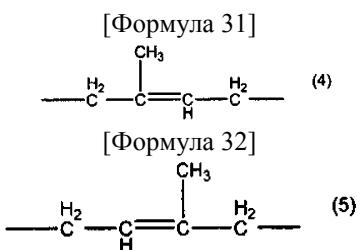
С точки зрения растворимости инициатора полимеризации в растворителе и снижения неприятного запаха модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который описан ниже, предпочтительными являются пиперидинолитий, гексаметилениминолитий, литийазациклооктан, литий-1,3,3-trimetil-6-азабицикло[3.2.1]октан, а более предпочтительными являются пиперидинолитий и гексаметилениминолитий.



В вышеприведенной формуле (8) каждый из R¹ и R², которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 2 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода.

R³ обозначает либо алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную любой из следующих формул (3)-(5).





В том случае, когда R^3 обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, то с точки зрения реакционной способности и взаимодействия с органическим наполнителем, таким как сажа и диоксид кремния, количество атомов углерода в R^3 предпочтительно равно 2-16, а более предпочтительно равно 3-10.

В том случае, когда R^3 обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, примеры соединения, представленного вышеуказанной формулой (8), включают, однако этим не ограничиваясь, (3-(диметиламино)пропил)литий, (3-(диэтиламино)пропил)литий, (3-(дипропиламино)пропил)литий, (3-(дигексиламино)пропил)литий, (3-(дипентиламино)пропил)литий, (3-(дигексиламино)пропил)литий, (3-(диоктиламино)пропил)литий, (3-(этилгексиламино)пропил)литий, (3-(дидециламино)пропил)литий, (3-(этилпропиламино)пропил)литий, (3-(этилбутиламино)пропил)литий, (3-(этилбензиламино)пропил)литий, (3-(метилфенетиламино)пропил)литий, (4-(дибутиламино)бутил)литий, (5-(дибутиламино)пентил)литий, (6-(дибутиламино)гексил)литий и (10-(дибутиламино)декил)литий. При условии, что будут соблюдены вышеуказанные требования, могут быть включены другие соединения, аналогичные приведенным соединениям.

С точки зрения реакционной способности и взаимодействия с неорганическим наполнителем, таким как сажа и диоксид кремния, более предпочтительным является (3-(дибутиламино)пропил)литий.

В том случае, когда R^3 обозначает группу, представленную любой из следующих формул (3)-(5), примеры соединения, представленного вышеуказанной формулой (8), включают, однако этим не ограничиваясь, (4-диметиламино)-2-бутениллитий, (4-диэтиламино)-2-бутениллитий, (4-дибутиламино)-2-бутениллитий, (4-дипропиламино)-2-бутениллитий, (4-дигептиламино)-2-бутениллитий, (4-дигексиламино)-2-бутениллитий, (4-диоктиламино)-2-бутениллитий, (4-(ди-2-этилгексиламино)-2-бутениллитий, (4-дидециламино)-2-бутениллитий, (4-этилпропиламино)-2-бутениллитий, (4-этилбутиламино)-2-бутениллитий, (4-этилбензиламино)-2-бутениллитий, (4-метилфенетиламино)-2-бутениллитий, (4-диметиламино)-2-метил-2-бутениллитий, (4-диэтиламино)-2-метил-2-бутениллитий, (4-дибутиламино)-2-метил-2-бутениллитий, (4-дипропиламино)-2-метил-2-бутениллитий, (4-дигептиламино)-2-метил-2-бутениллитий, (4-диметиламино)-3-метил-2-бутениллитий, (4-этиламино)-3-метил-2-бутениллитий, (4-дибутиламино)-3-метил-2-бутениллитий, (4-дипропиламино)-3-метил-2-бутениллитий, (4-дигептиламино)-3-метил-2-бутениллитий и (4-дигексиламино)-3-метил-2-бутениллитий. При условии, что будут соблюдены вышеуказанные требования, могут быть включены другие соединения, аналогичные приведенным соединениям.

С точки зрения реакционной способности, в качестве инициатора полимеризации предпочтительными являются (4-диметиламино)-2-бутенил)литий, (4-диэтиламино)-2-бутенил)литий и (4-дибутиламино)-2-бутенил)литий, а наиболее предпочтительным является (4-дибутиламино)-2-бутенил)литий.

В вышеприведенной формуле (8) группы, представленные радикалами R^1 и R^2 , могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R^1 и R^2 представляют собой углеводородные группы, содержащие в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода, и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру.

В том случае, когда группы, представленные радикалами R^1 и R^2 объединяются, примеры соединения, представленного вышеуказанный формулой (8), включают, однако этим не ограничиваясь, (3-(пиперидинил)пропил)литий, (3-(гексаметилениминил)пропил)литий, (3-(гентаметилениминил)пропил)литий, (3-(октаметилениминил)пропил)литий, (3-(1,3,3- trimетил-6-азабицикло[3.2.1]октанил)пропил)литий, (3-(1,2,3,6-тетрагидропиридинил)пропил)литий, (2-(гексаметилениминил)этил)литий, (4-гексаметилениминил)бутил)литий, (5-гексаметилениминил)пентил)литий, (6-(гексаметилениминил)гексил)литий, (10-(гексаметилениминил)децил)литий, (4-(пиперидинил)-2-бутенил)литий, (4-(гексаметилениминил)-2-бутенил)литий, (4-(пиперидинил)-2-бутенил)литий, (4-(гентаметилениминил)-2-бутенил)литий, (4-(октаметилениминил)-2-бутенил)литий, (4-(1,3,3- trimетил-6-азабицикло[3.2.1]октанил)-2-бутенил)литий, (4-(1,2,3,6-тетрагидропиридинил)-2-бутенил)литий, (4-(гексаметилениминил)-2-метил-2-бутенил)литий и (4-(гексаметилениминил)-3-метил-2-бутенил)литий. При условии, что будут соблюдены вышеуказанные требования, могут быть включены другие соединения, аналогичные приведенным соединениям.

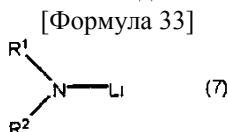
С точки зрения реакционной способности и взаимодействия с неорганическим наполнителем, таким как сажа и диоксид кремния, предпочтительными являются (3-(пиперидинил)пропил)литий, (3-(гексаметиленимин)пропил)литий, (3-(1,2,3,6-тетрагидропиридинил) пропил) литий, (4-(пиперидинил)-2-бутенил)литий и (4-(гексаметиленимин)-2-бутенил)литий, а наиболее предпочтительными являются (3-(пиперидинил)пропил)литий, (4-(пиперидинил)-2-бутенил)литий, (3-(гексаметиленимин)пропил)литий и

(4-(гексаметиленимин)-2-бутенил)литий.

Способ получения литийорганического соединения, содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота

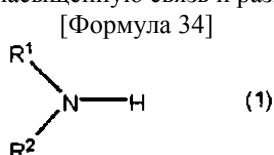
Литийорганическое соединение, представленное формулой (7) или (8) и содержащее в молекуле, по крайней мере, один атом азота, может быть приготовлено заранее перед проведением вышеуказанной стадии полимеризации. В качестве способа получения может быть применен известный способ.

Литийорганическое соединение, представленное следующей формулой (7) и содержащее в молекуле по крайней мере один атом азота, получают, например, взаимодействием соединения, представленного следующей формулой (1), и литийорганическим соединением в углеводородном растворителе.



В вышеприведенной формуле (7) каждый из R¹ и R², которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода.

R¹ и R² могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R¹ и R² представляют собой углеводородные группы, содержащие в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода, и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру.

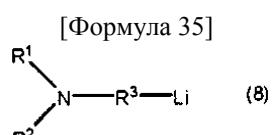


R¹ и R² имеют те же значения, что приведены выше для формулы (7).

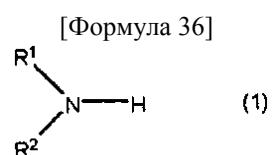
В качестве углеводородного растворителя может быть выбран подходящий растворитель, такой как гексан, циклогексан и бензол.

Температура реакции предпочтительно составляет от 0 до 80°C. С точки зрения производительности, температура реакции предпочтительно составляет от 10 до 70°C.

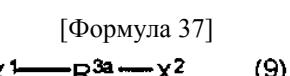
Литийорганическое соединение, содержащее в молекуле по крайней мере один атом азота и представленное формулой (8), где R³ обозначает алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, получают путем синтеза амида лития реакцией, например, амина, представленного следующей формулой (1), и литийорганического соединения в углеводородном растворителе с последующим взаимодействием алкилдигалогенида, представленного следующей формулой (9) с амидом лития, а затем с литийорганическим соединением.



В вышеприведенной формуле (8) R и R имеют те же значения, что и приведены выше для формулы (7), а когда R³ обозначает алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, X обозначает один из Cl, Br и I.



В вышеприведенной формуле (1) R¹ и R² имеют те же значения, что и приведены выше для формулы (7).



В вышеприведенной формуле (9) X¹ и X² обозначают атомы галогена, выбранные из I, Br и Cl, при этом они отличны друг от друга.

Если X¹ и X² обозначают взаимно отличные атомы галогена, то их реакционная способность различается. Используя преимущества различной реакционной способности, вначале атом галогена, обладающий большей реакционной способностью, взаимодействует с амидом лития, а затем оставшийся атом галогена взаимодействует с литийорганическим соединением. Подобным образом может быть получено соединение, представленное вышеуказанной формулой (8).

R^{3a} обозначает алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, предпочтительно ал-

киленовую группу, содержащую от 2 до 16 атомов углерода, и более предпочтительно алкиленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода.

Примеры соединения, представленного вышеуказанной формулой (9), включают, однако этим не ограничиваясь, 1-бром-3-хлорпропан, 1-бром-4-хлорбутан, 1-бром-5-хлорпентан, 1-бром-6-хлоргексан, 1-бром-10-хлордекан, 1-бром-3-иодпропан, 1-бром-4-иодбутан, 1-бром-5-иодпентан, 1-бром-6-иодгексан, 1-бром-10-иоддекан, 1-хлор-3-иодпропан, 1-хлор-4-иодбутан, 1-хлор-5-иодпентан, 1-хлор-3-иодгексан, 1-хлор-10-иоддекан.

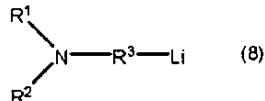
С точки зрения реакционной способности и безопасности, предпочтительными являются 1-бром-3-хлорпропан, 1-бром-4-хлорбутан, 1-бром-5-хлорпентан, 1-бром-6-хлоргексан и 1-бром-10-хлордекан, а более предпочтительными являются 1-бром-3-хлорпропан, 1-бром-4-хлорбутан и 1-бром-6-хлоргексан.

Температура реакции при получении амида лития с использованием соединения, представленного вышеуказанной формулой (1), литийорганического соединения и углеводородного растворителя предпочтительно составляет от 0 до 80°C. С точки зрения производительности, температура предпочтительно составляет от 10 до 70°C.

Температура реакции соединения, представленного вышеуказанной формулой (9), с амидом лития, предпочтительно составляет от минус 78 до 70°C, а более предпочтительно составляет от минус 50 до 50°C. Температура реакции литийорганического соединения с полученным выше соединением предпочтительно составляет от минус 78 до 70°C, а более предпочтительно составляет от минус 50 до 50°C.

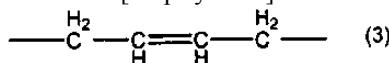
В случае литийорганического соединения, содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота и представленного следующей формулой (8), где R³ представлен любой одной из следующих формул (3)-(5), литийорганическое соединение, представленное формулой (8), можно синтезировать по следующим стадиям (I)-(IV).

[Формула 38]

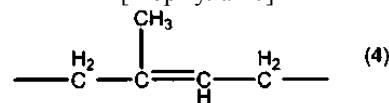


В вышеприведенной формуле (8) R¹ и R² имеют те же значения, что и приведены выше для формулы (7), а R³ представлен одной из следующих формул (3)-(5).

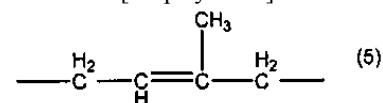
[Формула 39]



[Формула 40]



[Формула 41]



(I) Синтез амида лития реакцией соединения, представленного вышеуказанной формулой (1) и содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота, с литийорганическим соединением в углеводородном растворителе.

(II) Взаимодействие полученного амида лития с бутадиеном или изопреном в углеводородном растворителе.

(III) Дезактивирование лития путем добавления спирта и отгонка полученного продукта при пониженном давлении.

(IV) Взаимодействие полученного после отгонки продукта с литийорганическим соединением в углеводородном растворителе.

Температура реакции на стадии (I) получения амида лития с использованием соединения, представленного вышеуказанной формулой (1), литийорганического соединения и углеводородного растворителя преимущественно составляет от 0 до 80°C. С точки зрения производительности, температура преимущественно составляет от 10 до 70°C.

В качестве спирта может применяться известный спирт. Предпочтительным является спирт с низкой молекулярной массой, такой как метанол, этанол и изопропанол, а более предпочтительным является этанол.

Температура реакции на стадии (IV) предпочтительно составляет от 0 до 80°C, а более предпочтительно составляет от 10 до 70°C.

При получении литийорганического соединения, представленного вышеуказанной формулой (7) или (8) и содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота, в систему может добавляться поляр-

ное соединение. Благодаря этому, получение литийорганического соединения, содержащего в молекуле, по крайней мере, один атом азота, может быть ускорено и наблюдается эффект солюбилизации в углеводородном растворителе.

Примеры полярного соединения включают третичный моноамин, третичный диамин и простой эфир с прямой цепью или циклический простой эфир.

Примеры третичного моноамина включают, однако этим не ограничиваясь, такие соединения, как триметиламин, триэтиламин, метилдиэтиламин, 1,1-диметокситриметиламин, 1,1-диэтокситриметиламин, 1,1-диэтокситриэтиламин, N,N-диметилформамидизопропилацеталь и N,N-диметилформамиддициклогексилацеталь.

Примеры третичного диамина включают, однако, этим не ограничиваясь, такие соединения, как N,N,N',N'-тетраметилдиаминометан, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраметилпропандиамин, N,N,N',N'-тетраметилдиаминобутан, N,N,N',N'-тетраметилдиаминопентан, N,N,N',N'-тетраметилгександиамин, дипиперидинопентан и дипиперидиноэтан.

Примеры простого эфира с прямой цепью включают, однако этим не ограничиваясь, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, диметиловый эфир этиленгликоля, диметиловый эфир диэтиленгликоля, диметиловый эфир триэтиленгликоля и тетраэтилен диметиловый эфир.

Примеры циклического простого эфира включают, однако этим не ограничиваясь, такие соединения как тетрагидрофуран, бис(2-оксоранил)этан, 2,2-бис(2-оксоранил)пропан, 1,1-бис(2-оксоранил)этан, 2,2-бис(2-оксоранил)бутан, 2,2-бис(5-метил-2-оксоранил)пропан и 2,2-бис(3,4,5-триметил-2-оксоранил)пропан.

Среди полярных соединений, с точки зрения ускорения получения и солюбилизирующего эффекта в углеводороде литийорганического соединения, представленного формулой (7) или (8) и содержащего в молекуле, по крайней мере, один атом азота, предпочтительны третичные моноамины, т.е. триметиламин и триэтиламин, третичные диамины, т.е. N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, и циклические простые эфиры, т.е. тетрагидрофуран и 2,2-бис(2-оксоранил)пропан.

Полярные соединения могут использоваться по отдельности или в виде комбинации двух или большего количества соединений.

Кроме того, в том случае, когда при получении литийорганического соединения, представленного формулой (7) или (8) и содержащего в молекуле, по крайней мере, один атом азота, добавляют полярное соединение, то полярное соединение, предпочтительно добавляют в пропорции в диапазоне от 30 до 50000 м.д., более предпочтительно в диапазоне от 200 до 20000 м.д. по отношению к растворителю, который предполагается использовать при получении.

С целью ускорения реакции и оказания достаточного солюбилизирующего эффекта в растворителе, полярное соединение, преимущественно, добавляют в пропорции 30 м.д. или больше. С учетом легкости регулирования микроструктуры на последующей стадии полимеризации и отделения используемого при полимеризации растворителя, на стадии извлечения растворителя после завершения полимеризации, с целью очистки растворителя, полярное соединение, преимущественно, добавляют в пропорции 50000 м.д. или меньше.

Полимеризация или сополимеризация

Полимер на основе сопряженного диена до проведения модификаирования может быть получен полимеризацией сопряженного диенового соединения или сополимеризацией сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения с использованием инициатора полимеризации, включающего соединение, представленное вышеуказанной формулой (1) или (2) и содержащего в молекуле, по крайней мере, один атом азота, и литийорганического соединения. Следует отметить, что вышеуказанный инициатор полимеризации может включать литийорганическое соединение, не содержащее атом азота.

На стадии полимеризации литийорганическое соединение, представленное вышеуказанной формулой (7) или (8) и содержащее в молекуле по крайней мере один атом азота, предварительно получают в специальном реакторе и подают в реактор, в котором будет осуществляться полимеризация сопряженного диенового соединения или сополимеризация сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения, и осуществляют реакцию полимеризации. В качестве альтернативы, литийорганическое соединение, представленное вышеуказанной формулой (7) или (8) и содержащее в молекуле по крайней мере один атом азота, получают в реакторе для проведения полимеризации или сополимеризации (описано ниже), а затем определенные мономеры (сопряженное диеновое соединение и ароматическое винильное соединение) подают в реактор для проведения реакции полимеризации или сополимеризации. В качестве еще одной альтернативы, получение инициатора полимеризации и полимеризацию или сополимеризацию мономеров можно осуществлять одновременно в реакторе для проведения полимеризации или сополимеризации (описано ниже).

Инициаторы полимеризации в том случае, когда используют литийорганическое соединение, представленное вышеуказанной формулой (7) или (8) и содержащее в молекуле, по крайней мере, один атом азота, могут применяться по отдельности или в виде смеси одного или нескольких соединений.

Полимеризацию сопряженного диенового соединения можно осуществлять в таком процессе поли-

меризации как периодический процесс или непрерывный процесс, который проводят в одном реакторе или же в реакторе, включающем два или большее количество реакторов, соединенных друг с другом.

Сопряженное диеновое соединение

Сопряженное диеновое соединение специально не ограничивается при условии, что оно представляет собой способный полимеризоваться мономер. Его примеры включают 1,3-бутадиен, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 1,3-гептандиен и 1,3-гексадиен.

Среди них 1,3-бутадиен и изопрен являются предпочтительными, с точки зрения доступности в промышленности. Они могут использоваться по отдельности или в комбинации двух или нескольких сопряженных диеновых соединений.

Если аллен, ацетилен и т.п. содержатся в качестве примесей в сопряженном диеновом соединении, которое предполагается использовать на стадии полимеризации, то реакция модифицирования (описывается ниже) может ингибироваться. Таким образом, полная концентрация (по массе) указанных присутствующих примесей предпочтительно составляет 200 м.д. или меньше, более предпочтительно составляет 100 м.д. или меньше, а еще более предпочтительно составляет 50 м.д. или меньше. Примеры аллена включают пропадиен и 1,2-бутадиен. Примеры ацетиленов включают этилацетилен и винилацетилен.

Ароматическое винильное соединение

Ароматическое винильное соединение специально не ограничено, при условии, что оно представляет собой мономер, способный сополимеризоваться с сопряженным диеновым соединением. Его примеры включают стирол, п-метилстирол, α -метилстирол, винилэтилбензол, винилксилол, винилнафталин и дифенилэтилен.

Из них стирол является предпочтительным, с точки зрения доступности в промышленности. Указанные соединения могут использоваться по отдельности или в виде комбинации двух или нескольких соединений.

Многофункциональное ароматическое винильное соединение

На стадии полимеризации сопряженного диенового соединения до проведения модифицирования, многофункциональное ароматическое винильное соединение может применяться одновременно с сопряженным диеновым соединением и ароматическим винильным соединением или же может быть введено в процессе полимеризации. Благодаря этому можно контролировать степень разветвления молекулярной цепи и предотвратить хладотекучесть.

В качестве многофункционального ароматического винильного соединения можно, в частности, указать дивинилбензол.

Растворитель

Реакцию полимеризации сопряженного диенового соединения, преимущественно, проводят в растворителе.

Примеры растворителя включают, однако, этим не ограничиваясь, такие углеводородные растворители как насыщенные углеводороды и ароматические углеводороды. Конкретные их примеры включают алифатические углеводороды, такие как бутан, пентан, гексан и гептан; алициклические углеводороды, такие как циклопентан, циклогексан, метилцикlopентан и метилциклогексан; ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксиол; и углеводород, включающий смесь указанных углеводородов.

Обработка примесей в исходном веществе

Сопряженное диеновое соединение, ароматическое винильное соединение и используемый при проведении растворитель, которые рассмотрены выше, перед проведением реакции полимеризации могут быть подвернуты, каждый индивидуально или в смеси с растворителем, обработке для инактивации примесей, таких как аллен или ацетилен, путем их взаимодействия с металлоорганическим соединением. Благодаря указанной обработке, можно предотвратить ингибирование полимеризации примесями и могут быть получены полимеры с большим количеством активных концов. В итоге может быть получено более контрастное распределение молекулярной массы полимера и более высокая степень его модификации. По указанной причине обработка (удаление) примесей является предпочтительным.

Полярное соединение

В реакции полимеризации сопряженного диенового соединения может применяться полярное соединение.

Статистическая сополимеризация ароматического винильного соединения и сопряженного диенового соединения может осуществляться в присутствии полярного соединения, которое применяется также в качестве агента винилирования, с целью контролирования микроструктуры фрагмента сопряженного диена, и которое эффективно, например, для улучшения протекания реакции полимеризации.

Примеры полярного соединения включают, однако этим не ограничиваясь, простые эфиры, такие как тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, диоксан, диметиловый эфир этиленгликоля, дибутиловый эфир этиленгликоля, диметиловый эфир диэтиленгликоля, дибутиловый эфир диэтиленгликоля, диметоксибензол и 2,2-бис(2-оксоранил)пропан; соединения третичных аминов, такие как тетраметилэтилендиамин, дипиперидиноэтан, trimetilamin, триэтиламин, пиридин и хинукилидин; аллоксидные соединения щелочных металлов, такие как трет-амилат калия, трет-бутират калия, трет-бутират натрия и амилат натрия; соединения фосфина, такие как трифенилфосфин.

Указанные полярные соединения могут использоваться по отдельности или в виде комбинации двух или нескольких соединений.

Количество используемого полярного соединения специально не ограничивается и может быть выбрано в зависимости от назначения и т.п. Количество, которое предполагается использовать, по отношению к 1 моль инициатора полимеризации обычно составляет, предпочтительно от 0,01 до 100 моль.

Подобное полярное соединение (агент винилирования) может применяться в достаточном количестве в качестве регулятора микроструктуры фрагмента сопряженного диенового полимера, в зависимости от необходимого количества винильных связей. Многие полярные соединения оказывают рандомизующее действие, которое эффективно при проведении сополимеризации сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения, и они могут использоваться с целью регулирования распределения ароматического винильного соединения, а также применяться в качестве средства регулирования количества стирольного блока. В качестве способа рандомизации сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения может применяться, например, способ прерывистого добавления порций 1,3-бутадиена в процессе полимеризации, как описано в выложенной патентной заявке Японии № S59-140211.

Температура полимеризации

Температура полимеризации специально не ограничивается, при условии, что анионная полимеризация по механизму живых цепей протекает при указанной температуре. С точки зрения производительности, температура полимеризации преимущественно составляет 0°C или больше. С точки зрения увеличения количества модификатора, которое будет взаимодействовать с активным концом после завершения полимеризации, температура полимеризации преимущественно составляет 120°C или меньше.

Форма полимеризации сопряженного диенового соединения

В варианте осуществления настоящего изобретения преимущественно получают полимер на основе сопряженного диена путем роста в процессе реакции анионной полимеризации с использованием в качестве инициатора полимеризации литийорганического соединения, представленного вышеуказанной формулой (7) или (8) и содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота. В частности, более предпочтительно полимер на основе сопряженного диенового соединения представляет собой полимер, имеющий активный конец, который получают реакцией роста в процессе полимеризации по механизму живых цепей. Благодаря указанному обстоятельству может быть получен модифицированный полимер на основе сопряженного диена с высокой степенью модификации.

Гидрирование

Полимер на основе сопряженного диена, полученный на вышеуказанной стадии полимеризации, можно затем гидрировать в неактивном растворителе и, тем самым, превратить все или некоторые из двойных связей в насыщенные углеводороды. В таком случае улучшается термостойкость и устойчивость к атмосферному воздействию и предотвращается деградация продукта в случае обработки при высокой температуре. В итоге значительно улучшаются эксплуатационные характеристики модифицированного полимера на основе сопряженного диена для различных применений, в том числе при использовании в автомобилях.

В частности, степень гидрирования ненасыщенных двойных связей (т.е. "степень гидрирования"), полученных из сопряженного диенового соединения, можно произвольно выбирать в зависимости от назначения, и она специально не ограничивается.

В том случае, когда модифицированный полимер на основе сопряженного диена применяют в виде вулканизированной резины, предпочтительно двойные связи фрагмента сопряженного диена частично сохраняются. С этой точки зрения степень гидрирования фрагмента сопряженного диена в полимере предпочтительно составляет от 3 до 70%, более предпочтительно от 5 до 65% и еще более предпочтительно от 10 до 60%.

Следует отметить, что в полимере сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения степень гидрирования ароматической двойной связи, полученной из ароматического винильного соединения, специально не ограничивается. Степень гидрирования предпочтительно составляет 50% или меньше, более предпочтительно составляет 30% или меньше и еще более предпочтительно составляет 20% или меньше. Степень гидрирования можно определить с помощью спектрометра ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Способ гидрирования специально не ограничивается, и может быть использован известный способ.

Примеры наиболее подходящего способа гидрирования включают способ продувания газообразного водорода через раствор полимера в присутствии катализатора.

Примеры катализатора включают гетерогенный катализатор, содержащий благородный металл на носителе из пористого неорганического вещества; и гомогенный катализатор, такой как катализатор, полученный растворением соли, например, соли никеля и кобальта, и взаимодействием, например, с алюмоорганическим соединением, и катализатор с использованием металлоценов, такого как титаноцен. Из них титаноценовый катализатор является наиболее предпочтительным, поскольку могут быть выбраны мягкие условия гидрирования. Кроме того, ароматическую группу можно гидрировать, используя ката-

лизатор, включающий благородный металл на носителе.

Конкретные примеры катализатора гидрирования включают (1) тип гетерогенных катализаторов на носителе, включающий такой металл, как Ni, Pt, Pd и Ru на углероде, оксиде кремния, оксиде алюминия, диатомовой земле и т.п.; (2) так называемые катализаторы Циглера, в которых используют соль Ni, Co, Fe и Cr или соль переходного металла с органической кислотой, такую как ацетилацетонатная соль, и восстанавливающий агент, такой как алюмоорганическое соединение; и (3) так называемые металлорганические комплексы, такие как металлоорганические соединения Ti, Ru, Rh и Zr. Могут применяться катализаторы гидрирования, описанные, например, в патентных заявках Японии № 42-8704, 43-6636, 63-4841, 1-37970, 1-53851 и 2-9041 и в выложенной патентной заявке Японии № 8-109219. Примеры предпочтительного катализатора гидрирования включают реакционную смесь титаноценового соединения и способного восстанавливаться металлорганического соединения.

Микроструктура полимера на основе сопряженного диена и его свойства

Количество связанного сопряженного диена

Количество связанного сопряженного диена в полимере на основе сопряженного диена, полученном на стадии полимеризации, специально не ограничивается. Указанное количество предпочтительно составляет от 50 до 100 мас.%. И более предпочтительно составляет от 60 до 80 мас.%.

Количество связанного ароматического винильного соединения

Количество ароматического винильного соединения в полимере на основе сопряженного диена, полученном на стадии полимеризации, специально не ограничивается. Указанное количество предпочтительно составляет от 0 до 50 мас.% и более предпочтительно составляет от 20 до 40 мас.%.

Если количество связанного сопряженного диена и количество ароматического винильного соединения попадает в указанные выше диапазоны, то может быть получен вулканизат, обладающий существенно лучшим балансом между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге и достаточной износостойкостью и прочностью на разрыв.

В данном описании количество ароматического винильного соединения можно определить по поглощению ультрафиолета фенильной группой. Из величины связывания можно определить количество связанного сопряженного диена. В частности, измерение можно провести способом в соответствии с примерами (описываются ниже).

Количество винильных связей

Количество винильных связей в узле связывания диенового соединения специально не ограничивается. Величина связывания предпочтительно составляет от 10 до 75 мольн.% и более предпочтительно составляет от 25 до 65 мольн.%.

Если количество винильных связей попадает в указанный выше диапазон, то может быть получен вулканизат, обладающий существенно лучшим балансом между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге и достаточной износостойкостью и прочностью на разрыв.

В настоящем изобретении, когда модифицированный полимер на основе сопряженного диена представляет собой сополимер бутадиена и стирола, количество винильных связей (количество 1,2-связей) в узле связывания бутадиена можно определить по методу Хэмптона (R.R. Hampton, Analytical Chemistry, 21, 923 (1949)).

Структура полимера

Полимер на основе сопряженного диена может быть статистическим сополимером и блок-сополимером. Примеры статистического сополимера включают бутаден-изопреновый статистический сополимер, бутаден-стирольный статистический сополимер, изопрен-стирольный статистический сополимер и бутаден-изопрен-стирольный статистический сополимер.

Примеры распределения состава индивидуальных мономеров в цепи сополимера включают, однако этим не ограничиваясь, полностью статистический сополимер, состав которого близок к статистически случайной композиции, и неоднородный (градиентный) статистический сополимер, имеющий композицию с неоднородным распределением. В случае такого типа связывания сопряженного диена, как 1,4-связывание и 1,2-связывание, распределение состава может быть однородным или неоднородным.

Примеры блок-сополимера включают двухблочный сополимер, образованный двумя блоками, трехблочный сополимер, образованный тремя блоками, и четырехблочный сополимер, образованный четырьмя блоками. Если блок, состоящий из ароматического винильного соединения, такого как стирол, обозначить, например, как "S", а блок, состоящий из диенового соединения, такого как бутадиен или изопрен и/или блок, включающий сополимер ароматического винильного соединения и сопряженного диенового соединения, обозначить как "B", то блочный сополимер можно обозначить как S-B двухблочный сополимер, S-B-S трехблочный сополимер и S-B-S-B четырехблочный сополимер.

В приведенных выше формулах не всегда обязательно, чтобы граница между блоками была различима. Например, в том случае, когда блок B представляет собой сополимер ароматического винильного соединения и сопряженного диенового соединения, то ароматическое винильное соединение в блоке B может быть распределено однородно или распределено неоднородно. Кроме того, в блоке B множество фрагментов, в которых ароматическое винильное соединение распределено однородно и/или множество

фрагментов, в которых ароматическое винильное соединение распределено неоднородно, могут присутствовать совместно. Кроме того, в блоке В может присутствовать множество сегментов, различающихся содержанием ароматического винильного соединения. В том случае, когда в сополимере присутствует множество блоков S и множество блоков В, то такие составляющие, как их молекулярные массы и композиции, могут быть одинаковыми или могут различаться.

Температура стеклования полимера на основе сопряженного диена

Если микроструктуры (индивидуальные количества, связанные в вышеуказанном модифицированном полимере на основе сопряженного диена) попадают в указанные выше диапазоны, а температура стеклования сополимера находится в интервале от минус 45°C до минус 15°C, то может быть получен вулканизат, обладающий существенно лучшим балансом между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге. Температуру стеклования можно определить, регистрируя кривую дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при росте температуры в определенном диапазоне, в соответствии с ISO22768: 2006, и определяя максимум (точку перегиба) на дифференциальной кривой DSC как температуру стеклования.

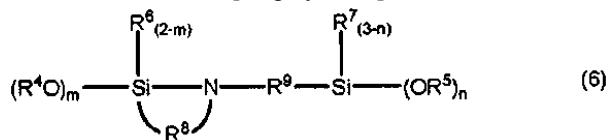
Цепь ароматического винила полимера на основе сопряженного диена

Если полимер на основе сопряженного диена в варианте осуществления настоящего изобретения представляет собой сополимер сопряженный диен - ароматический винил, то, преимущественно, количество блоков, в которых цепь сформирована из 30 или большего количества единиц ароматического винила, низкое или равно нулю. В частности, в том случае, когда сополимер представляет собой бутадиен-стирольный сополимер, полимер разлагают, с целью определения известным аналитическим способом количества стирола, нерастворимого в метаноле, например, способом КолтхоФфа (метод описан в I.M. Kolthoff et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946). В соответствии с известным способом пропорция блока, состоящего из 30 или большего количества цепей, включающих единицы ароматического винила, преимущественно составляет 5 мас.% или меньше, а более предпочтительно составляет 3 мас.% или меньше от общего количества полимера.

Стадия модификации

На стадии модификации соединение (модификатор), представленное следующей формулой (6), взаимодействует с активным концом полимера на основе сопряженного диена, который получают на рассмотренной выше стадии полимеризации, с получением модифицированного полимера на основе сопряженного диена.

[Формула 42]



В формуле (6) каждый радикал с R^4 по R^7 независимо обозначает алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или арильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; R^8 обозначает алкиленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода; R^9 обозначает алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; m представляет собой положительное целое число, равное 1 или 2; n представляет собой положительное целое число, равное 2 или 3.

В соединении (модификаторе), представленном вышеуказанной формулой (6), преимущественно m равно 2, а n равно 3. Благодаря этому способность к взаимодействию между функциональной группой модификатора и неорганическим наполнителем, таким как диоксид кремния, повышается, а баланс между эффективностью расхода топлива и сцеплением шины с мокрым дорожным покрытием полученного в итоге вулканизата улучшается; кроме того, повышается технологичность.

Примеры модификатора, представленного вышеуказанной формулой (6), включают, однако этим не ограничиваясь, 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан, 2,2-диэтокси-1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан, 2,2-диметокси-1-(4-триметоксисилилбутил)-1-аза-2-силациклогексан, 2,2-диметокси-1-(5-триметоксисилилпентил)-1-аза-2-силацикlopентан, 2,2-диметокси-1-(3-диметоксиметилсилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан, 2,2-диэтокси-1-(3-диэтоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан, 2-метокси, 2-метил-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан, 2-этокси, 2-этил-1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан, 2-метокси, 2-метил-1-(3-диметоксиметилсилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан и 2-этокси, 2-этил-1-(3-диэтоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан.

Из них, с точки зрения реакционной способности и взаимодействия между функциональной группой модификатора и неорганическим наполнителем, таким как диоксид кремния, и технологичности, предпочтительным является соединение, в котором m равно 2, а n равно 3. В частности, предпочтительными являются 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан и 2,2-диэтокси-1-(3-триэтоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан.

Температура и время реакции вышеуказанного модификатора и активного участка полимера специально не ограничиваются. Реакцию преимущественно проводят при температуре от 0 до 120°C в течение

30 с или больше.

В вышеуказанном модификаторе предпочтительно общее мольное количество алкоксигрупп к сильным группам соединения, представленного вышеуказанной формулой (6), предпочтительно от 0,6 до 3 раз превосходит мольное количество лития, входящего в состав вышеуказанного инициатора полимеризации, более предпочтительно превосходит от 0,8 до 2,5 раз и более предпочтительно превосходит от 0,8 до 2 раз.

Чтобы модифицировать полимер на основе сопряженного диена, с целью получить достаточную степень модификации, общее количество моль предпочтительно превосходит в 0,6 раз или больше. Для улучшения технологичности, концы полимера преимущественно взаимно сочетаются с тем, чтобы получить разветвленный компонент полимера. С учетом указанного обстоятельства в сочетании со стоимостью модификатора, общее количество моль превосходит в 3 раза или больше.

В способе получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, после проведения вышеуказанной стадии модификации, если необходимо, в раствор модифицированного полимера на основе сопряженного диена добавляют инактиватор, нейтрализатор и т.п.

Примеры инактиватора включают, однако, этим не ограничиваясь, воду; спирты, такие как метанол, этанол и изопропанол.

Примеры нейтрализатора включают, однако, этим не ограничиваясь, карбоновые кислоты, такие как стеариновая кислота, олеиновая кислота и кислота "версатик"; водный раствор неорганической кислоты; газообразный диоксид углерода.

Стадия десольватации

В качестве способа выделения модифицированного полимера на основе сопряженного диена по настоящему изобретению из раствора полимера может быть использован известный способ.

Например, модифицированный полимер на основе сопряженного диена получают, отделяя растворитель, например, путем отгонки низкокипящих фракций водяным паром, выделяют полученный полимер фильтрованием, дегидратированием и сушкой полимера; или концентрируют раствор полимера в промывочном баке и упаривают растворитель, например, с помощью экструдера с отводом газов или непосредственно в сушилке барабанного типа.

Модифицированный полимер на основе сопряженного диена

Структура

На вышеуказанной стадии модификации вполне достаточно, если модифицированный полимер на основе сопряженного диена может быть получен путем взаимодействия активного конца полимера на основе сопряженного диена, который получают на стадии полимеризации, и модификатора, представленного вышеуказанной формулой (6), а его функциональные свойства можно оценить следующим образом.

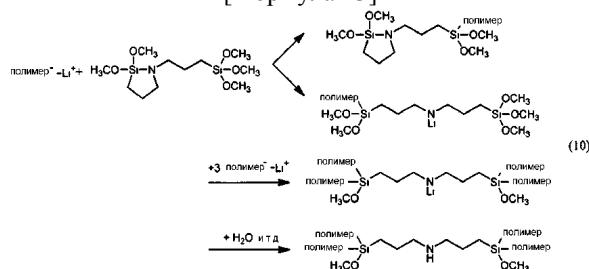
Например, в том случае, когда в качестве модификатора используют азасилановое соединение, имеющее циклическую структуру, такое как 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан, активный конец полимера на основе сопряженного диена взаимодействует с алкоксисилильной группой Si-N связывающего фрагмента модификатора с образованием связи полимера на основе сопряженного диена и Si (см. следующую формулу (10)).

Например, когда 4 моль активного участка полимера на основе сопряженного диена взаимодействуют с модификатором (1 моль), может быть получен модифицированный полимер на основе сопряженного диена, представленный приведенной ниже формулой (10), в которой сочетаются 4 молекулярные цепи.

Кроме того, посредством реакции со спиртом, водой и т.п. может образоваться вторичная аминогруппа. При использовании модифицированного полимера на основе сопряженного диена, имеющего подобную вторичную аминогруппу и алкоксисилильную группу образующийся, в конце концов, вулканизат предположительно приобретает превосходный баланс между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге, достаточную износостойкость в условиях эксплуатации и прочность на разрыв, а также обладает превосходной технологичностью.

Следует отметить, что назначение данного варианта осуществления настоящего изобретения не ограничивается вышеуказанными примерами.

[Формула 43]



В том случае, когда модифицированный полимер на основе сопряженного диена, полученный на указанной выше стадии модифицирования, содержит на участке инициирования полимеризации функциональную группу, имеющую атом азота, то при использовании подобного модифицированного полимера на основе сопряженного диена получаемый в итоге вулканизат обладает превосходным балансом между эффективностью расхода топлива и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге, превосходной износостойкостью и технологичностью.

В том случае, когда модифицированный полимер на основе сопряженного диена, полученный на указанной выше стадии модифицирования, содержит одну вторичную аминогруппу и по крайней мере одну аллоксисилильную группу, то при использовании подобного модифицированного полимера на основе сопряженного диена получаемый в итоге вулканизат обладает превосходным балансом между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге, достаточной износостойкостью в условиях эксплуатации и прочностью на разрыв, а также превосходной технологичностью.

В том случае, когда модифицированный полимер на основе сопряженного диена, полученный на указанной выше стадии модифицирования, содержит от 1 до 6 разветвленных структур, то модифицированный полимер на основе сопряженного диена и композиция модифицированного полимера на основе сопряженного диена обладают великолепной технологичностью. С указанной точки зрения, более предпочтительно полимер содержит от 1 до 4 разветвленных структур.

Количество полимера, содержащего компонент функциональной группы (степень модифицирования)

На стадии модифицирования, с точки зрения получения вулканизата, обладающего превосходным балансом между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге и достаточной износостойкостью в условиях эксплуатации и прочностью на разрыв, модифицированный полимер на основе сопряженного диена предпочтительно получают таким образом, чтобы степень модифицирования полимера, содержащего компонент функциональной группы (полимер по крайней мере с одним модифицированным концом), предпочтительно составляла 50 мас.% или больше, более предпочтительно 80 мас.% или больше, еще более предпочтительно 90 мас.% или больше, а еще более предпочтительно 95 мас.% или больше.

В соответствии с данным вариантом осуществления настоящего изобретения степень модифицирования модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который получают способом получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, относится к пропорции полимера, содержащего компонент функциональной группы, получаемой из количества, абсорбированного на колонке, заполненной частицами силикагеля, и применяемой в методе гель-проникающей хроматографии (GPC). Время, когда определяют степень модифицирования, выбирают после проведения стадии модифицирования и после того, как активный участок инактивирован.

В качестве способа количественного определения полимера, содержащего компонент функциональной группы, может быть использован метод хроматографии, с помощью которого может быть определен модифицированный компонент, содержащий функциональную группу. Примеры способа с использованием хроматографии включают метод количественного определения с использованием колонки GPC, заполненной полярным веществом, таким как оксид кремния, адсорбирующий компонент функциональной группы. В данном методе количественное определение можно осуществить путем сравнения с неспособным к адсорбции компонентом, который используют в качестве внутреннего стандарта.

Молекулярная масса модифицированного полимера на основе сопряженного диена

Молекулярная масса модифицированного полимера на основе сопряженного диена в соответствии с данным вариантом осуществления настоящего изобретения (средневесовая молекулярная масса: полистирольный эквивалент), с точки зрения технологичности и функциональных характеристик, таких как упругость композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена (описано ниже), предпочтительно составляет от 30000 до 2000000, а более предпочтительно составляет от 50000 до 1500000.

Распределение молекулярной массы (средневесовая молекулярная масса/среднечисловая молекулярная масса), с точки зрения технологичности и снижения гистерезисных потерь композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена (описано ниже), предпочтительно составляет от 1,0 до 3,0 и более предпочтительно составляет от 1,1 до 2,0.

Средневесовую молекулярную массу можно определить, например, получив хроматограмму методом GPC, используя три колонки, заполненные полистирольным гелем и соединенные друг с другом, и рассчитав полученную молекулярную массу на основе калибровочной кривой, полученной для стандарта из полистирола.

В частности, измерение можно осуществить, используя тетрагидрофуран (ТГФ) в качестве элюента; а в качестве колонок используют: предколонку: TSK предколонка HHR-H (изготовитель -Tosoh Corporation) и колонки: TSK gel G6000HHR, TSK gel G5000HHR, TSK gel G4000HHR (изготовитель - Tosoh Corporation); в следующих условиях: температура термостата колонок 40°C, скорость подачи ТГФ 1,0 мл/мин при использовании RI детектора (HLC8020, изготовитель - Tosoh Corporation).

В том случае, когда образец представляет собой полимер, имеющий узкое распределение молекулярной массы (1 или больше и меньше чем 1,8), предпочтительно 10 мг образца растворяют в 20 мл ТГФ, а когда образец представляет собой полимер, имеющий широкое распределение молекулярной массы (1,8 или больше), то 20 мг образца растворяют в 20 мл ТГФ, и 20 мкл инжектируют для поведения измерений.

Добавки

Стабилизатор каучука

С целью предотвращения образования геля после полимеризации и повышения стабильности в процессе обработки к модифицированному полимеру на основе сопряженного диена по данному варианту осуществления настоящего изобретения преимущественно добавляют стабилизатор каучука.

Стабилизатор каучука специально не ограничивается, и могут использоваться известные стабилизаторы каучука. Например, предпочтительными являются такие антиоксиданты, такие как 2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуол (ВНТ), н-октадецил-3-(4'-гидрокси-3',5'-ди-трет-бутилфенол)пропионат и 2-метил-4,6-бис[(октилтио)метил]фенол.

Масло-наполнитель

Для дальнейшего увеличения технологичности модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с данным вариантом осуществления настоящего изобретения, если необходимо, к сополимеру на основе сопряженного диена может быть добавлено масло-наполнитель.

Способ добавления масла-наполнителя к модифицированному полимеру на основе сопряженного диена специально не ограничивается. Предпочтительным является способ, предусматривающий введение масла-наполнителя в раствор полимера, смешивание, с целью получения раствора полимера с маслом-наполнителем, и удаление растворителя.

Примеры масла-наполнителя включают, однако, этим не ограничиваясь, нефтяное масло, нафтеновое масло и вазелиновое масло. Из них, с точки зрения безопасности окружающей среды, предотвращения миграции масла и улучшения сопротивления проскальзыванию на мокрой дороге, предпочтительным является замещенное нефтяное масло, содержащее 3 мас.% или меньше полициклического ароматического (PCA) компонента, экстрактируемого согласно способу IP346.

Примеры заменителей нефтяного масла включают TDAE (очищенный дистиллированный ароматический экстракт) и MES (сольват слабой экстракции), приведенные в Kautschuk Gummi Kunststoffe 52 (12) 799 (1999), и RAE (остаточные ароматические экстракты).

Количество масла-наполнителя, которое необходимо добавить, специально не ограничивается. Добавляемое количество масла-наполнителя обычно составляет от 10 до 60 мас. ч. по отношению к 100 частям модифицированного полимера на основе сопряженного диена и преимущественно составляет от 20 до 37,5 мас. ч.

Композиция модифицированного полимера на основе сопряженного диена

Композиция модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, включает 100 мас. ч. компонента каучука, содержащего 20 или больше мас. ч. модифицированного полимера на основе сопряженного диена по настоящему изобретению, как указано выше, и от 0,5 до 300 мас. ч. диоксида кремния в качестве неорганического наполнителя.

Каучуковый компонент

В качестве каучукового компонента может применяться каучукоподобный полимер, отличный от модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, в комбинации с модифицированным полимером на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения.

Каучукоподобные полимеры, отличные от модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, включают, однако этим не ограничиваясь, полимеры на основе сопряженного диена или продукты их гидрирования, статистические сополимеры сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения или их гидрированные добавки, блочные сополимеры сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения или их гидрированные добавки, полимеры на основе различных от диенов мономеров и природные каучуки.

Конкретные их примеры включают бутадиеновые каучуки или их гидрированные добавки, изопреноевые каучуки или их гидрированные добавки, стирольные эластомеры, такие как стирол-бутадиеновые каучуки или их гидрированные добавки, стирол-бутадиеновые блочные сополимеры или их гидрированные добавки и акрилонитрил-бутадиеновые каучуки или их гидрированные добавки.

Примеры полимеров на основе различных от диенов мономеров включают олефиновые эластомеры, такие как этилен-пропиленовый каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук, этилен-бутен-диеновый каучук, этилен-бутеновый каучук, этилен-гексеновый каучук и этилен-октеновый каучук; бутильные каучуки, бромсодержащие бутильные каучуки, акриловые каучуки, фторсодержащие каучуки, силиконовые каучуки, хлорсодержащие полиэтиленовые каучуки, эпихлоргидриновые каучуки, каучуки на основе сополимеров типа α,β -ненасыщенный нитрил - сложный эфир акриловой кислоты сопряженный диен,

уретановые каучуки и полисульфидные каучуки.

Вышеуказанные каучукоподобные полимеры могут быть модифицированными каучуками, которые получают, добавляя полярную функциональную группу, такую как гидроксильная группа и аминогруппа. Средневесовая молекулярная масса каждого из каучукоподобных полимеров предпочтительно составляет от 2000 до 2000000 и более предпочтительно составляет от 5000 до 1500000, с точки зрения баланса между функциональными свойствами и технологичностью. Кроме того, может использоваться так называемый жидкий каучук с низкой молекулярной массой. Указанные каучукоподобные полимеры могут использоваться по отдельности или в комбинации двух или нескольких веществ.

Если каучуковый компонент содержит модифицированный полимер на основе сопряженного диена по настоящему изобретению и вышеуказанный каучукоподобный полимер, то пропорция смешения (массовое отношение) указанных веществ, т.е. отношение модифицированный полимер на основе сопряженного диена/каучукоподобный полимер, предпочтительно составляет от 20/80 до 100/0, более предпочтительно составляет от 30/70 до 90/10 и еще более предпочтительно составляет от 50/50 до 80/20. В том случае, когда пропорция смешения модифицированный полимер на основе сопряженного диена/каучукоподобный полимер попадает в вышеуказанный диапазон, то может быть получен вулканизат, обладающий лучшим балансом между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге и лучшей износостойкостью и прочностью на разрыв.

Неорганический наполнитель из диоксида кремния

Путем диспергирования неорганического наполнителя из диоксида кремния в модифицированном полимере на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, получаемый вулканизат приобретает великолепный баланс между низкими гистерезисными потерями и сопротивлением проскальзыванию на мокрой дороге, достаточной износостойкостью в условиях эксплуатации и прочностью на разрыв и обладает великолепной технологичностью.

Неорганический наполнитель из диоксида кремния специально не ограничивается и может применяться известный неорганический наполнитель из диоксида кремния.

Предпочтительны твердые частицы, содержащие SiO_2 или Si_3Al в качестве компонента, а более предпочтительны твердые частицы, содержащие SiO_2 или Si_3Al в качестве основного компонента.

В данном описании основной компонент относится к компоненту, который содержится в неорганическом наполнителе из диоксида кремния в количестве 50 мас.% или больше, предпочтительно 70 мас.% или больше и более предпочтительно 80 мас.% или больше.

Примеры неорганического наполнителя из диоксида кремния включают, однако, этим не ограничиваясь, диоксид кремния, глину, тальк, слюду, диатомовую землю, волластонит, монтмориллонит, цеолит и волокнистые неорганические вещества, такие как стекловолокно.

Кроме того, может использоваться неорганический наполнитель из диоксида с гидрофобизированной поверхностью и смесь неорганического наполнителя из диоксида кремния и неорганического наполнителя, отличного от неорганического наполнителя из диоксида кремния.

Из них, с точки зрения, например, прочности и износостойкости, предпочтительны диоксид кремния и стекловолокно, а диоксид кремния является более предпочтительным.

Примеры диоксида кремния включают сухой диоксид кремния, влажный диоксид кремния и синтетический диоксид кремния. Из них, с точки зрения великолепного баланса между эффектом улучшения прочности на разрыв и сопротивлению проскальзыванию на мокрой дороге, предпочтителен влажный диоксид кремния. С точки зрения придания хорошей износостойкости в условиях эксплуатации и прочности на разрыв композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, удельная площадь поверхности полученного неорганического наполнителя из диоксида кремния, определяемая по адсорбции азота по методу BET, предпочтительно составляет от 100 до 300 m^2/g и более предпочтительно составляет от 170 до 250 m^2/g .

Кроме того, если необходимо, может использоваться неорганический наполнитель из диоксида кремния с относительно небольшой удельной площадью поверхности (в комбинации с неорганическим наполнителем из диоксида кремния с относительно большой удельной площадью поверхности (например, 200 m^2/g или больше). Благодаря этому хорошая износостойкость и прочность на разрыв могут находиться в хорошем балансе с гистерезисными потерями.

Как указано выше, содержание неорганического наполнителя из диоксида кремния в композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена по отношению к 100 мас. ч. каучукового компонента, содержащего модифицированный полимер на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, составляет от 0,5 до 300 мас. ч., предпочтительно составляет от 5 до 200 мас. ч. и более предпочтительно составляет от 20 до 100 мас. ч.

С точки зрения дополнительного воздействия неорганического наполнителя, содержание неорганического наполнителя из диоксида составляет 0,5 мас. ч. или больше, а, с точки зрения достаточного диспергирования неорганического наполнителя и получения достаточной технологичности и механической прочности композиции, содержание неорганического наполнителя из диоксида составляет 300 мас. ч. или меньше.

Сажа

В композицию модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, может добавляться сажа.

Примеры сажи, которая может быть использована, включают, однако этим не ограничиваясь, такие классы сажи, как SRF, FEF, HAF, ISAF и SAF. Из них предпочтительной является сажа, которая имеет удельную площадь поверхности, определяемую по методу адсорбции азота, предпочтительно составляющую $50 \text{ м}^2/\text{г}$ или больше, и количество абсорбированного дибутилфталатного (DBP) масла $80 \text{ мл}/100 \text{ г}$ и больше.

Содержание сажи по отношению к 100 мас. ч. каучукового компонента, содержащего модифицированный полимер на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, предпочтительно составляет от 0,5 до 100 мас. ч., более предпочтительно составляет от 3 до 100 мас. ч. и более предпочтительно составляет от 5 до 50 мас. ч. С точки зрения придания требуемых функциональных свойств, для использования, например, в автомобильных шинах, таких как сцепление шины с сухим дорожным покрытием и проводимость, количество сажи, которое необходимо добавить к смеси, преимущественно, составляет 0,5 мас. ч. или больше и преимущественно составляет 100 частей или меньше, с точки зрения способности к диспергированию.

Оксид металла и гидроксид металла

В композицию модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, в дополнение к вышеуказанному неорганическому наполнителю из диоксида кремния и саже может добавляться оксид металла и гидроксид металла.

Оксид металла относится к твердым частицам, содержащим в качестве основного составляющего элемента вещество, представленное химической формулой M_xO_y , где M обозначает атом металла, а x и y каждый обозначает целое число от 1 до 6, однако специально не ограничивается. Например, могут применяться оксид алюминия, оксид титана, оксид магния и оксид цинка. Кроме того, может применяться смесь оксидов металлов и неорганического наполнителя, отличного от оксида металла.

Примеры гидроксида металла включают, однако, этим не ограничиваясь, гидроксид алюминия, гидроксид магния и гидроксид циркония.

Сilanовый связующий агент

В композицию модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, может добавляться силановый связующий агент.

Функция силанового связующего агента заключается в облегчении взаимодействия между каучуковым компонентом и неорганическим наполнителем из диоксида кремния, и он содержит группу, обладающую сродством или сродством связывания с каждым из каучукового компонента и неорганического наполнителя из диоксида кремния. В общем случае используют соединение, имеющее в молекуле серу-содержащий связующий фрагмент, алcoxисилильную группу и фрагмент силанольной группы. Конкретные его примеры включают бис-[3-триэтоксисилил]пропил]тетрасульфид, бис-[3-триэтоксисилил]пропил]дисульфид и бис-[2-триэтоксисилил]этил]тетрасульфид.

Содержание силанового связующего агента по отношению к 100 мас. ч. вышеуказанного неорганического наполнителя из диоксида кремния, предпочтительно составляет от 0,1 до 30 мас. ч., более предпочтительно составляет от 0,5 до 20 мас. ч. и еще более предпочтительно составляет от 1 до 15 мас. ч. В том случае, когда количество силанового связующего агента, которое необходимо добавить в смесь, попадает в вышеуказанный диапазон, дополнительный эффект, который оказывает силановый связующий агент, проявляется сильнее.

Мягчитель резины

С точки зрения улучшения технологичности, в композицию модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, может добавляться мягчитель резины.

В качестве мягчителя резины может использоваться минеральное масло или жидкость или низкомолекулярный синтетический мягчитель.

Мягчитель резины на основе минерального масла может включать масло, которое называют технологическим маслом, или масло-наполнитель, которое применяют для размягчения резины, увеличения объема резины и улучшения технологичности резины. Из минеральных масел мягчитель резины, который представляет собой смесь ароматического цикла, нафтенового цикла и парафиновой цепи, мягчитель, в котором атомы углерода парафиновой цепи составляют 50% или больше от общего количества атомов углерода, называют парафиновым мягчителем резины; а мягчитель, в котором атомы углерода нафтенового цикла составляют от 30 до 45% от общего количества атомов углерода, называют нафтеновым мягчителем резины; а мягчитель, в котором ароматические атомы углерода составляют больше 30% от общего количества атомов углерода, называют ароматическим мягчителем резины.

С точки зрения охраны окружающей среды, предотвращения миграции масла и сопротивления проскальзыванию на мокрой дороге, в качестве мягчителя резины, который предполагается использовать в композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, предпочтительным является содержащее ароматические группы

масло, включающее 3 мас.% или меньше полициклического ароматического (PCA) компонента, которое экстрагируют согласно методу IP346.

Содержание мягчителя резины по отношению к 100 мас. ч. каучукового компонента, включающего модифицированный полимер на основе сопряженного диена, предпочтительно составляет от 0 до 100 мас. ч., более предпочтительно составляет от 10 до 90 мас. ч. и еще более предпочтительно составляет от 30 до 90 мас. ч. В том случае, когда содержание мягчителя резины по отношению к 100 мас. ч. каучукового компонента превышает 100 мас. ч., то наблюдается тенденция к миграции масла, и поверхность композиции может стать липкой.

Другие добавки

В композицию модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, могут добавляться другие мягчители и наполнители, отличные от вышеуказанных, и различные дополнительные добавки, такие как стабилизатор теплостойкости, антistатическое средство, стабилизатор устойчивости к атмосферному воздействию, ингибитор старения, пигмент и лубрикант. В качестве других мягчителей могут использоваться известные мягчители.

Конкретные примеры других наполнителей включают карбонат кальция, карбонат магния, сульфат алюминия и сульфат бария.

В качестве каждого из вышеуказанных стабилизаторов теплостойкости, антistатического средства, стабилизатора устойчивости к атмосферному воздействию, ингибитора старения, пигмента и лубриканта могут применяться известные вещества.

Способ получения композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена

Способ получения композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, специально не ограничивается. Например, вышеуказанный каучуковый компонент, неорганический наполнитель из диоксида кремния и другие вышеуказанные необходимые вещества расплавляют и смешивают с помощью смесителя общего типа, такого как открытый каландр, смеситель Бенбери, замесочная машина, одношнековый экструдер, двухшнековый экструдер и многошнековый экструдер. В дополнение к указанному способу примеры включают способ, в котором индивидуальные компоненты растворяют и смешивают друг с другом, а затем растворитель удаляют при нагревании.

С точки зрения производительности и хороших замесочных свойств предпочтительными из них являются способ расплавления и смешивания с использованием каландра, смесителя Бенбери, замесочной машины и одношнекового экструдера.

Модифицированный полимер на основе сопряженного диена и различные вещества можно одновременно смешивать друг с другом или добавлять по отдельности в несколько приемов. Могут применяться оба способа.

Вулканизующий агент

Композиция модифицированного полимера на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, подходит для использования в качестве вулканизата.

Вулканизат можно получить смешиванием модифицированного полимера на основе сопряженного диена, например, с неорганическим наполнителем, таким как неорганический наполнитель из диоксида кремния и, если необходимо, сажей, каучукоподобного полимера, отличного от модифицированного полимера на основе сопряженного диена, сианового связующего агента, мягчителя резины, вулканизующего агента и ускорителя вулканизации/вспомогательного средства, нагреванием и вулканизацией смеси.

Примеры вулканизующего агента, который может быть использован, включают генератор радикалов, такой как органический пероксид и азосоединение, оксим, нитрозосоединение, полиаминовое соединение, серу и соединение серы. Примеры соединения серы включают монохлорид серы, дихлорид серы, дисульфидное соединение и полисульфидное соединение с большой молекулярной массой.

Содержание вулканизующего агента по отношению к 100 мас. ч. каучукового компонента, содержащего модифицированный полимер на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, составляет обычно от 0,01 до 20 мас. ч. и предпочтительно составляет от 0,1 до 15 мас. ч. В качестве способа вулканизации может быть применен известный способ. Температура вулканизации обычно составляет от 120 до 200°C и предпочтительно составляет от 140 до 180°C.

В качестве ускорителя вулканизации может быть использовано обычное известное вещество. Примеры ускорителя вулканизации включают сульфонамидный агент, гуанидиновый агент, тиурамовый агент, альдегид-аминовый агент, альдегид-аммиачный агент, тиазольный агент, тиомочевиновый агент и дитиокарбаматный агент.

Количество ускорителя вулканизации по отношению к 100 мас. ч. каучукового компонента, содержащего модифицированный полимер на основе сопряженного диена, в соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, обычно составляет от 0,1 до 20 мас. ч. и предпочтительно составляет от 0,1 до 15 мас. ч.

В качестве вспомогательного вулканизующего агента может использоваться, например, оксид цинка и стеариновая кислота.

Композиция каучука, полученная перекрестным сшиванием композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена

Каждую из вышеописанных композиций модифицированного полимера на основе сопряженного диена перекрестно сшивают, добавляя, например, вулканизующий агент и различные соединения, требуемые для приготовления композиции каучука, которые могут использоваться для приготовления требуемого продукта в виде резины.

Шины и т.п.

Композицию каучука, которую получают путем перекрестного сшивания вышеуказанной композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, можно использовать в производстве шин, вибростойкой резины и различных промышленных изделий.

Примеры

Настоящее изобретение далее более подробно описывается с помощью следующих примеров; тем не менее, настоящее изобретение никоим образом не лимитируется следующими примерами. Следует отметить, что в примерах использованы следующие методы анализа.

(1) Количество связанного стирола

Образец (100 мг) модифицированного полимера на основе сопряженного диена, полученного в каждом из примеров и сравнительных примеров (описано ниже), разбавляют хлороформом в мерном цилиндре до 100 мл и растворяют, чтобы получить образец для проведения измерений.

Количество (мас.%) связанного стирола определяют, измеряя поглощение фенильных групп стирола на длине волны 254 нм с помощью спектрофотометра "UV-2450" (изготовитель - компания Shimadzu Corporation).

(2) Микроструктура бутадиенового фрагмента (количество 1,2-винильных связей)

Образец (50 мг) модифицированного полимера на основе сопряженного диена, полученного в каждом из примеров и сравнительных примеров (описано ниже), растворяют в 10 мл дисульфида углерода, чтобы получить образец для проведения измерений.

Используя кювету для растворителя, инфракрасный спектр измеряют в диапазоне от 600 до 1000 cm^{-1} , используя спектрофотометр FT-IR230 (изготовитель - компания JASCO Corporation). По величине поглощения при определенном волновом числе микроструктуру (количество 1,2-винильных связей (мольн. %)) бутадиенового фрагмента определяют в соответствии с расчетной формулой по методу Хэмптона.

(3) (Вязкость по Муни модифицированного полимера на основе сопряженного диена)

Вязкость по Муни модифицированного полимера на основе сопряженного диена, полученного в каждом из примеров и сравнительных примеров (описано ниже), определяют следующим образом.

Вязкость по Муни определяют с помощью вискозиметра Муни ("VR1132", изготовитель - компания Ueshima Seisakusho Co., Ltd.) в соответствии с JIS K6300 (ISO289-1). При проведении измерений устанавливают температуру 100°C. Вначале образец предварительно нагревают в течение одной минуты, а затем запускают ротор со скоростью 2 об/мин. По прошествии четырех минут измеряют крутящий момент, чтобы определить вязкость по Муни (ML₁₊₄).

(4) Степень модификации

Степень модификации модифицированного полимера на основе сопряженного диена, полученного в каждом из примеров и сравнительных примеров (описано ниже), определяют, используя способность модифицированного компонента абсорбироваться на колонке GPC, заполненной силикагелем.

Степень модификации в данном описании относится к пропорции полимера, по крайней мере, один конец которого модифицирован.

Образец раствора, содержащего образец модифицированного полимера на основе сопряженного диена, полученного в каждом из примеров и сравнительных примеров (описано ниже), и низкомолекулярный полистирол в качестве внутреннего стандарта, исследуют на колонке с полистирольным гелем, чтобы получить хроматограмму, и исследуют на колонке с силикагелем, чтобы получить хроматограмму. Чтобы определить степень модификации, на основе разницы между указанными двумя колонками определяют адсорбцию в колонке с силикагелем.

Приготовление образца:

10 мг образца и 5 мг полистирольного стандарта растворяют в 20 мл тетрагидрофурана (ТГФ).

Условия проведения GPC с использованием полистирольной колонки:

Измерения проводят, используя ТГФ в качестве элюента, и инжектируя в прибор 200 мкл образца. В качестве колонок используют - предколонку: TSK предколонка HHR-H (изготовитель - Tosoh Corporation), и колонки: TSKgel G6000HHR, TSKgel G5000HHR, TSKgel G4000HHR (изготовитель - Tosoh Corporation). Измерения проводят в следующих условиях: температура термостата колонок 40°C, а скорость подачи ТГФ 1,0 мл/мин при использовании RI детектора HLC8020 (изготовитель - Tosoh Corporation) и получают хроматограмму.

Условия проведения GPC с использованием колонки с силикагелем:

Измерения проводят, используя ТГФ в качестве элюента, и инжектируя в прибор 200 мкл образца. В качестве колонок используют колонку Zorbax (изготовитель - Du Pont Kabushiki Kaisha). Измерения проводят в следующих условиях: температура термостата колонки 40°C, а скорость подачи ТГФ 0,5 мл/мин при использовании RI детектора HLC8020 (изготовитель - Tosoh Corporation) и получают хроматограмму.

Метод расчета степени модифицирования:

Принимая, что полная площадь пика на хроматограмме при использовании полистирольной колонки равна 100, площадь пика образца обозначают как P1, а площадь пика полистирольного стандарта обозначают как P2; и, принимая, что полная площадь пика на хроматограмме при использовании колонки с силикагелем равна 100, площадь пика образца обозначают как P3, а площадь пика полистирольного стандарта обозначают как P4; тогда степень модифицирования (%) определяют по следующему уравнению:

Степень модифицирования (%)=[1-(P2×P3)/(P1×P4)]×100 (следует отметить, что P1+P2=P3+P4=100)

Пример 1

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой, внутренний объем которого составляет 10 л, снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 762 г 1,3-бутадиена, 268 г стирола, 4710 г циклогексана и 1,3 г 2,2-бис(2-оксоланил)пропана, используемого в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В качестве инициатора полимеризации дибутиламин (13,0 ммол) и н-бутиллитий (13,0 ммол) предварительно вводят во взаимодействие в присутствии тетрагидрофурана (26,0 ммол) и получают дибутиламинолитий. Раствор дибутиламинолития (13,0 ммол) в гексане подают в реактор.

После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 80°C.

Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 3,25 ммол 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силациклопентана и в течение 5 мин проводят реакцию модифицирования.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец А).

В результате анализа образца А установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 58. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55 мольн.%. Кроме того, степень модифицирования составляет 98%. Результаты анализа образца А приведены в табл. 1.

Пример 2

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксоланил)пропан (1,45 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В качестве инициатора полимеризации гексаметиленимин (13,0 ммол) и н-бутиллитий (13,0 ммол) предварительно вводят во взаимодействие и получают гексаметилениминолитий. Раствор гексаметилениминолития (13,0 ммол) в гексане подают в реактор.

После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 78°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силациклопентан (3,25 ммол) и проводят реакцию модифицирования в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец В).

В результате анализа образца В установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 57. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 56 мольн.%. Кроме того, степень модифицирования составляет 99%. Результаты анализа образца В приведены в табл. 1.

Пример 3

К смеси дибутиламина (13,3 ммол), тетрагидрофурана (26,6 ммол) и гексана при комнатной температуре добавляют н-бутиллитий (13,3 ммол) и получают дибутиламинолитий. Раствор амида лития в гексане охлаждают до минус 25°C и к нему добавляют 1-хлор-3-бромпропан (13,3 ммол). Температуру смеси при перемешивании в течение одного часа повышают до 0°C. Затем смесь вновь охлаждают до минус 25°C, добавляют раствор трет-бутиллития (26,6 ммол) в пентане и получают смесь (3-(дибутиламино)пропил)лития. Смесь перемешивают по мере того, как ее температура повышается до комнатной температуры, и оставляют перемешиваться на ночь.

Используя полученную смесь, проводят полимеризацию модифицированного полимера на основе сопряженного диена (образец С).

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксогидропероксида пропан (1,30 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В качестве инициатора полимеризации подают в реактор раствор (3-(дибутиламино)пропил)лития (13,3 ммол) в гексане. После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 83°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметокси-силилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан (3,33 ммол) и проводят реакцию модифицирования в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец С).

В результате анализа образца С установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 62. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55 мольн.%. Кроме того, степень модифицирования составляет 99%. Результаты анализа образца С приведены в табл. 1.

Пример 4

К смеси гексаметиленимина (13,2 ммол), тетрагидрофурана (26,4 ммол) и гексана при комнатной температуре добавляют н-бутиллитий (13,2 ммол) и получают гексаметилениминолитий. Раствор амида лития в гексане охлаждают до минус 25°C и к нему добавляют 1-хлор-3-бромпропан (13,2 ммол). Температуру смеси при перемешивании в течение одного часа повышают до 0°C. Затем смесь вновь охлаждают до минус 25°C, добавляют раствор трет-бутиллития (26,4 ммол) в пентане и получают смесь (3-(гексаметилениминил)пропил)лития. Смесь перемешивают по мере того, как ее температура повышается до комнатной температуры, и оставляют перемешиваться на ночь.

Используя полученную смесь, проводят полимеризацию модифицированного полимера на основе сопряженного диена (образец D).

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксогидропероксида пропан (1,30 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C. В качестве инициатора полимеризации подают в реактор раствор (3-(гексаметилениминил)пропил)лития (13,2 ммол) в гексане. После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 84°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметокси-силилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан (3,30 ммол) и проводят реакцию модифицирования в течение 5 мин. К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец D).

В результате анализа образца D установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 59. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55 мольн.%. Кроме того, степень модифицирования составляет 99%. Результаты анализа образца D приведены в табл. 1.

Пример 5

Смесь, состоящую из дибутиламина (0,5 мол), циклогексана и н-бутиллития (0,25 мол), помещают в

герметичный контейнер и перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч. Затем к полученной смеси добавляют 1,3-бутадиен (0,34 мол) и оставляют перемешиваться на ночь при температуре 50°C. К содержимому емкости добавляют 10 мл этанола, а затем концентрируют путем перегонки. Перегонку в вакууме проводят при 133 Па и, в конце концов, получают две фракции, в частности компонент с температурой кипения в диапазоне 125-145°C и компонент с температурой кипения в диапазоне 135-155°C.

Вышеуказанную фракцию (2,45 г) и н-бутиллитий (13,4 мол) вводят в реакцию при перемешивании в циклогексане в присутствии тетрагидрофурана (26,8 мол) и оставляют перемешиваться на ночь, получая (4-(дигидролитий)-2-бутенил)литий.

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксогидропропионата)пропан (1,30 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В качестве инициатора полимеризации подают в реактор раствор (4-(дигидролитий)-2-бутенил)лития (13,4 ммол) в гексане. После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 84°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 3,35 ммол 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентана и проводят реакцию модифицирования в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец Е).

В результате анализа образца Е установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 63. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55%. Кроме того, степень модифицирования составляет 98%. Результаты анализа образца Е приведены в табл. 1.

[Пример 6]

Смесь, состоящую из гексаметиленимина (0,5 мол), циклогексана и н-бутиллития (0,25 мол) помещают в герметичный контейнер и перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч. Затем к полученной смеси добавляют 1,3-бутадиен (0,34 мол) и оставляют перемешиваться на ночь при температуре 50°C. К содержимому емкости добавляют 10 мл этанола, а затем концентрируют путем перегонки. Перегонку в вакууме проводят при 133 Па и, в конце концов, получают две фракции, в частности, компонент с температурой кипения в диапазоне 110-130°C и компонент с температурой кипения в диапазоне 120-140°C.

Вышеуказанную фракцию (2,02 г) и н-бутиллитий (13,3 мол) вводят в реакцию при перемешивании в циклогексане в присутствии тетрагидрофурана (26,6 мол) и оставляют перемешиваться на ночь, получая (4-(гексаметилениминыл)-2-бутенил)литий.

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксогидропропионата)пропан (1,30 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В качестве инициатора полимеризации подают в реактор раствор (4-(гексаметилениминыл)-2-бутенил)лития (13,3 ммол) в гексане. После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 85°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан (3,33 ммол) и проводят реакцию модифицирования в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец F).

В результате анализа образца F установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 61. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55%. Кроме того, степень модифицирования составляет 99%. Результаты анализа образца F приведены в табл. 1.

Пример 7

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксоранил)пропан (1,30 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В реактор подают раствор пиперидинолития (13,0 ммол) в гексане (служит в качестве инициатора полимеризации), который предварительно получают реакцией пиперидина (13,0 ммол) и н-бутиллита (13,0 ммол) в присутствии тетрагидрофурана (26,0 ммол).

После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 79°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан (3,25 ммол) и проводят реакцию модифицирования в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец G).

В результате анализа образца G установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 62. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 56%. Кроме того, степень модифицирования составляет 98%. Результаты анализа образца G приведены в табл. 1.

Пример 8

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксоранил)пропан (1,30 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В реактор подают раствор 1,2,3,6-тетрагидропиперидинолития (13,0 ммол) в гексане (служит в качестве инициатора полимеризации), который предварительно получают реакцией 1,2,3,6-тетрагидропиперидина (13,0 ммол) и н-бутиллита (13,0 ммол) в присутствии тетрагидрофурана (26,0 ммол).

После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 79°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан (3,25 ммол) и проводят реакцию модифицирования в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец H).

В результате анализа образца H установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 60. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55%. Кроме того, степень модифицирования составляет 98%. Результаты анализа образца H приведены в табл. 1.

Пример 9

Образец I готовят так же, как в примере 2, за исключением того, что вместо 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентана используют 2-метокси-2-метил-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан и меняют добавляемое количество.

В результате анализа образца I установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 57. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 56%. Кроме того, степень модифицирования составляет 99%. Результаты анализа образца I приведены в табл. 1.

Пример 10

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксоранил)пропан (1,45 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне

42°C.

В качестве инициатора полимеризации в указанный выше реактор подают н-бутиллитий (13,0 ммол).

н-Бутиллитий взаимодействует в реакторе с гексаметиленимином с образованием гексаметилениминолития.

После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 80°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан (3,25 ммол) и проводят реакцию модификации в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец J).

В результате анализа образца J установлено, что количество связанного стирола составляет 27 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 73 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 58. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55%. Кроме того, степень модификации составляет 97%. Результаты анализа образца J приведены в табл. 1.

Сравнительные примеры 1-5

Образцы с К по О готовят так же, как в примере 2, за исключением того, что 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан используют вместо модификатора, как указано в табл. 1, а количество добавленного инициатора полимеризации, количество добавленного полярного соединения, температура реакции и количество добавленного модификатора указаны в табл. 1.

Анализ образцов проводят так же, как в примере 2, и результаты анализов образцов с К по О приведены в табл. 1.

Сравнительный пример 6

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксоранил)пропан (1,44 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В качестве инициатора полимеризации в реактор подают н-бутиллитий (13,0 ммол). После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 80°C.

Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан (3,25 ммол) и проводят реакцию модификации в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец Р).

В результате анализа образца Р установлено, что количество связанного стирола составляет 26 мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 61. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55%. Кроме того, степень модификации составляет 90%. Результаты анализа образца Р приведены в табл. 1.

Сравнительный пример 7

В качестве реактора используют автоклав с контролируемой температурой (внутренний объем 10 л), снабженный мешалкой и нагревательной рубашкой. В реактор помещают 1,3-бутадиен (762 г), стирол (268 г), циклогексан (4710 г) и 2,2-бис(2-оксоранил)пропан (1,30 г) в качестве полярного вещества, из которых предварительно удалены примеси, и температуру внутри реактора поддерживают на уровне 42°C.

В реактор подают раствор пирролидинолития (13,2 ммол) в гексане (служит в качестве инициатора полимеризации), который предварительно получают реакцией пирролидина (13,2 ммол) и н-бутиллития (13,2 ммол) в присутствии тетрагидрофурана (26,4 ммол).

После инициирования полимеризации температура внутри реактора начинает повышаться благодаря теплу, которое выделяется при полимеризации, и, в конце концов, температура внутри реактора достигает 75°C. Через две минуты после того, как температура реакции достигла пикового значения, в реактор добавляют 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силацикlopентан (3,30 ммол) и проводят реакцию модификации в течение 5 мин.

К раствору полимера добавляют 2,1 г антиоксиданта (2,6-ди-трет-бутил-4-гидрокситолуола; ВНТ), а затем растворитель удаляют отгонкой низкокипящих фракций водяным паром и проводят сушку в сушильном шкафу, получая модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образец Q).

В результате анализа образца Q установлено, что количество связанного стирола составляет 26% мас.%, а количество связанного бутадиена составляет 74 мас.%. Вязкость по Муни при 100°C составляет 62. Количество винильных связей (количество 1,2-связей) в микроструктуре бутадиенового фрагмента, полученное из расчета по методу Хэмптона на основании результатов измерений при использовании инфракрасного спектрофотометра, составляет 55%. Кроме того, степень модифицирования составляет 95%. Результаты анализа образца Q приведены в табл. 1.

Таблица 1

		Пр 1	Пр 2	Пр 3	Пр 4	Пр 5	Пр 6	Пр 7	Пр 8	Пр 9	Пр 10	Срав пр 1	Срав пр 2	Срав пр 3	Срав пр 4	Срав пр 5	Срав пр 6	Срав пр 7	
Образец №		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	
Условия полимеризации	бутадиен	г	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	762	
	стирол	г	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	268	
	циклогексан	г	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	4710	
	амин	типа амина	-	-	-	-	-	-	-	-	HMI	-	-	-	-	-	-	-	
	дополненное количество	ммоль	-	-	-	-	-	-	-	-	11,7	-	-	-	-	-	-	-	
	эквивалентная пропорция лития		-	-	-	-	-	-	-	-	0,9	-	-	-	-	-	-	-	
	температура инициации полимеризации	°C	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
	пиковая температура полимеризации	°C	80	78	83	84	84	85	79	78	79	80	80	81	80	82	81	80	
	инициатор полимеризации*1	типа инициатора полимеризации	DBA-Li	HMI-Li	DBA-Pr-Li	HMI-Pr-Li	DBA-Bt-Li	HMI-Bt-Li	Pp-Li	THP-Li	HMI-Li	NBL	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	HMI-Li	NBL	Pr-Li	
	дополненное количество	ммоль	13,0	13,0	13,3	13,2	13,4	13,3	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,1	13,2	13,1	7,9	13,0
Результаты анализа	полярное соединение*2	количество																	
	модификатор*3	типа модификатора	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-1	AS-2	AS-1	HCDS	BTESE	BTESO	BTMSA	DMAPTES	AS-1	AS-1
	дополненное количество	ммоль	3,25	3,25	3,33	3,30	3,35	3,33	3,25	3,25	4,33	3,25	3,25	3,28	3,30	3,28	3,96	3,25	3,30
	вязкость по Муни (100°C)		58	57	62	59	63	61	62	60	57	58	61	60	58	63	60	61	61
	количество связанного стирола	%масс.	26	26	26	26	26	26	26	26	27	26	26	26	26	26	26	26	26
	количество винильных связей (количество 1,2-связей)	%моль	55	56	55	55	55	55	56	55	56	55	55	55	55	55	55	55	55
	степень модифицирования	%	98	99	99	99	98	99	98	99	99	97	-	-	-	95	93	90	95

Что касается (инициатора полимеризации*1), (полярного соединения*2) и (модификатора*3), указанных в табл. 1, то они будут рассмотрены ниже.

Инициатор полимеризации*1

DBA-Li: дибутиламинолитий

HMI-Li: гексаметилениминолитий

DBA-Pr-Li: (3-(дибутиламино)пропил)литий

HMI-Pr-Li: (3-(гексаметилениминил)пропил)литий

DBA-Bt-Li: (4-(дибутиламино)-2-бутенил)литий

HMI-Bt-Li: (4-(гексаметилениминил)-2-бутенил)литий

Pp-Li: пиперидинолитий

THP-Li: 1,2,3,6-тетрагидропиперидинолитий

NBL: н-бутиллитий

HMI: гексаметиленимин

Pr-Li: пирролидинолитий

Полярное соединение*2

2,2-бис(2-оксоранил)пропан

Модификатор*3

AS-1: 2,2-диметокси-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силациклогептантан

AS-2: 2-метокси-2-метил-1-(3-триметоксисилилпропил)-1-аза-2-силациклогептантан

HCDS: гексахлордисилан

BTESE: 1,2-бис(3-триэтоксисилил)этан

BTESO: 1,2-бис(3-триэтоксисилил)октан

BTMSA: бис(3-триметоксисилилпропил)-N-метиламин

DMAPTES: 3-(диметиламино)пропилтриэтоксисилан

Примеры 11-20

Сравнительные примеры 8-14

Композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, содержащие соответствующий исходный каучук, получают, используя образцы (образцы А-Q), указанные в табл. 1 в качестве исходного каучука, в соответствии со следующими композициями.

Модифицированный полимер на основе сопряженного диена (образцы А-Q): 100,0 мас. ч.

Диоксид кремния (Ultrasil 7000GR, изготовитель - компания Evonik Degussa GmbH): 75,0 мас. ч.

Сажа (SEAST KH (N339), изготовитель - компания Tokai Carbon Co., Ltd.): 5,0 мас. ч.

Силановый связующий агент (Si75, изготовитель - компания Evonik Degussa GmbH): 6,0 мас. ч.

Масло S-RAE (JOMO процесс NC140, изготовитель - компания JX Nippon Oil & Energy Corporation): 30,0 мас. ч.

Воск (SUNNOC N, изготовитель - компания OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.): 1,5 мас. ч.

Оксид цинка: 2,5 мас. ч.

Стеариновая кислота: 2,0 мас. ч.

Ингибитор старения (N-изопорпил-N'-фенил-п-фенилендиамин): 2,0 мас. ч.

Сера: 1,8 мас. ч.

Ускоритель вулканизации (N-циклогексил-2-бензотиазолсульфинамид): 1,7 мас. ч.

Ускоритель вулканизации (дифенилгуанидин): 2,0 мас. ч.

Всего: 229,5 мас. ч.

Композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена получают путем смешивания вышеуказанных соединений следующим способом.

Исходный каучук (образцы А-Q), наполнитель (диоксид кремния и сажа), органический силановый связующий агент, технологическое масло, оксид цинка и стеариновую кислоту смешивают с помощью герметичного смесителя (внутренний объем: 0,3 L), снабженного узлом контролирования температуры, в условиях проведения первой стадии смешивания: степень загрузки 65% и значение скорости вращения ротора: 50/57 об/мин. В это время контролируют температуру герметичного смесителя. Композицию модифицированного полимера на основе сопряженного диена получают при температуре выгрузки (смеси) в диапазоне от 155 до 160°C.

Затем проводят вторую стадию смешивания. После того, как полученная выше смесь остынет до комнатной температуры, добавляют ингибитор старения. Смесь вновь перемешивают, чтобы улучшить дисперсию диоксида кремния. И в этом случае температуру выгрузки (смеси) поддерживают в диапазоне от 155 до 160°C путем контролирования температуры смесителя. После охлаждения добавляют серу и ускоритель вулканизации и проводят смешивание (третья стадия смешивания) с помощью открытого каландра при температуре 70°C. Затем смесь формуют и в течение 20 мин вулканизируют в вулканическом прессе при температуре 160°C.

После вулканизации определяют физические свойства композиций модифицированных полимеров на основе сопряженного диена. Результаты измерений физических свойств приведены в табл. 2 и 3.

После проведения вулканизации, как указано выше, физические свойства вулканизата, т.е. композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена, определяют следующим способом.

(1) Вязкость композиции по Муни

Используют вискозиметр Муни. После предварительного нагрева, который проводят в течение 1 мин при температуре 130°C, в соответствии с JIS K6300-1, включают вращение ротора со скоростью 2 оборота в минуту в течение 4 мин и измеряют вязкость. Результаты индексируют относительно результатов сравнительного примера 12, которые принимают за 100. Чем меньше значение, тем лучше технологичность.

(2) Модуль 300% и растяжение

Модуль 300% и растяжение определяют, в соответствии с методом определения напряжений JIS K6251 и индексируют относительно результатов сравнительного примера 12, которые принимают за 100.

(3) Вязкоупругие свойства

Вязкоупругие свойства определяют с помощью прибора для определения вязкоупругих свойств (ARES), изготавливаемого компанией Rheometric Scientific, в режиме кручения.

Индивидуальные измеренные значения индексируют относительно результатов сравнительного примера 12, которые принимают за 100.

Тангенс δ, измеренный при 0°C, частоте 10 Гц и напряжении 1% используют в качестве индикатора сопротивления проскальзыванию на мокрой дороге.

Чем выше значение, тем лучше сопротивление проскальзыванию на мокрой дороге.

Тангенс δ , измеренный при 50°C, частоте 10 Гц и напряжении 3%, используют в качестве индикатора способности экономить топливо. Чем меньше значение, тем лучше способности экономить топливо.

(4) Износостойкость

Величину износа измеряют с помощью прибора Akron для определения величины износа (изготовитель - компания Yasuda Seiki Seisakusho, Ltd.) при нагрузке 44,1 N при вращении 1000, в соответствии с JIS K6264-2, и индексируют относительно результатов сравнительного примера 12, которые принимают за 100. Чем больше показатель, тем лучше износостойкость.

Таблица 2

			Прим. 11	Прим. 12	Прим. 13	Прим. 14	Прим. 15	Прим. 16	Прим. 17	Прим. 18	Прим. 19	Прим. 20
Модифицированный полимер на основе сопряженного диена			A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Физические свойства вулканизата	Вязкость композиции по Муни	Показатель	91	88	93	91	90	92	89	83	84	85
	Модуль 300%	Показатель	100	100	105	107	100	101	102	100	101	99
	Растяжение	Показатель	97	98	100	102	99	101	102	100	101	99
	Износостойкость	Показатель	101	100	102	103	100	104	99	101	100	102
	0°C $\tan \delta$ (напряжение 1%)	Показатель	105	107	105	106	105	107	104	104	105	104
	50°C $\tan \delta$ (напряжение 3%)	Показатель	85	79	78	75	81	79	79	80	83	85

Таблица 3

			Сравнит. пример 8	Сравнит. пример 9	Сравнит. пример 10	Сравнит. пример 11	Сравнит. пример 12	Сравнит. прим. 13	Сравнит. прим. 14
Модифицированный полимер на основе сопряженного диена			K	L	M	N	O	P	Q
Физические свойства вулканизата	Вязкость композиции по Муни	Показатель	90	93	98	95	100	80	91
	Модуль 300%	Показатель	106	102	103	90	100	90	100
	Растяжение	Показатель	105	102	103	100	100	89	101
	Износостойкость	Показатель	98	96	101	102	100	67	99
	0°C $\tan \delta$ (напряжение 1%)	Показатель	99	100	98	102	100	106	99
	50°C $\tan \delta$ (напряжение 3%)	Показатель	134	121	119	95	100	105	95

Как указано в табл. 2 и 3, подтверждается, что композиции модифицированных полимеров на основе сопряженного диена по примерам 11-20, по сравнению с композициями по сравнительным примерам 7-12, имеют низкие значения $\tan \delta$ при 50°C (малые гистерезисные потери), что указывает на низкое сопротивление качению шины, а кроме того, имеют высокие значения $\tan \delta$ при 0°C, что указывает на превосходное сопротивление проскальзыванию на мокрой дороге.

Подтверждается также, что композиции каучука по примерам 11-20 достаточно технологичны (вязкость смеси по Муни), обладают хорошей износостойкостью, модулем 300% и растяжением в условиях эксплуатации.

Данная заявка основывается на патентной заявке Японии № 2011-195867, поданной в патентное бюро Японии 8 сентября 2011, содержание которой включено в данное описание посредством ссылки.

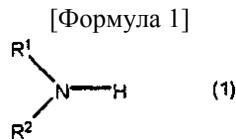
Применимость в промышленности

Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена применим в промышленности, поскольку методика получения каучукоподобного полимера, составляющего основу композиции каучука, пригодна для производства резины для шин, вибростойкой резины и резины для обуви.

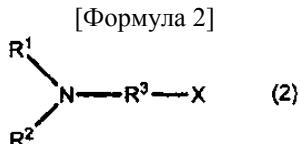
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, который включает стадию полимеризации для получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена, имеющего активный конец, путем полимеризации или сополимеризации сопряженного диенового соединения или сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения с использованием инициатора полимеризации, включающего соединение, которое представлено следующей

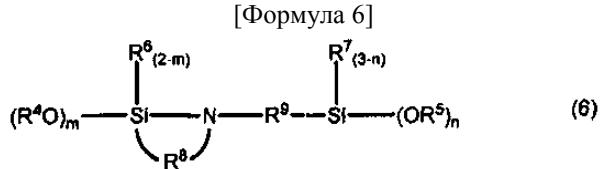
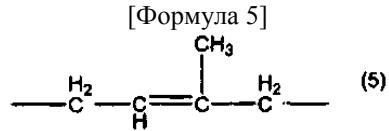
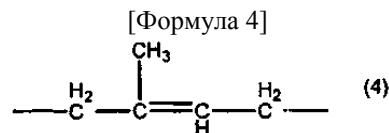
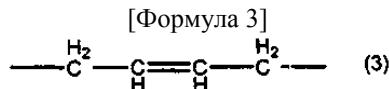
химической формулой (1) или (2), и имеющего в молекуле по меньшей мере один атом азота, и литийорганического соединения; и стадию модифицирования, представляющую собой взаимодействие модификатора, представленного следующей химической формулой (6), с активным концом полимера на основе сопряженного диена



где каждый из R^1 и R^2 , которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; и R^1 и R^2 могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R^1 и R^2 представляют собой углеводородные группы, которые содержат в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру



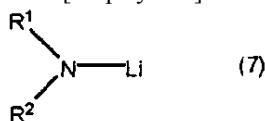
где R^1 и R^2 имеют те же значения, что определены для формулы (1); R^3 обозначает либо алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную любой из формул (3)-(5); в том случае, когда R^3 обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, X обозначает любой из Cl, Br и I; а когда R^3 обозначает группу, представленную любой из следующих формул (3)-(5), то X обозначает атом водорода



где каждый радикал с R^4 по R^7 независимо обозначает алкильную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или арильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; R^8 обозначает алкиленовую группу, содержащую от 3 до 10 атомов углерода; R^9 обозначает алкиленовую группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; m представляет собой целое число, равное 1 или 2; а n представляет собой целое число, равное 2 или 3, где сопряженное диеновое соединение включает по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей 1,3-бутадиен, изопрен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 1,3-гептандиен и 1,3-гексадиен, ароматическое винильное соединение включает по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей стирол, п-метилстирол, α -метилстирол, винилэтилбензол, винилксилол, винилнафталин и дифенилэтилен, и литийорганическое соединение включает по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей н-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, н-пропиллитий и изопропиллитий.

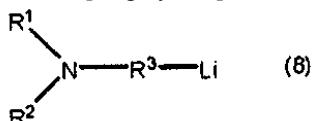
2. Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена по п.1, где инициатор полимеризации включает литийорганическое соединение, представленное следующей химической формулой (7) или (8), и содержит в молекуле по крайней мере один атом азота, и который получают по реакции соединения, содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота, с литийорганическим соединением

[Формула 7]



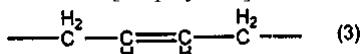
где каждый из R^1 и R^2 , которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; и R^1 и R^2 могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R^1 и R^2 представляют собой углеводородные группы, которые содержат в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру

[Формула 8]

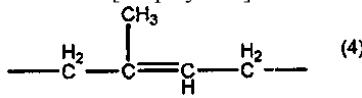


где R^1 и R^2 имеют те же значения, что определены для формулы (7); а R^3 обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную одной из следующих формул (3)-(5):

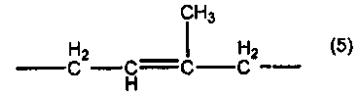
[Формула 3]



[Формула 4]

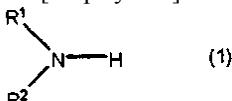


[Формула 5]



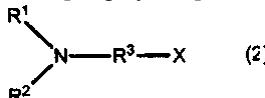
3. Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена по п.1 или 2, где стадия полимеризации включает стадию получения полимера на основе сопряженного диена, имеющего активный конец, путем одновременного добавления соединения, представленного следующей химической формулой (1) или (2) и содержащего в молекуле по крайней мере один атом азота, литийорганического соединения и сопряженного диенового соединения или сопряженного диенового соединения и ароматического винильного соединения, и проведения полимеризации или сополимеризации

[Формула 1]

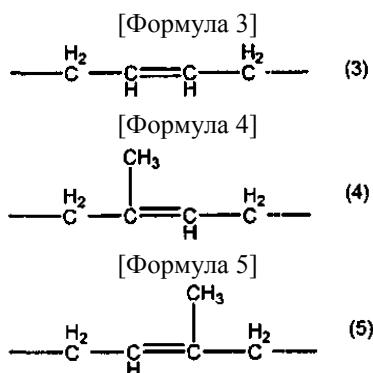


где каждый из R^1 и R^2 , которые могут быть одинаковыми или различными, обозначает любую группу, выбранную из группы, которая включает алкильную группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, циклоалкильную группу, содержащую от 3 до 14 атомов углерода, и аралкильную группу, содержащую от 6 до 20 атомов углерода; и R^1 и R^2 могут объединяться с соседним атомом азота с образованием циклической структуры; и в таком случае R^1 и R^2 представляют собой углеводородные группы, которые содержат в общей сложности от 5 до 12 атомов углерода и могут иметь ненасыщенную связь и разветвленную структуру

[Формула 2]



где R^1 и R^2 имеют те же значения, что и определены для формулы (1); R^3 обозначает либо алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, либо группу, представленную любой из формул (3)-(5); в том случае, когда R^3 обозначает алкиленовую группу, имеющую от 1 до 20 атомов углерода, X обозначает любой из Cl , Br и I ; а когда R^3 обозначает группу, представленную любой из следующих формул (3)-(5), то X обозначает атом водорода



4. Способ получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена по любому из пп.1-3, где в формуле (6) m принимает значение 2, а n принимает значение 3.

5. Модифицированный полимер на основе сопряженного диена, полученный способом получения модифицированного полимера на основе сопряженного диена по любому из пп.1-4, включающего по меньшей мере одну функциональную группу, полученную из соединений, представленных формулой (1) или (2), как определено в п.1.

6. Композиция модифицированного полимера на основе сопряженного диена, включающая 100 мас.ч. каучукового компонента, содержащего 20 мас.ч. или больше модифицированного полимера на основе сопряженного диена по п.5, от 0,5 до 300 мас.ч. неорганического наполнителя в виде диоксида кремния и от 0,1 до 30 мас.ч. силанового связующего агента.

7. Композиция каучука, полученная поперечным сшиванием композиции модифицированного полимера на основе сопряженного диена по п.6.

8. Шина, включающая композицию каучука по п.7.

