



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011103733/05, 30.06.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.06.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
03.07.2008 US 12/167,697

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2012 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4446281 A, 01.05.1984. US 2007/
149689 A1, 28.06.2007. EP 0450876 A2,
09.10.1991. WO 01/34659 A1, 17.05.2001. JP 11-
035633 (JSR CORP), 09.02.1999. RU 2083595
C1, 10.07.1997(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 03.02.2011(86) Заявка РСТ:
US 2009/049187 (30.06.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/002849 (07.01.2010)

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ЛУО Стивен (US)

(73) Патентообладатель(и):

БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН (JP)

(54) ПОЛИМЕРЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ИМИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ,
СОДЕРЖАЩИМИ ЗАЩИЩЕННУЮ АМИНОГРУППУ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения функционализированного полимера. Способ включает стадии получения реакционно-способного полимера и проведения реакции между реакционно-способным полимером и

имидным соединением, содержащим защищенную аминогруппу. Изобретение позволяет уменьшить гистерезис вулканизата каучука и понизить хладотекучесть. 9 н. и 44 з.п. ф-лы, 4 ил., 6 табл., 20 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 516 519** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08C 19/22 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

C07D 209/48 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 36/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011103733/05, 30.06.2009**

(24) Effective date for property rights:
30.06.2009

Priority:

(30) Convention priority:
03.07.2008 US 12/167,697

(43) Application published: **10.08.2012** Bull. № 22

(45) Date of publication: **20.05.2014** Bull. № 14

(85) Commencement of national phase: **03.02.2011**

(86) PCT application:
US 2009/049187 (30.06.2009)

(87) PCT publication:
WO 2010/002849 (07.01.2010)

Mail address:
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):

LUO Stiven (US)

(73) Proprietor(s):

BRIDZhSTOUN KORPOREJShN (JP)

(54) **POLYMERS, FUNCTIONALISED BY IMIDE COMPOUNDS, CONTAINING PROTECTED AMINOGROUP**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining functionalised polymer. Method includes stages of obtaining reactionable polymer and carrying out reaction between reactionable polymer and imide com-

pound, containing protected aminogroup.

EFFECT: invention makes it possible to reduce hysteresis of caoutchouc vulcanisate and reduce cold flow.

53 cl, 4 dwg, 6 tbl, 20 ex

R U 2 5 1 6 5 1 9 C 2

R U 2 5 1 6 5 1 9 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Один или несколько вариантов осуществления настоящего изобретения относятся к функционализированным полимерам и способам их получения.

Уровень техники

5 В современном уровне техники изготовления покрышек желательным является использование вулканизатов каучуков, которые характеризуются пониженным гистерезисом, то есть, меньшими потерями механической энергии на нагревание. Например, вулканизаты каучуков, которые характеризуются пониженным гистерезисом, в выгодном варианте используют в компонентах покрышки, таких как боковины и
10 протекторы, для изготовления покрышек, характеризующихся желательно низким сопротивлением качению. Гистерезис у вулканизата каучука зачастую приписывают свободным концам полимерных цепей в сетке сшитого каучука, а также диссоциации агломератов наполнителя.

Для уменьшения гистерезиса у вулканизатов каучуков использовали
15 функционализированные полимеры. Функциональная группа функционализированного полимера может уменьшить количество свободных концов полимерных цепей в результате взаимодействия с частицами наполнителя. Кроме того, функциональная группа может уменьшить агломерирование наполнителя. Тем не менее, зачастую невозможно предсказать то, сможет ли конкретная функциональная группа, введенная
20 в полимер, уменьшить гистерезис.

Функционализированные полимеры могут быть получены в результате проведения постполимеризационной обработки реакционно-способных полимеров определенными функционализирующими агентами. Однако невозможно предсказать то, может ли реакционно-способный полимер быть функционализированным в результате обработки
25 конкретным функционализирующим агентом. Например, функционализирующие агенты, которые работают для одного типа полимера, не обязательно работают для другого типа полимера и наоборот.

Системы катализаторов на основе лантаноидов, как известно, являются подходящими для использования при полимеризации сопряженных диеновых мономеров для получения
30 полидиенов, характеризующихся высоким уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев. Получающиеся в результате цис-1,4-полидиены могут демонстрировать характеристики псевдоживых цепей в том смысле, что по завершении полимеризации некоторые из полимерных цепей имеют реакционно-способные концевые группы, которые могут вступать в реакцию с определенными функционализирующими агентами
35 с образованием функционализированных цис-1,4-полидиенов.

Цис-1,4-полидиены, полученные при использовании систем катализаторов на основе лантаноидов, обычно имеют линейную основную цепь, которая, как представляется, придает лучшие механические свойства при растяжении, лучшую стойкость к истиранию, меньший гистерезис и лучшее сопротивление усталости в сопоставлении с тем, что
40 имеет место для цис-1,4-полидиенов, полученных при использовании других систем катализаторов, таких как системы катализаторов на основе титана, кобальта и никеля. Поэтому цис-1,4-полидиены, полученные при использовании катализаторов на основе лантаноидов, являются в особенности подходящими для использования в компонентах покрышки, таких как боковины и протекторы. Однако, один недостаток цис-1,4-
45 полидиенов, полученных при использовании катализаторов на основе лантаноидов, заключается в демонстрации полимерами высокой хладотекучести вследствие линейной структуры их основной цепи. Высокая хладотекучесть приводит к возникновению проблем во время хранения и транспортирования полимеров, а также препятствует

использованию автоматического дозирующего оборудования в смесительных устройствах для каучуковых композиций.

Анионные инициаторы, как известно, являются подходящими для использования при полимеризации сопряженных диеновых мономеров для получения полидиенов, содержащих комбинацию 1,2-, цис-1,4- и транс-1,4-соединительных звеньев. Анионные инициаторы также являются подходящими для использования при сополимеризации сопряженных диеновых мономеров с винилзамещенными ароматическими соединениями. Полимеры, полученные при использовании анионных инициаторов, могут демонстрировать характеристики живых цепей в том смысле, что по завершении полимеризации полимерные цепи имеют живые концевые группы, которые способны вступать в реакцию с дополнительными мономерами для дополнительного роста цепи или в реакцию с определенными функционализирующими агентами для получения функционализированных полимеров. Без введения каких-либо структур, полученных по реакции сочетания, или разветвленных структур полимеры, полученные при использовании анионных инициаторов, также могут обнаруживать проблему высокой хладотекучести.

Вследствие выгоды функционализированных полимеров, в особенности при изготовлении покрышек, существует потребность в разработке новых функционализированных полимеров, которые характеризуются пониженным гистерезисом и пониженной хладотекучестью.

Раскрытие изобретения

Один или несколько вариантов осуществления настоящего изобретения предлагают способ получения функционализированного полимера, при этом способ включает стадии получения реакционно-способного полимера и проведения реакции между реакционно-способным полимером и имидным соединением, содержащим защищенную аминогруппу.

Один или несколько вариантов осуществления настоящего изобретения предлагают способ получения функционализированного полимера, при этом способ включает стадии введения сопряженного диенового мономера, необязательно мономера, сополимеризуемого с ним, и катализатора или инициатора для получения полимеризационной смеси; и добавления к полимеризационной смеси имидного соединения, содержащего защищенную аминогруппу.

Один или несколько вариантов осуществления настоящего изобретения предлагают способ получения полимера, при этом способ включает стадии получения активной полимеризационной смеси и добавления к активной полимеризационной смеси имидного соединения, содержащего защищенную аминогруппу.

Один или несколько вариантов осуществления настоящего изобретения предлагают функционализированный полимер, полученный по стадиям полимеризации мономера с образованием реакционно-способного полимера и проведения реакции между реакционно-способным полимером и имидными соединениями, содержащими защищенную аминогруппу.

Один или несколько вариантов осуществления настоящего изобретения предлагают способ получения функционализированного полимера, при этом способ включает стадии получения активной полимеризационной смеси, добавления к активной полимеризационной смеси имидных соединений, содержащих защищенную аминогруппу, и добавления к активной полимеризационной смеси софункционализирующего агента.

Один или несколько вариантов осуществления настоящего изобретения предлагают имидное соединение, содержащее защищенную аминогруппу.

Краткое описание чертежей

Фигура 1 демонстрирует график зависимости толщины образца в условиях хладотекучести (мм при 8 мин) от вязкости по Муни (ML 1+4 при 100°C) для функционализированного цис-1,4-полибутадиена, полученного в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения, в сопоставлении с соответствующими характеристиками нефункционализированного цис-1,4-полибутадиена.

Фигура 2 демонстрирует график зависимости потерь на гистерезис ($\tan \delta$) от вязкости по Муни (ML 1+4 при 130°C) для вулканизатов, полученных из функционализированного цис-1,4-полибутадиена, полученного в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения, в сопоставлении с соответствующими характеристиками вулканизатов, полученных из нефункционализированного цис-1,4-полибутадиена.

Фигура 3 демонстрирует график зависимости толщины образца в условиях хладотекучести (мм при 8 мин) от вязкости по Муни (ML 1+4 при 100°C) для функционализированного сополи(стирол-бутадиена), полученного в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения, в сопоставлении с соответствующими характеристиками нефункционализированного сополи(стирол-бутадиена).

Фигура 4 демонстрирует график зависимости потерь на гистерезис ($\tan \delta$) от вязкости по Муни (ML 1+4 при 100°C) для вулканизатов, полученных из функционализированного сополи(стирол-бутадиена), полученного в соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения, в сопоставлении с соответствующими характеристиками вулканизата, полученного из нефункционализированного сополи(стирол-бутадиена).

Осуществление изобретения

В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления настоящего изобретения в результате проведения полимеризации сопряженного диенового мономера и необязательно мономера, сополимеризуемого с ним, получают реакционно-способный полимер, и после этого данный реакционно-способный полимер может быть функционализирован в результате проведения реакции с имидным соединением, содержащим защищенную аминокгруппу. Получающиеся в результате функционализированные полимеры могут быть использованы при изготовлении компонентов покрышки. В одном или нескольких вариантах осуществления, получающиеся в результате функционализированные полимеры, которые включают цис-1,4-полидиены и сополи(стирол-бутадиен), характеризуются выгодной устойчивостью к хладотекучести и обеспечивают изготовление компонентов покрышки, которые выгодным образом характеризуются низким гистерезисом.

Примеры сопряженного диенового мономера включают 1,3-бутадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-пентадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 4-метил-1,3-пентадиен и 2,4-гексадиен. При сополимеризации также могут быть использованы и смеси двух и более сопряженных диенов.

Примеры мономера, сополимеризуемого с сопряженным диеновым мономером, включают винилзамещенные ароматические соединения, такие как стирол, п-метилстирол, альфа-метил стирол и винилнафталин.

В одном или нескольких вариантах осуществления реакционно-способный полимер получают в результате проведения координационной полимеризации, где мономер

полимеризуют при использовании системы координационного катализатора. Ключевые признаки механизма координационной полимеризации обсуждались в книгах (например, Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 2001) и обзорных статьях (например, Mulhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics 2003, volume 204, pages 289-327). Координационные катализаторы, как представляется, инициируют полимеризацию мономера по механизму, который включает, перед введением мономера в растущую полимерную цепь, координирование или комплексообразование мономера на металлсодержащем активном центре. Одним выгодным признаком координационных катализаторов является их способность обеспечивать получение стереохимического контроля полимеризаций и, тем самым, приводить к получению стереорегулярных полимеров. Как известно на современном уровне техники, существует множество способов создания координационных катализаторов, но все способы, в конечном счете, приводят к получению активного промежуточного соединения, которое способно координировать с мономером и обеспечивать вставление мономера в ковалентную связь между металлсодержащим активным центром и растущей полимерной цепью. Координационная полимеризация сопряженных диенов, как представляется, протекает через π -аллильные комплексы в качестве промежуточных соединений. Координационные катализаторы могут представлять собой одно-, двух-, трех- или многокомпонентные системы. В одном или нескольких вариантах осуществления координационный катализатор может быть получен в результате объединения соединения тяжелого металла (например, соединения переходного металла или соединения лантаноида), алкилирующего агента (например, алюминийорганического соединения) и необязательно других компонентов сокатализатора (например, кислоты или основания Льюиса).

Для получения координационных катализаторов могут быть использованы различные методики. В одном или нескольких вариантах осуществления координационный катализатор может быть получен «in situ» в результате раздельного либо поэтапного, либо одновременного добавления компонентов катализатора к полимеризуемому мономеру. В других вариантах осуществления координационный катализатор может быть получен предварительно. То есть, компоненты катализатора предварительно перемешивают вне полимеризационной системы либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества мономера. Получающаяся в результате композиция предварительно полученного катализатора при желании может быть подвергнута старению, а после этого добавлена к мономеру, который предполагается запolyмеризовать.

Подходящие системы координационных катализаторов включают системы катализаторов на основе лантаноидов. Данные системы катализатора выгодным образом могут приводить к получению цис-1,4-полидиенов, которые перед гашением активных центров имеют реакционно-способные концевые группы цепей и могут рассматриваться в качестве псевдо-живых полимеров. Несмотря на возможность использования также и других систем координационных катализаторов, как было установлено, в особенности выгодными являются катализаторы на основе лантаноидов, и поэтому без ограничения объема настоящего изобретения они будут обсуждаться более подробно.

Практика одного или нескольких вариантов осуществления настоящего изобретения не ограничивается выбором какого-либо конкретного катализатора на основе лантаноида. В одном или нескольких вариантах осуществления композиция катализатора может включать соединение лантаноида, алкилирующий агент и галогенсодержащее

соединение, которое содержит один или несколько подвижных атомов галогенов. В случае включения одного или нескольких подвижных атомов галогенов в соединение лантаноида и/или алкилирующий агент катализатор не должен обязательно включать отдельное галогенсодержащее соединение; например, катализатор может просто включать галогенированное соединение лантаноида и алкилирующий агент. В определенных вариантах осуществления алкилирующий агент может включать как алюминоксан, так и, по меньшей мере, одно другое алюминийорганическое соединение. В других еще вариантах осуществления вместо галогенсодержащего соединения могут быть использованы соединение, содержащее некоординирующий анион, или предшественник некоординирующего аниона, то есть, соединение, которое может подвергаться химической реакции с образованием некоординирующего аниона. В одном варианте осуществления в случае включения в алкилирующий агент производного алюминийорганического гидрида галогенсодержащим соединением может являться галогенид олова, как это описывается в патенте США №7008899, который посредством ссылки включается в настоящий документ. В данных или других вариантах осуществления в дополнение к ингредиентам или компонентам, предложенным выше, могут быть использованы и другие металлоорганические соединения, основания Льюиса и/или модификаторы катализатора. Например, в одном варианте осуществления в качестве регулятора степени полимеризации может быть использовано никельсодержащее соединение, как это описывается в патенте США №6699813, который посредством ссылки включается в настоящий документ.

Могут быть использованы различные соединения лантаноидов или их смеси. В одном или нескольких вариантах осуществления данные соединения могут быть растворимыми в углеводородных растворителях, таких как ароматические углеводороды, алифатические углеводороды или циклоалифатические углеводороды. В других вариантах осуществления подходящими для использования также являются и нерастворимые в углеводородах соединения лантаноидов, которые могут быть суспендированы в полимеризационной среде для получения каталитически активных структур.

Соединения лантаноидов могут содержать, по меньшей мере, один атом лантана, неодима, церия, празеодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция и дидимия. Дидимий может включать коммерческую смесь редкоземельных элементов, полученную из монацитового песка.

Атом лантаноида в соединениях лантаноидов может иметь различные степени окисления, включая нижеследующие, но не ограничиваясь только этими: степени окисления 0, +2, +3 и +4. Соединения лантаноидов включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: карбоксилаты лантаноидов, органофосфаты лантаноидов, органофосфонаты лантаноидов; органофосфинаты лантаноидов, карбаматы лантаноидов, дитиокарбаматы лантаноидов, ксантогенаты лантаноидов, β -дикетонаты лантаноидов, алкоксиды или арилоксиды лантаноидов, галогениды лантаноидов, псевдогалогениды лантаноидов, оксигалогениды лантаноидов и лантаноидорганические соединения.

Без желания ограничить практику настоящего изобретения последующее обсуждение будет фокусироваться на соединениях неодима, хотя специалисты в соответствующей области техники смогут подобрать подобные соединения, которые базируются и на других лантаноидных металлах.

Карбоксилаты неодима включают формиат неодима, ацетат неодима, акрилат неодима, метакрилат неодима, валерат неодима, глюконат неодима, цитрат неодима,

фумарат неодима, лактат неодима, малеинат неодима, оксалат неодима, 2-этилгексаноат неодима, неоеканоат неодима (также известный под наименованием версатат неодима), нафтенат неодима, стеарат неодима, олеинат неодима, бензоат неодима и пиколинат неодима.

5 Органофосфаты неодима включают дибутилфосфат неодима, дипентилфосфат неодима, дигексилфосфат неодима, дицептилфосфат неодима, диоктилфосфат неодима, бис(1-метилгептил)фосфат неодима, бис(2-этилгексил)фосфат неодима, дидецилфосфат неодима, дидодецилфосфат неодима, диоктадецилфосфат неодима, диолеилфосфат неодима, дифенилфосфат неодима, бис(п-нонилфенил)фосфат неодима, бутил(2-
10 этилгексил)фосфат неодима, (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфат неодима и (2-этилгексил)(п-нонилфенил)фосфат неодима.

Органофосфонаты неодима включают бутилфосфонат неодима, пентилфосфонат неодима, гексилфосфонат неодима, гептилфосфонат неодима, октилфосфонат неодима, (1-метилгептил)фосфонат неодима, (2-этилгексил)фосфонат неодима, децилфосфонат
15 неодима, додецилфосфонат неодима, октадецилфосфонат неодима, олеилфосфонат неодима, фенилфосфонат неодима, (п-нонилфенил)фосфонат неодима, бутил (бутилфосфонат) неодима, пентил(пентилфосфонат) неодима, гексил(гексилфосфонат) неодима, гептил(гептилфосфонат) неодима, октил(октилфосфонат) неодима, (1-метилгептил)((1-метилгептил)фосфонат) неодима, (2-этилгексил)((2-этилгексил)
20 фосфонат) неодима, децил(децилфосфонат) неодима, додецил(додецилфосфонат) неодима, октадецил(октадецилфосфонат) неодима, олеил(олеилфосфонат) неодима, фенил(фенилфосфонат) неодима, (п-нонилфенил)((п-нонилфенил)фосфонат) неодима, бутил((2-этилгексил)фосфонат) неодима, (2-этилгексил)(бутилфосфонат) неодима, (1-метилгептил)((2-этилгексил)фосфонат) неодима, (2-этилгексил)((1-метилгептил)
25 фосфонат) неодима, (2-этилгексил)((п-нонилфенил)фосфонат) неодима и (п-нонилфенил)((2-этилгексил)фосфонат) неодима.

Органофосфинаты неодима включают бутилфосфинат неодима, пентилфосфинат неодима, гексилфосфинат неодима, гептилфосфинат неодима, октилфосфинат неодима, (1-метилгептил)фосфинат неодима, (2-этилгексил)фосфинат неодима, децилфосфинат
30 неодима, додецилфосфинат неодима, октадецилфосфинат неодима, олеилфосфинат неодима, фенилфосфинат неодима, (п-нонилфенил)фосфинат неодима, дибутилфосфинат неодима, дипентилфосфинат неодима, дигексилфосфинат неодима, дицептилфосфинат неодима, диоктилфосфинат неодима, бис(1-метилгептил)фосфинат неодима, бис(2-этилгексил)фосфинат неодима, дидецилфосфинат неодима, дидодецилфосфинат неодима,
35 диоктадецилфосфинат неодима; диолеилфосфинат неодима, дифенилфосфинат неодима, бис(п-нонилфенил)фосфинат неодима, бутил(2-этилгексил)фосфинат неодима, (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфинат неодима и (2-этилгексил)(п-нонилфенил)фосфинат неодима.

Карбаматы неодима включают диметилкарбамат неодима, диэтилкарбамат неодима,
40 диизопропилкарбамат неодима, дибутилкарбамат неодима и дибензилкарбамат неодима.

Дитиокарбаматы неодима включают диметилдитиокарбамат неодима, диэтилдитиокарбамат неодима, диизопропилдитиокарбамат неодима, дибутилдитиокарбамат неодима и дибензилдитиокарбамат неодима.

Ксантогенаты неодима включают метилксантогенат неодима, этилксантогенат
45 неодима, изопропилксантогенат неодима, бутилксантогенат неодима и бензилксантогенат неодима.

β -дикетонаты неодима включают ацетилацетонат неодима, трифторацетилацетонат неодима, гексафторацетилацетонат неодима, бензоилацетонат неодима и 2,2,6,6-

тетраметил-3,5-гептандионат неодима.

Алкоксиды или арилоксиды неодима включают метоксид неодима, этоксид неодима, изопропоксид неодима, 2-этилгексоксид неодима, феноксид неодима, нонилфеноксид неодима и нафтоксид неодима.

5 Галогениды неодима включают фторид неодима, хлорид неодима, бромид неодима и иодид неодима. Подходящие псевдогалогениды неодима включают цианид неодима, цианат неодима, тиоцианат неодима, азид неодима и ферроцианид неодима. Подходящие оксигалогениды неодима включают оксифторид неодима, оксихлорид неодима и оксибромид неодима. В случае использования галогенидов неодима, оксигалогенидов
10 неодима или других соединений неодима, содержащих подвижные атомы галогенов, неодимсодержащее соединение также может быть использовано и в качестве галогенсодержащего соединения. В качестве добавки, содействующей солубилизации данного класса соединений неодима в инертных органических растворителях, может быть использовано основание Льюиса, такое как тетрагидрофуран (ТГФ).

15 Термин «лантаноидорганическое соединение» может обозначать любое соединение лантаноида, включающее, по меньшей мере, одну связь лантаноид-углерод. Данными соединениями преимущественно, хотя не исключительно, являются те соединения, которые содержат циклопентадиенильный (Cp), замещенный циклопентадиенильный, аллильный и замещенный аллильный лиганды. Подходящие лантаноидорганические
20 соединения включают Cp_3Ln , Cp_3LnR , Cp_2LnCl , CpLnCl_2 , CpLn (циклооктатетраен), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LnR}$, LnR_3 , $\text{Ln}(\text{аллил})_3$ и $\text{Ln}(\text{аллил})_2\text{Cl}$, где Ln представляет собой атом лантаноида, а R представляет собой гидрокарбильную группу.

Могут быть использованы различные алкилирующие агенты или их смеси. Алкилирующие агенты, которые также могут быть названы гидрокарбилирующими
25 агентами, включают металлоорганические соединения, которые могут переносить гидрокарбильные группы на другой металл. Обычно данные агенты включают металлоорганические соединения электроположительных металлов, таких как металлы из групп 1, 2 и 3 (металлы из групп IA, IIA и IIIA). В случае включения в алкилирующий агент подвижного атома галогена алкилирующий агент также может быть использован
30 и в качестве галогенсодержащего соединения. В одном или нескольких вариантах осуществления алкилирующие агенты включают алюминийорганические и магнийорганические соединения.

Термин «алюминийорганическое соединение» может обозначать любое соединение алюминия, включающее, по меньшей мере, одну связь алюминий-углерод. В одном или
35 нескольких вариантах осуществления алюминийорганические соединения могут быть растворимыми в углеводородном растворителе.

В одном или нескольких вариантах осуществления алюминийорганические соединения включают те соединения, которые описываются формулой $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, где каждый из R,
40 который может быть идентичным другим или отличным от них, представляет собой одновалентную органическую группу, которая присоединена к атому алюминия через атом углерода, где каждый из X, который может быть идентичным другим или отличным от них, представляет собой атом водорода, атом галогена, карбоксилатную группу, алкокеидную группу или арилоксидную группу, и где n представляет собой целое число
45 в диапазоне от 1 до 3. В одном или нескольких вариантах осуществления одновалентные органические группы могут включать гидрокарбильные группы или замещенные гидрокарбильные группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкильная, циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, арильная,

аллильная, аралкильная, алкарильная или алкинильная группы. Данные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, бора, кислорода, кремния, серы, олова и фосфора.

Типы алюминийорганических соединений, описываемых формулой AlR_nX_{3-n} ,

включают производные тригидрокарбилалюминия, дигидрокарбилалюминийгидрида, гидрокарбилалюминийдигидрида, дигидрокарбилалюминийкарбоксилата, гидрокарбилалюминийбис(карбоксилата), дигидрокарбилалюминийалкоксида, гидрокарбилалюминийдиалкоксида, дигидрокарбилалюминийгалогенида, гидрокарбилалюминийдигалогенида, дигидрокарбилалюминийарилоксида и гидрокарбилалюминийдиарилоксида.

Производные тригидрокарбилалюминия включают триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий, три-н-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три-н-бутилалюминий, три-трет-бутилалюминий, три-н-пентилалюминий, тринеопентилалюминий, три-н-гексилалюминий, три-н-октилалюминий, трис(2-этилгексил)алюминий, трициклогексилалюминий, трис(1-метилциклопентил)алюминий, трифенилалюминий, три-п-толилалюминий, трис(2,6-диметилфенил)алюминий, трибензилалюминий, диэтилфенилалюминий, диэтил-п-толилалюминий, диэтилбензилалюминий, этилдифенилалюминий, этилди-п-толилалюминий и этилдибензилалюминий.

Производные дигидрокарбилалюминийгидрида включают диэтилалюминийгидрид, ди-н-пропилалюминийгидрид, диизопропилалюминийгидрид, ди-н-бутилалюминийгидрид, диизобутилалюминийгидрид, ди-н-октилалюминийгидрид, дифенилалюминийгидрид, ди-п-толилалюминийгидрид, дибензилалюминийгидрид, фенилэтилалюминийгидрид, фенил-н-пропилалюминийгидрид, фенилизопропилалюминийгидрид, фенил-н-бутилалюминийгидрид, фенилизобутилалюминийгидрид, фенил-н-октилалюминийгидрид, п-толилэтилалюминийгидрид, п-толил-н-пропилалюминийгидрид, п-толилизопропилалюминийгидрид, п-толил-н-бутилалюминийгидрид, п-толилизобутилалюминийгидрид, п-толил-н-октилалюминийгидрид, бензилэтилалюминийгидрид, бензил-н-пропилалюминийгидрид, бензилизопропилалюминийгидрид, бензил-н-бутилалюминийгидрид, бензилизобутилалюминийгидрид и бензил-н-октилалюминийгидрид.

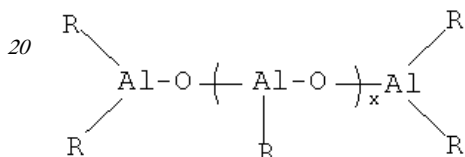
Производные гидрокарбилалюминийдигидрида включают этилалюминийдигидрид, н-пропилалюминийдигидрид, изопропилалюминийдигидрид, н-бутилалюминийдигидрид, изобутилалюминийдигидрид и н-октилалюминийдигидрид.

Производные дигидрокарбилалюминийгалогенида включают диэтилалюминийхлорид, ди-н-пропилалюминийхлорид, диизопропилалюминийхлорид, ди-н-бутилалюминийхлорид, диизобутилалюминийхлорид, ди-н-октилалюминийхлорид, дифенилалюминийхлорид, ди-н-толилалюминийхлорид, дибензилалюминийхлорид, фенилэтилалюминийхлорид, фенил-н-пропилалюминийхлорид, фенилизопропилалюминийхлорид, фенил-н-бутилалюминийхлорид, фенилизобутилалюминийхлорид, фенил-н-октилалюминийхлорид, п-толилэтилалюминийхлорид, п-толил-н-пропилалюминийхлорид, п-толилизопропилалюминийхлорид, п-толил-н-бутилалюминийхлорид, п-толилизобутилалюминийхлорид, п-толил-н-октилалюминийхлорид, бензилэтилалюминийхлорид, бензил-н-пропилалюминийхлорид, бензилизопропилалюминийхлорид, бензил-н-бутилалюминийхлорид, бензилизобутилалюминийхлорид и бензил-н-октилалюминийхлорид.

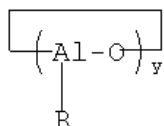
Производные гидрокарбилалюминийдигалогенида включают этилалюминийдихлорид, н-пропилалюминийдихлорид, изопропилалюминийдихлорид, н-бутилалюминийдихлорид, изобутилалюминийдихлорид и н-октилалюминийдихлорид.

Другие алюминийорганические соединения, описываемые формулой AlR_nX_{3-n} , включают диметилалюминийгексаноат, диэтилалюминийоктаноат, диизобутилалюминий (2-этилгексаноат), диметилалюминийнеодеcanoат, диэтилалюминийстеарат, диизобутилалюминийолеинат, метилалюминийбис(гексаноат), этилалюминийбис(октаноат), изобутилалюминийбис(2-этилгексаноат), метилалюминийбис(неодеcanoат), этилалюминийбис(стеарат), изобутилалюминийбис(олеинат), диметилалюминийметоксид, диэтилалюминийметоксид, диизобутилалюминийметоксид, диметилалюминийэтоксид, диэтилалюминийэтоксид, диизобутилалюминийэтоксид, диметилалюминийфеноксид, диэтилалюминийфеноксид, диизобутилалюминийфеноксид, метилалюминийдиметоксид, этилалюминийдиметоксид, изобутилалюминийдиметоксид, метилалюминийдиэтоксид, этилалюминийдиэтоксид, изобутилалюминийдиэтоксид, метилалюминийдифеноксид, этилалюминийдифеноксид и изобутилалюминийдифеноксид.

Еще один класс алюминийорганических соединений включает алюмоксаны. Алюмоксаны включают олигомерные линейные алюмоксаны, которые могут быть описаны общей формулой:



и олигомерные циклические алюмоксаны, которые могут быть описаны общей формулой:



где x может представлять собой целое число в диапазоне от 1 до приблизительно 100, а в других вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 50; y может представлять собой целое число в диапазоне от 2 до приблизительно 100, а в других вариантах осуществления от приблизительно 3 до приблизительно 20; и где каждый из R, который может быть идентичным другим или отличным от них, может представлять собой одновалентную органическую группу, которая присоединена к атому алюминия через атом углерода. Одновалентные органические группы были определены выше. Необходимо отметить то, что количество молей алюмоксана, используемое в данной заявке, относится к количеству молей атомов алюминия, а не количеству молей олигомерных молекул алюмоксана. Данная условность широко используется на современном уровне техники катализа, использующего алюмоксаны.

Алюмоксаны могут быть получены в результате проведения реакции между производными тригидрокарбилалюминия и водой. Данная реакция может быть проведена в соответствии с известными способами, такими как (1) способ, в котором производное тригидрокарбилалюминия может быть растворено в органическом растворителе, а после этого введено в контакт с водой, (2) способ, в котором производное тригидрокарбилалюминия может быть введено в реакцию с кристаллизационной водой, содержащейся, например, в металлических солях, или с водой, адсорбированной на неорганических или органических соединениях, и (3) способ,

в котором производное тригидрокарбилалюминия может быть введено в реакцию с водой в присутствии мономера или раствора мономера, который предполагается заподимеризовать.

Производные алюмоксана включают метилалюмоксан (МАО), модифицированный метилалюмоксан (ММАО), этилалюмоксан, н-пропилалюмоксан, изопропилалюмоксан, 5 бутилалюмоксан, изобутилалюмоксан, н-пентилалюмоксан, неопентилалюмоксан, н-гексилалюмоксан, н-октилалюмоксан, 2-этилгексилалюмоксан, циклогексилалюмоксан, 1-метилциклопентилалюмоксан, фенилалюмоксан и 2,6-диметилфенилалюмоксан. Модифицированный метилалюмоксан может быть получен в результате замещения 10 приблизительно 20-80% метальных групп метилалюмоксана C_2-C_{12} гидрокарбильными группами, предпочтительно изобутильными группами, при использовании методик, известных специалистам в соответствующей области техники.

Алюмоксаны могут быть использованы индивидуально или в комбинации с другими алюминийорганическими соединениями. В одном варианте осуществления в комбинации 15 используют метилалюмоксан и, по меньшей мере, одно другое алюминийорганическое соединение (например, AlR_nX_{3-n}), такое как диизобутилалюминийгидрид.

Термин «магнийорганическое соединение» может обозначать любое соединение магния, которое включает, по меньшей мере, одну связь магний-углерод. 20 Магнийорганические соединения могут быть растворимыми в углеводородном растворителе.

Один класс магнийорганических соединений, которые могут быть использованы, может быть описан формулой MgR_2 , где каждый из R, который может быть идентичным другим или отличным от них, представляет собой одновалентную органическую группу, 25 которая присоединена к атому магния через атом углерода. В одном или нескольких вариантах осуществления одновалентная органическая группа может включать гидрокарбильные группы или замещенные гидрокарбильные группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкильная, циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, арильная, аллильная, аралкильная, алкарильная или 30 алкинильная группы. Данные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, бора, кислорода, кремния, серы, олова и фосфора.

Конкретные примеры магнийорганических соединений, описывающихся формулой MgR_2 , включают диэтилмагний, ди-н-пропилмагний, диизопропилмагний, 35 дибутилмагний, дигексилмагний, дифенилмагний и дибензилмагний.

Еще один класс магнийорганических соединений, которые могут быть использованы, включает те соединения, которые могут быть описаны формулой $RMgX$, где R представляет собой одновалентную органическую группу, которая присоединена к атому магния через атом углерода, а X представляет собой атом водорода, атом 40 галогена, карбоксилатную группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу. Одновалентные органические группы были определены выше. В одном или нескольких вариантах осуществления X представляет собой карбоксилатную группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу.

Примеры типов магнийорганических соединений, описывающихся формулой $RMgX$, 45 включают гидрокарбилмагнийгидрид, гидрокарбилмагнийгалогенид, гидрокарбилмагнийкарбоксилат, гидрокарбилмагнийалкоксид и гидрокарбилмагнийарилоксид.

Конкретные примеры магнийорганических соединений, описывающихся формулой

RMgX, включают метилмагнийгидрид, этилмагнийгидрид, бутилмагнийгидрид, гексилмагнийгидрид, фенилмагнийгидрид, бензилмагнийгидрид, метилмагнийхлорид, этилмагнийхлорид, бутилмагнийхлорид, гексилмагнийхлорид, фенилмагнийхлорид, бензилмагнийхлорид, метилмагнийбромид, этилмагнийбромид, бутилмагнийбромид, 5 гексилмагнийбромид, фенилмагнийбромид, бензилмагнийбромид, метилмагнийгексаноат, этилмагнийгексаноат, бутилмагнийгексаноат, гексилмагнийгексаноат, фенилмагнийгексаноат, бензилмагнийгексаноат, метилмагнийэтоксид, этилмагнийэтоксид, бутилмагнийэтоксид, гексилмагнийэтоксид, фенилмагнийэтоксид, бензилмагнийэтоксид, метилмагнийфеноксид, 10 этилмагнийфеноксид, бутилмагнийфеноксид, гексилмагнийфеноксид, фенилмагнийфеноксид и бензилмагнийфеноксид.

Могут быть использованы различные галогенсодержащие соединения или их смеси, которые содержат один или несколько подвижных атомов галогенов. Примеры атомов галогенов включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: фтор, хлор, 15 бром и иод. Также может быть использована и комбинация двух и более галогенсодержащих соединений, содержащих различные атомы галогенов. В одном или нескольких вариантах осуществления галогенсодержащие соединения могут быть растворимыми в углеводородном растворителе. В других вариантах осуществления подходящими для использования могут оказаться нерастворимые в углеводородах 20 галогенсодержащие соединения, которые могут быть суспендированы в полимеризационной среде для получения каталитически активных структур.

Подходящие типы галогенсодержащих соединений включают элементарные галогены, смешанные галогены, галогениды водорода, органические галогениды, неорганические галогениды, галогениды металлов и металлоорганические галогениды.

25 Элементарные галогены включают фтор, хлор, бром и иод. Смешанные галогены включают монохлорид иода, монобромид иода, трихлорид иода и пентафторид иода.

Галогениды водорода включают фторид водорода, хлорид водорода, бромид водорода и иодид водорода.

Органические галогениды включают трет-бутилхлорид, трет-бутилбромиды, трет- 30 бутилиодид, аллилхлорид, аллилбромид, аллилиодид, тетрахлорид углерода, тетрабромид углерода, тетраиодид углерода, хлороформ, бромформ, йодоформ, бензилхлорид, бензилбромид, бензилиодид, дифенилметилхлорид, дифенилметилбромид, трифенилметилхлорид, трифенилметилбромид, бензилиденхлорид, бензилиденбромид, метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, 35 триметилсилилхлорид, триметилсилилбромид, триметилсилилиодид, бензоилхлорид, бензоилбромид, пропионилхлорид, пропионилбромид, метилхлорформат и метилбромформат.

Неорганические галогениды включают трихлорид фосфора, трибромид фосфора, трииодид фосфора, пентахлорид фосфора, оксихлорид фосфора, оксибромид фосфора, 40 трифторид бора, трихлорид бора, трибромид бора, тетрафторид кремния, тетрахлорид кремния, тетрабромид кремния, тетраиодид кремния, трихлорид мышьяка, трибромид мышьяка, трииодид мышьяка, тетрахлорид селена, тетрабромид селена, тетрахлорид теллура, тетрабромид теллура и тетраиодид теллура.

Галогениды металлов включают тетрахлорид олова, тетрабромид олова, тетраиодид 45 олова, трихлорид алюминия, трибромид алюминия, трихлорид сурьмы, пентахлорид сурьмы, трибромид сурьмы, трииодид алюминия, трифторид алюминия, трихлорид галлия, трибромид галлия, трииодид галлия, трифторид галлия, трихлорид индия, трибромид индия, трииодид индия, трифторид индия, тетрахлорид титана, тетрабромид

титана, тетраиодид титана, дихлорид цинка, дибромид цинка, диiodид цинка и дифторид цинка.

Металлоорганические галогениды включают диметилалюминийхлорид, диэтилалюминийхлорид, диизобутилалюминийхлорид, диметилалюминийбромид, диэтилалюминийбромид, диизобутилалюминийбромид, диметилалюминийфторид, диэтилалюминийфторид, диизобутилалюминийфторид, диметилалюминиййодид, диэтилалюминиййодид, диизобутилалюминиййодид, метилалюминийдихлорид, этилалюминийдихлорид, метилалюминийдибромид, этилалюминийдибромид, метилалюминийдифторид, этилалюминийдифторид, метилалюминийсесквихлорид, этилалюминийсесквихлорид, изобутилалюминийсесквихлорид, метилмагнийхлорид, метилмагнийбромид, метилмагниййодид, этилмагнийхлорид, этилмагнийбромид, бутилмагнийхлорид, бутилмагнийбромид, фенилмагнийхлорид, фенилмагнийбромид, бензилмагнийхлорид, триметилоловохлорид, триметилоловобромид, триэтиловохлорид, триэтилоловобромид, ди-трет-бутилоловодихлорид, ди-трет-бутилоловобромид, дибутилоловодихлорид, дибутилоловобромид, трибутилоловохлорид и трибутилоловобромид.

Соединения, содержащие некоординирующие анионы, в современном уровне техники известны. В общем случае некоординирующими анионами являются стерически объемные анионы, которые не образуют координационных связей, например, с активным центром системы катализатора вследствие стерических затруднений. Примеры некоординирующих анионов включают тетраарилборатные анионы и фторированные тетраарилборатные анионы. Соединения, содержащие некоординирующий анион, также содержат противоион, такой как катион карбония, аммония или фосфония. Примеры противоионов включают триарилкарбониевые катионы и N,N-диалкиланилиниеые катионы. Примеры соединений, содержащих некоординирующий анион и противокатион, включают тетракис(пентафторфенил)борат трифенилкарбония, тетракис(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилиния, тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат трифенилкарбония и тетракис[3,5-бис(трифтормстил)фенил]борат N,N-диметиланилиния.

Предшественники некоординирующих анионов включают соединения, которые могут образовывать некоординирующий анион в условиях проведения реакции. Примеры предшественников некоординирующих анионов включают производные триарилбора BR_3 , где R представляет собой сильную электроноакцепторную арильную группу, такую как пентафторфенильная или 3,5-бис(трифторметил)фенильная группа.

Композиция катализатора на основе лантаноида, используемая в данном изобретении, может быть получена в результате объединения или перемешивания вышеупомянутых ингредиентов катализатора. Хотя одна или несколько активных структур катализатора, как представляется, и получаются в результате объединения ингредиентов катализатора на основе лантаноида, уровень взаимодействия или реакции между различными ингредиентами или компонентами катализатора с какой-либо большой степенью определенности неизвестен. Поэтому термин «композиция катализатора» использовали для включения простой смеси ингредиентов, комплекса различных ингредиентов, образование которого вызвано физическими или химическими силами притяжения, продукта химической реакции между ингредиентами или комбинации вышеупомянутых вариантов.

Вышеупомянутая композиция катализатора на основе лантаноида может обладать высокой каталитической активностью при проведении полимеризации сопряженных диенов для получения цис-1,4-полидиенов в широком диапазоне концентраций

катализатора и соотношений между количествами ингредиентов катализатора. На оптимальную концентрацию любого одного из ингредиентов катализатора влияние могут оказывать несколько факторов. Например, вследствие возможного взаимодействия ингредиентов катализатора с образованием активной структуры оптимальная концентрация любого одного ингредиента катализатора может зависеть от концентраций других ингредиентов катализатора.

В одном или нескольких вариантах осуществления молярное соотношение между алкилирующим агентом и соединением лантаноида (алкилирующий агент/Ln) может варьироваться в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 1000:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 2: 1 до приблизительно 500:1, а в других вариантах осуществления от приблизительно 5:1 до приблизительно 200:1.

В тех вариантах осуществления, в которых в качестве алкилирующих агентов используют как алюмоксан, так и, по меньшей мере, один другой алюминийорганический агент, молярное соотношение между алюмоксаном и соединением лантаноида (алюмоксан/Ln) может варьироваться в диапазоне от 5:1 до приблизительно 1000:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 10:1 до приблизительно 700:1, а в других вариантах осуществления от приблизительно 20:1 до приблизительно 500:1; и молярное соотношение между, по меньшей мере, одним другим алюминийорганическим соединением и соединением лантаноида (Al/Ln) может варьироваться в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 200:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 2:1 до приблизительно 150:1, а в других вариантах осуществления от приблизительно 5:1 до приблизительно 100:1.

Молярное соотношение между галогенсодержащим соединением и соединением лантаноида лучше всего описывается через соотношение между молями атомов галогенов в галогенсодержащем соединении и молями атомов лантаноида в соединении лантаноида (галоген/Ln). В одном или нескольких вариантах осуществления молярное соотношение галоген/Ln может варьироваться в диапазоне от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 20:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 1:1 до приблизительно 10:1, а в других вариантах осуществления от приблизительно 2:1 до приблизительно 6:1.

В еще одном другом варианте осуществления молярное соотношение между некоординирующим анионом или предшественником некоординирующего аниона и соединением лантаноида (An/Ln) может находиться в диапазоне от приблизительно 0,5:1 до приблизительно 20:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 0,75:1 до приблизительно 10:1, а в других вариантах осуществления от приблизительно 1:1 до приблизительно 6:1.

Композиция катализатора на основе лантаноида может быть получена по различным способам.

В одном варианте осуществления композиция катализатора на основе лантаноида может быть получена «in situ» в результате либо постадийного, либо одновременного добавления ингредиентов катализатора к раствору, содержащему мономер и растворитель, или мономеру в массе. В одном варианте осуществления алкилирующий агент может быть добавлен первым с последующим добавлением соединения лантаноида и следующим затем добавлением галогенсодержащего соединения в случае использования такового или соединения, содержащего некоординирующий анион, или предшественника некоординирующего аниона.

В еще одном варианте осуществления композиция катализатора на основе лантаноида может быть получена предварительно. То есть, ингредиенты катализатора

предварительно перемешивают вне полимеризационной системы либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества, по меньшей мере, одного сопряженного диенового мономера при подходящей температуре, которая может находиться в диапазоне от приблизительно - 20°C до приблизительно 80°C.

- 5 Количество сопряженного диенового мономера, которое может быть использовано для предварительного получения катализатора, может находиться в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 500 молей, в других вариантах осуществления от приблизительно 5 до приблизительно 250 молей, а в других вариантах осуществления от приблизительно 10 до приблизительно 100 молей, на один моль соединения
10 лантаноида. Получающаяся в результате композиция катализатора перед добавлением к мономеру, который предполагается заподимеризовать, при желании может быть подвергнута старению.

- В еще одном другом варианте осуществления композиция катализатора на основе лантаноида может быть получена путем двухстадийной методики. Первая стадия может
15 включать объединение алкилирующего агента с соединением лантаноида либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества, по меньшей мере, одного сопряженного диенового мономера при подходящей температуре, которая может находиться в диапазоне от приблизительно - 20°C до приблизительно 80°C. Количество мономера, использующегося на первой стадии, может быть подобным
20 тому, которое было приведено выше для предварительного получения катализатора. На второй стадии смесь, полученная на первой стадии, и галогенсодержащее соединение, некоординирующий анион или предшественник некоординирующего аниона либо постадийно, либо одновременно могут быть загружены в мономер, который предполагается заподимеризовать.

- 25 В одном или нескольких вариантах осуществления реакционно-способный полимер получают в результате проведения анионной полимеризации, где мономер полимеризуют при использовании анионного инициатора. Ключевые признаки механизма анионной полимеризации описывались в книгах (например, Hsieh, H.L.; Quirk, R.P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications; Marcel Dekker: New York, 1996) и обзорных
30 статьях (например, Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001, 101 (12), 3747-3792). Анионные инициаторы выгодным образом могут приводить к получению живых полимеров, которые перед гашением активных центров способны вступать в реакцию с дополнительными мономерами для дальнейшего роста цепи или вступать в реакцию с определенными функционализирующими агентами для получения
35 функционализированных полимеров.

- Практика данного изобретения не ограничивается подбором каких-либо конкретных анионных инициаторов. В одном или нескольких вариантах осуществления
использующимся анионным инициатором является функциональный инициатор, который вводит функциональную группу в голову полимерной цепи (то есть, в положение, с
40 которого полимерная цепь начинается). В конкретных вариантах осуществления функциональная группа включает одного или нескольких представителей, выбираемых из гетероатомов (например, атомов азота, кислорода, бора, кремния, серы, олова и фосфора) или гетероциклических групп. В определенных вариантах осуществления функциональная группа уменьшает потери на гистерезис при 50°C для наполненных
45 техническим углеродом вулканизатов, полученных из полимеров, имеющих функциональную группу, в сопоставлении с соответствующими характеристиками подобных наполненных техническим углеродом вулканизатов, полученных из полимера, который не имеет функциональной группы.

Примеры анионных инициаторов включают литийорганические соединения. В одном или нескольких вариантах осуществления литийорганические соединения могут включать гетероатомы. В данных или других вариантах осуществления литийорганические соединения могут иметь одну или несколько гетероциклических групп.

5 Типы литийорганических соединений включают алкиллитий, производные ариллития и производные циклоалкиллития. Конкретные примеры литийорганических соединений включают этиллитий, н-пропиллитий, изопропиллитий, н-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, н-амиллитий, изоамиллитий и фениллитий. Другие примеры включают производные алкилмагнийгалогенида, такие как бутилмагнийбромид и
10 фенилмагнийбромид. Другие еще анионные инициаторы включают натрийорганические соединения, такие как фенилнатрий и 2,4,6-триметилфенилнатрий. Также предусматриваются и те анионные инициаторы, которые приводят к получению полимеров, имеющих две живые группы, у которых обе концевые группы полимерной цепи являются живыми. Примеры таких инициаторов включают дилитиевые инициаторы,
15 такие как те, которые получают в результате проведения реакции между 1,3-диизопропенилбензолом и втор-бутиллитием. Данные и родственные бифункциональные инициаторы описываются в патенте США №3652516, который посредством ссылки включается в настоящий документ. Также могут быть использованы и радикальные анионные инициаторы, в том числе те, которые описываются в патенте США №5552483,
20 который посредством ссылки включается в настоящий документ.

В конкретных вариантах осуществления литийорганические соединения включают циклическое аминсодержащее соединение, такое как литиогексаметиленмин. Данные и родственные подходящие инициаторы описываются в патентах США №№5332810
25 5329005, 5578542, 5393721, 5698646, 5491230, 5521309, 5496940, 5574109 и 5786441, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. В других вариантах осуществления литийорганические соединения включают алкилтиоацетали, такие как 2-литио-2-метил-1,3-дитиан. Данные и родственные подходящие инициаторы описываются в публикациях США №№2006/0030657, 2006/0264590 и 2006/0264589, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. В других еще
30 вариантах осуществления литийорганические соединения включают алкоксисилилсодержащие инициаторы, такие как литиированный трет-бутилдиметилпропоксисилан. Данные и родственные подходящие инициаторы описываются в публикации США №2006/0241241, которая посредством ссылки включается в настоящий документ.

35 В одном или нескольких вариантах осуществления использующимся анионным инициатором является производное триалкилоловолития, такое как три-н-бутилоловолитий. Данные и родственные подходящие инициаторы описываются в патентах США №№3426006 и 5268439, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ.

40 В случае получения в результате анионной полимеризации эластомерных сополимеров, содержащих сопряженные диеновые мономеры и винилзамещенные ароматические мономеры, сопряженные диеновые мономеры и винилзамещенные ароматические мономеры могут быть использованы при массовом соотношении в диапазоне от 95:5 до 50:50 или в других вариантах осуществления от 90:10 до 65:35,
45 Для промотирования рандомизации сомономеров при сополимеризации и контроля микроструктуры полимера (такой как 1,2-соединительное звено для сопряженного диенового мономера) совместно с анионным инициатором может быть использован рандомизатор, который обычно представляет собой полярный координатор.

Соединения, подходящие для использования в качестве рандомизаторов, включают те, которые содержат гетероатом кислорода или азота и несвязанную пару электронов. Примеры типов рандомизаторов включают линейные и циклические олигомерные оксоланилалканы; диалкиловые эфиры моно- и олигоалкиленгликолей (также известные под наименованием глимовых эфиров); «краун»-эфиры; третичные амины; линейные олигомеры ТГФ; алкоксиды щелочных металлов; и сульфонаты щелочных металлов. Линейные и циклические олигомерные оксоланилалканы описываются в патенте США №4429091, который посредством ссылки включается в настоящий документ. Конкретные примеры рандомизаторов включают 2,2-бис(2'-тетрагидрофурил)пропан, 1,2-диметоксиэтан, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-дипиперидилэтан, дипиперидилметан, гексаметилфосфорамид, N,N'-диметилпиперазин, диазабициклооктан, диметилловый эфир, диэтиловый эфир, три-н-бутиламин, трет-амилат калия, 4-додецилсульфонат калия и их смеси.

Количество используемого рандомизатора может зависеть от различных факторов, таких как желательная микроструктура полимера, количественное соотношение между мономером и сомономером, температура полимеризации, а также природа конкретного использующегося рандомизатора. В одном или нескольких вариантах осуществления количество использующегося рандомизатора может находиться в диапазоне от 0,05 до 100 молей на один моль анионного инициатора.

Анионный инициатор и рандомизатор в полимеризационную систему могут быть введены различными способами. В одном или нескольких вариантах осуществления анионный инициатор и рандомизатор могут быть раздельно либо постадийно, либо одновременно добавлены к полимеризуемому мономеру. В других вариантах осуществления анионный инициатор и рандомизатор могут быть предварительно перемешаны вне полимеризационной системы либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества мономера, а получающаяся в результате смесь при желании может быть подвергнута старению, а после этого добавлена к мономеру, который предполагается заподимеризовать.

Вне зависимости от того, будет ли реакционно-способный полимер получен при использовании координационного катализатора или анионного инициатора, в одном или нескольких вариантах осуществления в качестве носителя может быть использован растворитель либо для растворения, либо для суспендирования катализатора или инициатора в целях облегчения доставки катализатора или инициатора в полимеризационную систему. В других вариантах осуществления в качестве носителя может быть использован мономер. В других еще вариантах осуществления катализатор или инициатор могут быть использованы в своем беспримесном состоянии без какого-либо растворителя.

В одном или нескольких вариантах осуществления подходящие растворители включают те органические соединения, которые не будут подвергаться полимеризации или введению в растущие полимерные цепи во время полимеризации мономера в присутствии катализатора или инициатора. В одном или нескольких вариантах осуществления данные органические вещества являются жидкими при температуре и давлении окружающей среды. В одном или нескольких вариантах осуществления данные органические растворители являются инертными по отношению к катализатору или инициатору. Примеры органических растворителей включают углеводороды, имеющие низкую или относительно низкую температуру кипения, такие как ароматические углеводороды, алифатические углеводороды и циклоалифатические углеводороды. Неограничивающие примеры ароматических углеводородов включают бензол, толуол,

ксилолы, этилбензол, диэтилбензол и мезитилен. Неограничивающие примеры алифатических углеводородов включают н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан, изопентан, изогексаны, изопентаны, изооктаны, 2,2-диметилбутан, петролейный эфир, керосин и уайт-спириты. А неограничивающие примеры циклоалифатических углеводородов включают циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и метилциклогексан. Также могут быть использованы и смеси вышеупомянутых углеводородов. Как известно на современном уровне техники, по экологическим причинам желательным может оказаться использование алифатических и циклоалифатических углеводородов. По завершении полимеризации низкокипящие углеводородные растворители от полимера обычно отделяют.

Другие примеры органических растворителей включают высококипящие углеводороды, имеющие высокие молекулярные массы, такие как парафиновое масло, ароматическое масло или другие углеводородные масла, которые обычно используются для наполнения полимеров маслом. Вследствие нелетучести данных углеводородов они обычно не требуют отделения и остаются введенными в полимер.

Получение реакционно-способного полимера, соответствующего данному изобретению, может быть осуществлено в результате проведения полимеризации сопряженного диенового мономера, необязательно совместно с мономером, сополимеризуемым с сопряженным диеновым мономером, в присутствии каталитически эффективного количества катализатора или инициатора. Введение катализатора или инициатора, сопряженного диенового мономера, необязательно сомономера и какого-либо растворителя в случае использования такового формирует полимеризационную смесь, в которой образуется реакционно-способный полимер. Количество используемых катализатора или инициатора может зависеть от взаимодействия различных факторов, таких как тип использующихся катализатора или инициатора, степень чистоты ингредиентов, температура полимеризации, желательные скорость полимеризации и степень превращения, желательная молекулярная масса и множество других факторов. В соответствии с этим, конкретное количество катализатора или инициатора не может быть приведено определенным образом за исключением заявления о том, что могут быть использованы каталитически эффективные количества катализатора или инициатора.

В одном или нескольких вариантах осуществления, в которых используют координационный катализатор (например, катализатор на основе лантаноида), количество используемого координирующего соединения металла (например, соединения лантаноида) может варьироваться в диапазоне от приблизительно 0,001 до приблизительно 2 ммоль, в других вариантах осуществления от приблизительно 0,005 до приблизительно 1 ммоль, а в других еще вариантах осуществления от приблизительно 0,01 до приблизительно 0,2 ммоль, на 100 граммов мономера.

В других вариантах осуществления, в которых используют анионный инициатор (например, производное алкиллития), загрузка инициатора может варьироваться в диапазоне от приблизительно 0,05 до приблизительно 100 ммоль, в других вариантах осуществления от приблизительно 0,1 до приблизительно 50 ммоль, а в других еще вариантах осуществления от приблизительно 0,2 до приблизительно 5 ммоль, на 100 граммов мономера.

В одном или нескольких вариантах осуществления полимеризация может быть проведена в полимеризационной системе, которая включает существенное количество растворителя. В одном варианте осуществления может быть использована система растворной полимеризации, в которой как полимеризуемый мономер, так и полученный

полимер являются растворимыми в растворителе. В еще одном варианте осуществления может быть использована система осадительной полимеризации в результате подбора растворителя, в котором полученный полимер является нерастворимым. В обоих случаях в полимеризационную систему обычно добавляют определенное количество растворителя в дополнение к тому количеству растворителя, которое может быть использовано при получении катализатора или инициатора. Дополнительный растворитель может быть тем же самым, что и растворитель, использующийся при получении катализатора или инициатора, или отличным от него. Примеры растворителей были предложены выше. В одном или нескольких вариантах осуществления уровень содержания растворителя в полимеризационной смеси может составлять более чем 20% (масс.), в других вариантах осуществления более чем 50% (масс.), а в других еще вариантах осуществления более чем 80% (масс.), в расчете на совокупную массу полимеризационной смеси.

В других вариантах осуществления использующаяся полимеризационная система в общем случае может рассматриваться в качестве системы полимеризации в массе, которая по существу не включает растворителя или включает минимальное количество растворителя. Специалисты в соответствующей области техники должны понимать преимущества способов полимеризации в массе (то есть, способов, в которых мономер выступает в роли растворителя), и поэтому полимеризационная система включает меньшее количество растворителя в сопоставлении с тем, которое будет оказывать неблагоприятное влияние на преимущества, получения которых добиваются при проведении полимеризации в массе. В одном или нескольких вариантах осуществления уровень содержания растворителя в полимеризационной смеси может быть меньшим, чем приблизительно 20% (масс.), в других вариантах осуществления меньшим, чем приблизительно 10% (масс.), а в других еще вариантах осуществления меньшим, чем приблизительно 5% (масс.), в расчете на совокупную массу полимеризационной смеси. В еще одном варианте осуществления полимеризационная смесь не содержит каких-либо растворителей, отличных от тех, которые неотъемлемо связаны с используемыми материалами исходного сырья. В другом еще одном варианте осуществления полимеризационная смесь по существу лишена растворителя, что соответствует отсутствию того количества растворителя, которое в противном случае оказывало бы ощутимое влияние на процесс полимеризации. Полимеризационные системы, которые по существу лишены растворителя, могут рассматриваться как по существу не включающие растворителя. В конкретных вариантах осуществления полимеризационная смесь лишена растворителя.

Полимеризация может быть проведена в любых обычных полимеризационных емкостях, известных в современном уровне техники. В одном или нескольких вариантах осуществления в обычном корпусном реакторе с перемешиванием может быть проведена растворная полимеризация. В других вариантах осуществления в обычном корпусном реакторе с перемешиванием может быть проведена полимеризация в массе, в особенности в случае степени превращения мономера, меньшей, чем приблизительно 60%. В других еще вариантах осуществления, в особенности в случае степени превращения мономера в способе полимеризации в массе, большей, чем приблизительно 60%, что обычно в результате приводит к получению высоковязкого клея, полимеризация в массе может быть проведена в удлиненном реакторе, в котором вязкий полимеризуемый клей приводится в движение при использовании поршня или по существу при использовании поршня. Например, подходящими для использования в данных целях являются экструдеры, в которых клей проталкивают вперед при

использовании самоочищающегося одночервячного или двухчервячного перемешивающего устройства. Примеры подходящих способов полимеризации в массе описываются в публикации США №2005/0197474 A1, которая посредством ссылки включается в настоящий документ.

5 В одном или нескольких вариантах осуществления все ингредиенты, используемые для полимеризации, могут быть объединены в одной емкости (например, обычном корпусном реакторе с перемешиванием), и все стадии способа полимеризации могут быть проведены в данной емкости. В других вариантах осуществления два и более ингредиента могут быть предварительно объединены в одной емкости, а после этого
10 переведены в другую емкость, в которой может быть проведена полимеризация мономера (или, по меньшей мере, его основной части).

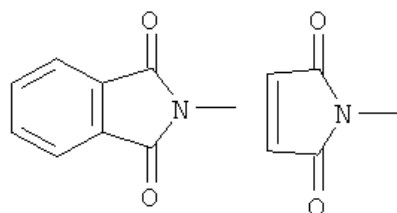
Полимеризация может быть проведена периодическим способом, непрерывным способом или полунепрерывным способом. В полунепрерывном способе мономер по мере надобности периодически загружают для замещения того мономера, который
15 уже был заподимеризован. В одном или нескольких вариантах осуществления можно контролировать условия, в которых протекает полимеризация, выдерживая температуру полимеризационной смеси в диапазоне от приблизительно - 10°C до приблизительно 200°C, в других вариантах осуществления от приблизительно 0°C до приблизительно 150°C, а в других вариантах осуществления от приблизительно 20°C до приблизительно
20 100°C. В одном или нескольких вариантах осуществления теплота полимеризации может быть отведена в результате внешнего охлаждения при использовании терморегулируемой рубашки реактора, внутреннего охлаждения благодаря испарению и конденсации мономера при использовании дефлегматора, соединенного с реактором, или комбинирования двух способов. Кроме того, условия проведения полимеризации
25 можно контролировать, проводя полимеризацию под давлением в диапазоне от приблизительно 0,1 атмосферы до приблизительно 50 атмосфер, в других вариантах осуществления от приблизительно 0,5 атмосферы до приблизительно 20 атмосфер, а в других вариантах осуществления от приблизительно 1 атмосферы до приблизительно 10 атмосфер. В одном или нескольких вариантах осуществления давления, при которых
30 полимеризация может быть проведена, включают те, которые обеспечивают нахождение основной части мономера в жидкой фазе. В данных или других вариантах осуществления полимеризационную смесь можно выдерживать в анаэробных условиях.

Вне зависимости от того, будет ли полимеризация катализирована или инициирована при использовании системы координационного катализатора (например, системы на
35 основе лантаноида) или анионного инициатора (например, алкиллитиевого инициатора), до гашения активных центров полимеризационной смеси некоторое или все количество получающихся в результате полимерных цепей может иметь реакционно-способные концевые группы, которые являются либо псевдо-живыми, либо живыми. Как отмечалось выше, реакционно-способный полимер может рассматриваться в качестве
40 псевдо-живого полимера в случае использования координационного катализатора или в качестве живого полимера в случае использования анионного инициатора. В одном или нескольких вариантах осуществления полимеризационная смесь, включающая реакционно-способный полимер, может быть названа активной полимеризационной смесью. Процентное содержание полимерных цепей, имеющих реакционно-способные
45 концевые группы, зависит от различных факторов, таких как тип катализатора или инициатора, тип мономера, степень чистоты ингредиентов, температура полимеризации, степень превращения мономера и множество других факторов. В одном или нескольких вариантах осуществления реакционно-способную концевую группу имеют, по меньшей

мере, приблизительно 20% полимерных цепей, в других вариантах осуществления реакционно-способную концевую группу имеют, по меньшей мере, приблизительно 50% полимерных цепей, а в других еще вариантах осуществления реакционно-способную концевую группу имеют, по меньшей мере, приблизительно 80% полимерных цепей. В любом случае реакционно-способный полимер может быть введен в реакцию с имидными соединениями, содержащими защищенную аминогруппу, для получения функционализированного полимера данного изобретения.

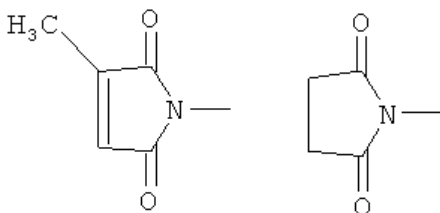
В одном или нескольких вариантах осуществления имидные соединения, содержащие защищенную аминогруппу, которые в настоящем документе могут быть названы просто имидными соединениями, включают те соединения, которые содержат защищенную аминогруппу, непосредственно или опосредованно связанную с имидогруппой. Защищенные аминогруппы включают те аминогруппы, которые получают или производят в результате замещения двух кислотных атомов водорода исходной аминогруппы (то есть, $-NH_2$) заместителями, такими как гидрокарбильная или силильная группы.

Примеры имидогрупп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: фталиимидо-, малеимидо-, цитраконимидо-, сукцинимидо-, 1,8-нафталиимидо-, 2,3-нафталиимидо-, 1,2-циклопентандикарбоксимидо- и 1,2-циклогександикарбоксимидогруппы. Данные группы могут быть описаны следующими далее формулами:



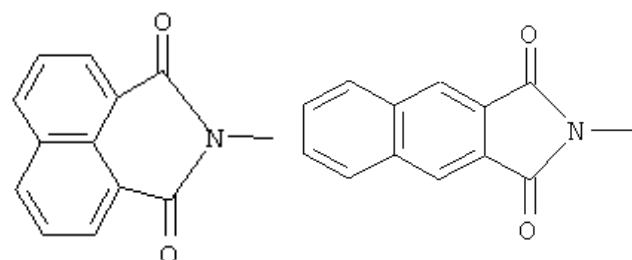
фталиимидо

малеимидо



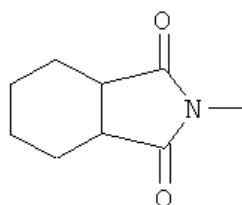
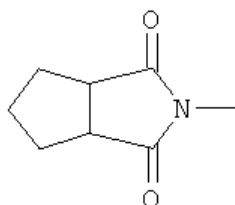
цитраконимидо

сукцинимидо



1, 8-нафталиимидо

2, 3-нафталиимидо



1,2-циклопентиндикарбосимида 1,2-циклогександикарбосимида

Примеры типов защищенных аминогрупп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: бис(тригидрокарбилсилил)амино-, бис (дигидрокарбилгидросилил)амино-, 1-азадисила-1-циклогидрокарбильную, (тригидрокарбилсилил)(гидрокарбил)амино-, (дигидрокарбилгидросилил)(гидрокарбил) амино-, 1-аза-2-сила-1-циклогидрокарбильную, дигидрокарбиламино- и 1-аза-1-циклогидрокарбильную группы.

Конкретные примеры бис(тригидрокарбилсилил)аминогрупп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: бис(триметилсилил)амино-, бис (триэтилсилил)амино-, бис(триизопропилсилил)амино-, бис(три-н-пропилсилил)амино-, бис(триизобутилсилил)амино-, бис(три-трет-бутилсилил)амино- и бис(трифенилсилил) аминогруппы.

Конкретные примеры бис(дигидрокарбилгидросилил)аминогрупп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: бис(диметилгидросилил)амино-, бис(диэтилгидросилил)амино-, бис(диизопропилгидросилил)амино-, бис(ди-н-пропилгидросилил)амино-, бис(диизобутилгидросилил)амино-, бис(ди-трет-бутилгидросилил)амино- и бис(дифенилгидросилил)аминогруппы.

Конкретные примеры 1-азадисила-1-циклогидрокарбильных групп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: 2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентильную, 2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентильную, 2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентильную, 2,2,6,6-тетраметил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексильную, 2,2,6,6-тетраэтил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексильную и 2,2,6,6-тетрафенил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексильную группы.

Конкретные примеры (тригидрокарбилсилил)(гидрокарбил)аминогрупп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: (триметилсилил)(метил)амино-, (триэтилсилил)(метил)амино-, (трифенилсилил)(метил)амино-, (триметилсилил)(этил) амино-, (триэтилсилил)(фенил)амино- и (триизопропилсилил)(метил)аминогруппы.

Конкретные примеры (дигидрокарбилгидросилил)(гидрокарбил)аминогрупп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: (диметилгидросилил) (метил)амино-, (диэтилгидросилил)(метил)амино-, (диизопропилгидросилил)(метил) амино-, (ди-н-пропилгидросилил)(этил)амино-, (диизобутилгидросилил)(фенил)амино-, (ди-трет-бутилгидросилил)(фенил)амино- и (дифенилгидросилил)(фенил)аминогруппы.

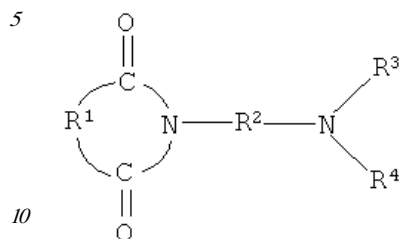
Конкретные примеры 1-аза-2-сила-1-циклогидрокарбильных групп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: 2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклопентильную, 2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклопентильную, 2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклопентильную, 2,2-диизопропил-1-аза-2-сила-1-циклогексильную, 2,2-дибутил-1-аза-2-сила-1-циклогексильную и 2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклогексильную группы.

Конкретные примеры дигидрокарбиламиногрупп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: диметиламино-, диэтиламино-, дифениламино-, диизопропиламино-, ди-н-бутиламино- и дициклогексиламиногруппы.

Конкретные примеры 1-аза-1-циклогидрокарбильных групп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: пирролидинильную,

пиперидинильную, гомопиперидинильную, 4-метилпиперазинильную и 4-метилгомопиперазинильную группы.

В одном или нескольких вариантах осуществления имидные соединения, содержащие защищенную аминогруппу, могут быть описаны формулой I:

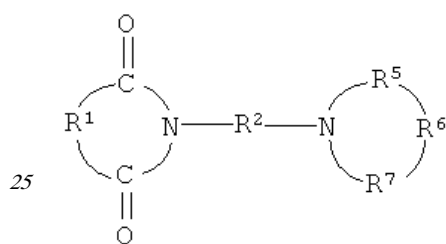


где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^3 и R^4 независимо представляет собой одновалентную

15 органическую группу или гидролизуемую группу, или R^3 и R^4 соединяются с образованием двухвалентной органической группы. В одном или нескольких вариантах осуществления двухвалентная органическая группа, полученная в результате соединения

R^3 и R^4 , может включать одну или несколько гидролизуемых групп. В одном или нескольких вариантах осуществления имидное соединение может быть описано

20 формулой II:



где каждый из R^1 , R^2 и R^6 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^5 и R^7 независимо представляет собой связь или

30 гидролизуемую группу. В одном или нескольких вариантах осуществления одновалентные органические группы могут включать гидрокарбильные группы или замещенные гидрокарбильные группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкильная, циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, арильная, аллильная, аралкильная, алкарильная или алкинильная группы. Замещенные гидрокарбильные группы включают

35 гидрокарбильные группы, в которых один или несколько атомов водорода замещены заместителем, таким как алкильная группа. В одном или нескольких вариантах осуществления данные группы могут содержать от одного атома углерода или

40 минимального количества атомов углерода, подходящего для получения группы, до 20 атомов углерода. Данные группы также могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, бора, кислорода, кремния, серы, олова и фосфора.

В одном или нескольких вариантах осуществления гидролизуемые группы включают те группы или заместители, которые являются относительно стабильными и поэтому

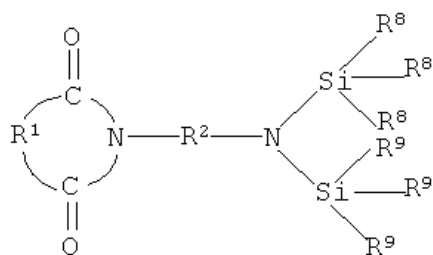
45 остаются химически связанными с атомом азота в неводных средах или средах, которые лишены или по существу лишены воды. Однако, сразу после оказания воздействия водой, влагой или материалами, содержащими воду или влагу, гидролизуемые группы или заместители гидролизуются и, тем самым, отщепляются от атома азота. В результате

гидролизуемые группы замещаются атомом водорода.

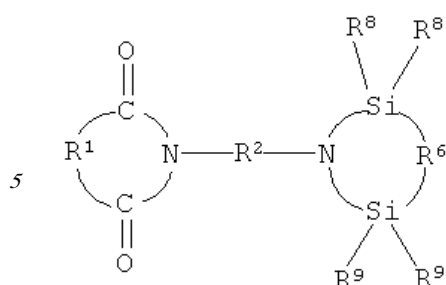
Примеры гидролизуемых групп включают тригидрокарбисилильную и дигидрокарбилгидросилильную группы. Конкретные примеры тригидрокарбисилильных групп включают триметилсилильную, триэтилсилильную, три-н-пропилсилильную, триизопропилсилильную, три-н-бутилсилильную, триизобутилсилильную, три-трет-бутилсилильную, трифенилсилильную и трет-бутилдиметилсилильную группы. Конкретные примеры дигидрокарбилгидросилильных групп включают диметилгидросилильную, диэтилгидросилильную, ди-н-пропилгидросилильную, диизопропилгидросилильную, ди-н-бутилгидросилильную, диизобутилгидросилильную, ди-трет-бутилгидросилильную и дифенилгидросилильную группы. Для удаления силильной группы с защищенной аминогруппы также может быть использован и катализатор. Подходящие катализаторы включают фторид тетрабутиламмония, сильные кислоты, такие как хлористо-водородная кислота, и кислоты Льюиса, такие как тетрахлорид титана.

В одном или нескольких вариантах осуществления двухвалентные органические группы могут включать гидрокарбиленовые группы или замещенные гидрокарбиленовые группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкиленовая, циклоалкиленовая, алкениленовая, циклоалкениленовая, алкиниленовая, циклоалкиниленовая или ариленовая группы. Замещенные гидрокарбиленовые группы включают гидрокарбиленовые группы, в которых один или несколько атомов водорода замещены заместителем, таким как алкильная группа. В одном или нескольких вариантах осуществления данные группы могут содержать от двух или минимального количества атомов углерода, подходящего для получения группы, до 20 атомов углерода. Данные группы также могут содержать один или несколько гетероатомов, таких как нижеследующие, но не ограничивающихся только этими: атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы, олова и фосфора.

В конкретных вариантах осуществления каждый из R^3 и R^4 формулы I независимо представляет собой силильную группу, а имидное соединение может быть описано формулой III:



где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^8 и R^9 независимо представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу, или, по меньшей мере, один R^8 и, по меньшей мере, один R^9 соединяются с образованием двухвалентной органической группы. В случае соединения R^8 и R^9 с образованием двухвалентной органической группы имидное соединение может быть описано формулой IV:



где каждый из R^1 , R^2 и R^6 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^8 и R^9 независимо представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу.

Примеры типов имидных соединений, содержащих защищенную аминогруппу, включают N-[бис(тригидрокарбилсилил)аминогидрокарбил]имид, N-[бис(дигидрокарбилгидросилил)аминогидрокарбил]имид, N-[(1-азадисила-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имид, N-[(тригидрокарбилсилил)(гидрокарбил)аминогидрокарбил]имид, N-[(дигидрокарбилгидросилил)(гидрокарбил)аминогидрокарбил]имид, N-[(1-аза-2-сила-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имид, N-(дигидрокарбиламиногидрокарбил)имид и N-[(1-аза-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имид.

Конкретные примеры производных N-[бис(тригидрокарбилсилил)аминогидрокарбил]имида включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]фталимид, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]фталимид, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил] фталимид, N-[2-бис(триметилсилил)амино-1-пропил] фталимид, N-[2-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]фталимид, N-[2-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил] фталимид, N-[4-бис(триметилсилил)амино-1-бутил] фталимид, N-[4-бис(триэтилсилил)амино-1-бутил] фталимид, N-[4-бис(трифенилсилил)амино-1-бутил] фталимид, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]малеимид, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил] малеимид, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил] малеимид, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]цитраконимид, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил] цитраконимид, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил] цитраконимид, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]сукцинимид, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]сукцинимид, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]сукцинимид, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимид, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимид и N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимид.

Конкретные примеры производных N-[бис(дигидрокарбилгидросилил)аминогидрокарбил]имида включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: N-[3-бис(диметилгидросилил)амино-1-пропил] фталимид, N-[3-бис(дифенилгидросилил)амино-1-пропил]малеимид, N-[3-бис(диметилгидросилил)амино-1-пропил]цитраконимид, N-[3-бис(дифенилгидросилил)амино-1-пропил]сукцинимид,

N-[3-бис(диэтилгидросилил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-бис(диэтилгидросилил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-бис(диметилгидросилил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид и N-[3-бис(диэтилгидросилил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимид.

5 Конкретные примеры производных N-[(1-азадисила-1-циклогидрокарбил) гидрокарбил]имида включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимид, N-[2-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимид, N-[2-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимид, N-[2-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимид, N-[4-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-бутил] фталимид, N-[4-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-бутил] фталимид, N-[4-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-бутил] фталимид, N-[3-(2,2,6,6-тетрафенил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексил)-1-пропил] фталимид, N-[3-(2,2,6,6-тетраэтил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексил)-1-пропил] фталимид, N-[3-(2,2,6,6-тетрафенил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексил)-1-пропил] фталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] малеимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] малеимид, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] малеимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] цитракинимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] цитраконимид, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] цитраконимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] сукцинимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] сукцинимид, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] сукцинимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид и N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид.

40 Конкретные примеры производных N-[(тригидрокарбилсилил)(гидрокарбил) аминогидрокарбил]имида включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: N-[3-(триметилсилил)(метил)амино-1-пропил] фталимид, N-[3-(трифенилсилил)(метил)амино-1-пропил] малеимид, N-[3-(триметилсилил)(метил)амино-1-пропил] цитраконимид, N-[3-(трифенилсилил)(метил)амино-1-пропил] сукцинимид, N-[3-(триэтилсилил)(метил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-(триэтилсилил)(метил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-(триметилсилил)(метил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид и N-[3-(триэтилсилил)(метил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимид.

Конкретные примеры производных N-[(дигидрокарбилгидросилил)(гидрокарбил)аминогидрокарбил]имида включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: N-[3-(диметилгидросилил)(метил)амино-1-пропил] фталимид, N-[3-(дифенилгидросилил)(метил)амино-1-пропил] малеимид, N-[3-(диметилгидросилил)(метил)амино-1-пропил] цитраконимид, N-[3-(дифенилгидросилил)(метил)амино-1-пропил] сукцинимид, N-[3-(диэтилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-(диэтилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-(диметилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид и N-[3-(диэтилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимид.

Конкретные примеры производных N-[(1-аза-2-сила-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имида включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимид, N-[3-(2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]малеимид, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]цитраконимид, N-[3-(2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]сукцинимид, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимид, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил] фталимид, N-[3-(2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]малеимид, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]цитраконимид, N-[3-(2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил] сукцинимид, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]-1,8-нафталимид, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]-2,3-нафталимид, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимид и N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимид.

Конкретные примеры производных N-(дигидрокарбиламиногидрокарбил)имида включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: N-(3-диметиламино-1-пропил)фталимид, N-(3-дифениламино-1-пропил)малеимид, N-(3-диметиламино-1-пропил)цитраконимид, N-(3-дифениламино-1-пропил)сукцинимид, N-(3-диэтиламино-1-пропил)-1,8-нафталимид, N-(3-диэтиламино-1-пропил)-2,3-нафталимид, N-(3-диметиламино-1-пропил)-1,2-циклопентандикарбоксимид и N-(3-диэтиламино-1-пропил)-1,2-циклогександикарбоксимид.

Конкретные примеры производных N-[(1-аза-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имида включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: N-(3-пирролидинил-1-пропил)фталимид, N-(3-гомопиперидинил-1-пропил)малеимид, N-(3-пирролидинил-1-пропил)цитраконимид, N-(3-гомопиперидинил-1-пропил)сукцинимид, N-(3-пиперидинил-1-пропил)-1,8-нафталимид, N-(3-пиперидинил-1-пропил)-2,3-нафталимид, N-(3-пирролидинил-1-пропил)-1,2-циклопентандикарбоксимид, N-(3-пиперидинил-1-пропил)-1,2-циклогександикарбоксимид, N-(3-(4-метилпиперазинил)-1-пропил)фталимид и N-(3-(4-метилгомопиперазинил)-1-пропил)фталимид.

В одном или нескольких вариантах осуществления имидные соединения, используемые при реализации настоящего изобретения на практике, могут быть получены в результате проведения реакции между металлической имидной солью, такой как фталимид калия, и органическим галогенидным соединением, содержащим защищенную аминогруппу, при использовании методик, подобных тем, которые применяются в синтезе Габриэля. Для достижения выгодной кинетики реакции данная реакция может быть проведена в полярном апротонном растворителе, таком как N,N-

диметилформамид или N,N-диметилацетамид.

Количество имидного соединения, которое может быть добавлено в полимеризационную смесь, может зависеть от различных факторов, в том числе от типа и количества катализатора или инициатора, использующихся для инициирования полимеризации, и желательной степени функционализации. В одном или нескольких вариантах осуществления, в которых реакционно-способный полимер получают при использовании катализатора на основе лантаноида, количество используемого имидного соединения может быть описано в связи с лантаноидным металлом соединения лантаноида. Например, молярное соотношение между имидным соединением и лантаноидным металлом может находиться в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 200:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 5:1 до приблизительно 150:1, а в других вариантах осуществления от приблизительно 10:1 до приблизительно 100:1.

В других вариантах осуществления, таких как в случае получения реакционно-способного полимера при использовании анионного инициатора, количество используемого имидного соединения может быть описано в связи с количеством катиона металла, ассоциированного с инициатором. Например, в случае использования литийорганического инициатора молярное соотношение между имидным соединением и катионом лития может находиться в диапазоне от приблизительно 0,3:1 до приблизительно 2:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 0,6:1 до приблизительно 1,5:1, а в других вариантах осуществления от 0,8:1 до приблизительно 1,2:1.

В одном или нескольких вариантах осуществления для получения функционализированного полимера, обладающего заданными свойствами, к полимеризационной смеси в дополнение к имидному соединению также может быть добавлен и софункционализирующий агент. Также может быть использована и смесь двух и более софункционализирующих агентов. Софункционализирующий агент к полимеризационной смеси может быть добавлен до введения, совместно с введением или после введения имидного соединения. В одном или нескольких вариантах осуществления софункционализирующий агент к полимеризационной смеси добавляют по истечении, по меньшей мере, 5 минут, в других вариантах осуществления, по меньшей мере, 10 минут, а в других вариантах осуществления, по меньшей мере, 30 минут, после введения имидного соединения.

В одном или нескольких вариантах осуществления софункционализирующие агенты включают соединения или реагенты, которые могут вступать в реакцию с реакционно-способным полимером, полученным при использовании данного изобретения, и, таким образом, приводить к получению полимера, содержащего функциональную группу, который является отличным от растущей цепи, которая не вступала в реакцию с софункционализирующим агентом, функциональная группа может быть реагирующей или взаимодействующей с другими полимерными цепями (растущими и/или нерастущими) или с другими компонентами, такими как армирующие наполнители (например, технический углерод), которые могут быть объединены с полимером. В одном или нескольких вариантах осуществления реакция между софункционализирующим агентом и реакционно-способным полимером протекает по реакции присоединения или замещения.

Подходящие софункционализирующие агенты могут включать соединения, которые просто обеспечивают получение функциональной группы на конце полимерной цепи без соединения двух и более полимерных цепей друг с другом, а также соединения,

которые могут обеспечивать сочетание или соединение двух и более полимерных цепей друг с другом благодаря функциональному соединительному звену с образованием одной макромолекулы. Последний тип софункционализирующих агентов также может быть назван и агентами реакции сочетания.

5 В одном или нескольких вариантах осуществления софункционализирующие агенты включают соединения, которые добавляют или вводят в полимерную цепь гетероатом. В конкретных вариантах осуществления софункционализирующие агенты включают те соединения, которые вводят в полимерную цепь функциональную группу с
10 образованием функционализированного полимера, который уменьшает потери на гистерезис при 50°C для наполненных техническим углеродом вулканизатов, полученных из функционализированного полимера, в сопоставлении с соответствующими характеристиками подобных наполненных техническим углеродом вулканизатов, полученных из нефункционализированного полимера. В одном или нескольких вариантах осуществления данное уменьшение потерь на гистерезис составляет, по
15 меньшей мере, 5%, в других вариантах осуществления, по меньшей мере, 10%, а в других вариантах осуществления, по меньшей мере, 15%.

В одном или нескольких вариантах осуществления подходящие софункционализирующие агенты включают те соединения, которые имеют группы, которые могут вступать в реакцию с реакционно-способными полимерами, полученными
20 в соответствии с данным изобретением. Примеры софункционализирующих агентов включают кетоны, хиноны, альдегиды, амиды, сложные эфиры, изоцианаты, изотиоцианаты, эпоксиды, имины, аминокетоны, аминотиокетоны и ангидриды кислот. Примеры данных соединений описываются в патентах США №№4906706, 4990573 5064910, 5567784, 5844050, 6838526, 6977281 и 6992147; патентных публикациях США
25 №№2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 и 2004/0147694 A1; японских патентных заявках №№05-051406A, 05-059103A, 10-306113A и 11-035633A; которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Другие примеры софункционализирующих агентов включают азиновые соединения, описываемые в документе U.S. Serial No. 11/640,711, гидробензамидные соединения, описываемые в
30 документе U.S. Serial No. 11/710,713, нитросоединения, описываемые в документе U.S. Serial No. 11/710,845, и защищенные оксимные соединения, описываемые в документе U.S. Serial No. 60/875,484, все из которых посредством ссылки включаются в настоящий документ.

В конкретных вариантах осуществления, использующиеся софункционализирующие агенты могут представлять собой галогениды металлов, галогениды металлоидов, алкоксисиланы, карбоксилаты металлов, карбоксилаты гидрокарбилметаллов, комплексы эфир-карбоксилат гидрокарбилметаллов и алкоксиды металлов.

Примеры производных галогенида металла включают тетрахлорид олова, тетрабромид олова, тетраиодид олова, трихлорид н-бутилолова, трихлорид фенилолова,
40 дихлорид ди-н-бутилолова, дихлорид дифенилолова, хлорид три-н-бутилолова, хлорид трифенилолова, тетрахлорид германия, тетрабромид германия, тетраиодид германия, трихлорид н-бутилгермания, дихлорид ди-н-бутилгермания и хлорид три-н-бутилгермания.

Примеры производных галогенида металлоида включают тетрахлорид кремния, тетрабромид кремния, тетраиодид кремния, метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, трихлорид бора, трибромид бора, трииодид бора, трихлорид фосфора, трибромид фосфора и трииодид фосфора.

В одном или нескольких вариантах осуществления алкоксисиланы могут включать,

по меньшей мере, одну группу, выбираемую из группы, состоящей из эпоксигруппы и изоцианатной группы.

Примеры алкоксисилановых соединений, имеющих эпоксигруппу, включают (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан, (3-глицидилоксипропил)триэтоксисилан, (3-глицидилоксипропил)трифеноксисилан, (3-глицидилоксипропил)метилдиметоксисилан, (3-глицидилоксипропил)метилдиэтоксисилан, (3-глицидилоксипропил)метилдифеноксисилан, [2-(3,4-эпоксициклогексил)этил]триметоксисилан и [2-(3,4-эпоксициклогексил)этил]триэтоксисилан.

Примеры алкоксисилановых соединений, имеющих изоцианатную группу, включают (3-изоцианатопропил)триметоксисилан, (3-изоцианатопропил)триэтоксисилан, (3-изоцианатопропил)трифеноксисилан, (3-изоцианатопропил)метилдиметоксисилан, (3-изоцианатопропил)метилдиэтоксисилан, (3-изоцианатопропил)метилдифеноксисилан и (изоцианатометил)метилдиметоксисилан.

Примеры производных карбоксилата металла включают тетраацетат олова, бис(2-этилгексаноат) олова, бис(неодеканоат) олова.

Примеры производных карбоксилата гидрокарбилметалла включают 2-этилгексаноат трифенилолова, 2-этилгексаноат три-н-бутилолова, неодеканоат три-н-бутилолова, 2-этилгексаноат триизобутилолова, бис(2-этилгексаноат) дифенилолова, бис(2-этилгексаноат) ди-н-бутилолова, бис(неодеканоат) ди-н-бутилолова, трис(2-этилгексаноат) фенилолова и трис(2-этилгексаноат) н-бутилолова.

Примеры комплексов эфир-карбоксилат гидрокарбилметалла включают бис(н-октилмалеинат) ди-н-бутилолова, бис(н-октилмалеинат) ди-н-октилолова, бис(н-октилмалеинат) дифенилолова, бис(2-этилгексилмалеинат) ди-н-бутилолова, бис(2-этилгексилмалеинат) ди-н-октилолова и бис(2-этилгексилмалеинат) дифенилолова.

Примеры производных алкоксида металла включают диметоксиолово, диэтоксиолово, тетраэтоксиолово, тетра-н-пропоксиолово, тетраизопропоксиолово, тетра-н-бутоксиолово, тетраизобутоксиолово, тетра-трет-бутоксиолово и тетрафеноксиолово.

Количество софункционализирующего агента, которое может быть добавлено в полимеризационную смесь, может зависеть от различных факторов, в том числе от типа и количества катализатора или инициатора, использующихся для инициирования полимеризации, и желательной степени функционализации. В одном или нескольких вариантах осуществления, в которых реакционно-способный полимер получают при использовании катализатора на основе лантаноида, количество используемого софункционализирующего агента может быть описано в связи с лантаноидным металлом соединения лантаноида. Например, молярное соотношение между софункционализирующим агентом и лантаноидным металлом может находиться в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 200:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 5:1 до приблизительно 150:1, а в других вариантах осуществления от приблизительно 10:1 до приблизительно 100:1.

В других вариантах осуществления, таких как в случае получения реакционно-способного полимера при использовании анионного инициатора, количество используемого софункционализирующего агента может быть описано в связи с количеством катиона металла, ассоциированного с инициатором. Например, в случае использования литийорганического инициатора молярное соотношение между софункционализирующим агентом и катионом лития может находиться в диапазоне от приблизительно 0,3:1 до приблизительно 2:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 0,6:1 до приблизительно 1,5:1, а в других вариантах осуществления от

0,8:1 до приблизительно 1,2:1.

Количество используемого софункционализирующего агента также может быть описано и в связи с имидным соединением. В одном или нескольких вариантах осуществления молярное соотношение между софункционализирующим агентом и имидным соединением может находиться в диапазоне от приблизительно 0,05:1 до приблизительно 1:1, в других вариантах осуществления от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 0,8:1, а в других вариантах осуществления от приблизительно 0,2:1 до приблизительно 0,6:1.

В одном или нескольких вариантах осуществления имидное соединение (и необязательно софункционализирующий агент) может быть введено в реакцию с реакционно-способным полимером после достижения желательной степени превращения мономера, но до гашения активных центров полимеризационной смеси агентом гашения активных центров. В одном или нескольких вариантах осуществления реакция между имидным соединением и реакционно-способным полимером может протекать в течение 30 минут, в других вариантах осуществления в течение 5 минут, а в других вариантах осуществления в течение одной минуты, после достижения пиковой температуры полимеризации. В одном или нескольких вариантах осуществления реакция между имидным соединением и реакционно-способным полимером может протекать сразу после достижения пиковой температуры полимеризации. В других вариантах осуществления реакция между имидным соединением и реакционно-способным полимером может протекать после хранения реакционно-способного полимера. В одном или нескольких вариантах осуществления хранение реакционно-способного полимера проводят при комнатной или более низкой температуре в инертной атмосфере. В одном или нескольких вариантах осуществления реакция между имидным соединением и реакционно-способным полимером может протекать при температуре в диапазоне от приблизительно 10°C до приблизительно 150°C, а в других вариантах осуществления от приблизительно 20°C до приблизительно 100°C. Время, необходимое для завершения реакции между имидным соединением и реакционно-способным полимером, зависит от различных факторов, таких как тип и количество катализатора или инициатора, используемых для получения реакционно-способного полимера, тип и количество имидного соединения, а также температура, при которой проводят реакцию функционализации. В одном или нескольких вариантах осуществления реакция между имидным соединением и реакционно-способным полимером может быть проведена в течение периода времени продолжительностью приблизительно от 10 до 60 минут.

В одном или нескольких вариантах осуществления после проведения или завершения реакции между реакционно-способным полимером и имидным соединением (и необязательно софункционализирующим агентом) в полимеризационную смесь может быть добавлен агент гашения активных центров для того, чтобы дезактивировать какие-либо остаточные цепи реакционно-способного полимера и катализатор или компоненты катализатора. Агент гашения активных центров может включать протонное соединение, которое включает нижеследующее, но не ограничивается только этим: спирт, карбоновая кислота, неорганическая кислота, вода или их смесь. Совместно с добавлением, до или после добавления агента гашения активных центров может быть добавлен антиоксидант, такой как 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол. Количество используемого антиоксиданта может находиться в диапазоне от 0,2% до 1% в расчете на массу полимерного продукта.

В случае гашения активных центров полимеризационной смеси полимерный продукт из полимеризационной смеси может быть извлечен при использовании любых обычных

методик удаления растворителя и высушивания, которые известны в современном уровне техники. Например, полимер может быть извлечен в результате проведения для полимерного клея удаления растворителя под действием водяного пара с последующим высушиванием получающейся в результате полимерной крошки в туннельной сушилке с обогревом, горячим воздухом. В альтернативном варианте полимер может быть извлечен в результате непосредственного высушивания полимерного клея в барабанной сушилке. Уровень содержания летучих веществ в высушенном полимере может быть меньшим, чем 1%, а в других вариантах осуществления меньшим, чем 0,5%, в расчете на массу полимера.

Несмотря на то, что, как представляется, реакционно-способный полимер и имидное соединение (и необязательно софункционализирующий агент) вступают в реакцию с образованием нового функционализированного полимера, точная химическая структура функционализированного полимера, полученного в каждом варианте осуществления, с какой-либо большой степенью определенности неизвестна, в частности, то, как структура соотносится с остатком, введенным в концевую группу полимерной цепи имидным соединением и необязательно софункционализирующим агентом. Действительно, структура функционализированного полимера предположительно может зависеть от различных факторов, таких как условия, используемые для получения реакционно-способного полимера, (например, тип и количество катализатора или инициатора) и условия, используемые для проведения реакции между имидным соединением (и необязательно софункционализирующим агентом) и реакционно-способным полимером, (например, типы и количества имидного соединения и софункционализирующего агента).

В одном или нескольких вариантах осуществления функционализированные полимеры, полученные в соответствии с данным изобретением, могут содержать ненасыщенность. В данных или других вариантах осуществления функционализированные полимеры являются вулканизуемыми. В одном или нескольких вариантах осуществления функционализированные полимеры могут характеризоваться температурой стеклования (T_g); которая является меньшей, чем 0°C , в других вариантах осуществления меньшей, чем -20°C , а в других вариантах осуществления меньшей, чем -30°C . В одном варианте осуществления данные полимеры могут иметь одну температуру стеклования. В конкретных вариантах осуществления полимеры могут быть гидрированными или частично гидрированными.

В одном или нескольких вариантах осуществления функционализированные полимеры данного изобретения могут представлять собой цис-1,4-полидиены, характеризующиеся уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев, который является большим, чем 60%, в других вариантах осуществления большим, чем приблизительно 75%, в других вариантах осуществления большим, чем приблизительно 90%, а в других вариантах осуществления большим, чем приблизительно 95%, где процентные содержания базируются на количестве диеновых мономерных звеньев, использующих цис-1,4-соединительное звено, по отношению к совокупному количеству диеновых мономерных звеньев. Кроме того, данные полимеры могут характеризоваться уровнем содержания 1,2-соединительных звеньев, который является меньшим, чем приблизительно 7%, в других вариантах осуществления меньшим, чем 5%, в других вариантах осуществления меньшим, чем 2%, а в других вариантах осуществления меньшим, чем 1%, где процентные содержания базируются на количестве диеновых мономерных звеньев, использующих 1,2-соединительное звено, по отношению к совокупному количеству диеновых мономерных звеньев. Балансовое количество диеновых мономерных звеньев может

использовать транс-1,4-соединительное звено. Уровни содержания цис-1,4-, 1,2- и транс-1,4-соединительных звеньев могут быть определены по методу инфракрасной спектроскопии. Среднечисленная молекулярная масса (M_n) данных полимеров может находиться в диапазоне от приблизительно 1000 до приблизительно 1000000, в других вариантах осуществления от приблизительно 5000 до приблизительно 200000, в других вариантах осуществления от приблизительно 25000 до приблизительно 150000, а в других вариантах осуществления от приблизительно 50000 до приблизительно 120000, согласно определению при использовании гелепроникающей хроматографии (ГПХ), откалиброванной при использовании полистирольных стандартов и констант Марка-Хувинка для рассматриваемого полимера. Полидисперсность (M_w/M_n) данных полимеров может находиться в диапазоне от приблизительно 1,5 до приблизительно 5,0, а в других вариантах осуществления от приблизительно 2,0 до приблизительно 4,0.

В одном или нескольких вариантах осуществления функционализированные полимеры данного изобретения могут представлять собой полидиены, характеризующиеся средним или низким уровнями содержания цис-1,4-соединительных звеньев. Данные полимеры, которые могут быть получены по методикам анионной полимеризации, могут характеризоваться уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев в диапазоне от приблизительно 10% до 60%, в других вариантах осуществления от приблизительно 15% до 55%, а в других вариантах осуществления от приблизительно 20% до приблизительно 50%. Данные полидиены также могут характеризоваться уровнем содержания 1,2-соединительных звеньев в диапазоне от приблизительно 10% до приблизительно 90%, в других вариантах осуществления от приблизительно 10% до приблизительно 60%, в других вариантах осуществления от приблизительно 15% до приблизительно 50%, а в других вариантах осуществления от приблизительно 20% до приблизительно 45%. В конкретных вариантах осуществления, в которых полидиены получают при использовании функционального анионного инициатора, голова полимерной цепи имеет функциональную группу, которая представляет собой остаток функционального инициатора.

В конкретных вариантах осуществления функционализированные полимеры данного изобретения представляют собой сополимеры 1,3-бутадиена, стирола и необязательно изопрена. Они, могут включать статистические сополимеры и блок-сополимеры.

В одном или нескольких вариантах осуществления функционализированный полимер представляет собой анионно заполимеризованный полимер, выбираемый из группы, состоящей из функционализированного полибутадиена, функционализированного полиизопрена, функционализированного сополи(стирола-бутадиена), функционализированного сополи(стирол-бутадиен-изопрена), функционализированного сополи(изопрен-стирола) и функционализированного сополи(бутадиен-изопрена). Среднечисленная молекулярная масса (M_n) данных полимеров может находиться в диапазоне от приблизительно 1000 до приблизительно 1000000, в других вариантах осуществления от приблизительно 5000 до приблизительно 1000000, в других вариантах осуществления от приблизительно 50000 до приблизительно 500000, а в других вариантах осуществления от приблизительно 100000 до приблизительно 300000, согласно определению при использовании гелепроникающей хроматографии (ГПХ), откалиброванной при использовании полистирольных стандартов и констант Марка-Хувинка для рассматриваемого полимера. Полидисперсность (M_w/M_n) данных полимеров может находиться в диапазоне от приблизительно 1,0 до приблизительно 3,0, а в других вариантах осуществления от приблизительно 1,1 до приблизительно 2,0.

Функционализированные полимеры данного изобретения выгодным образом характеризуются улучшенной устойчивостью к хладотеку и обеспечивают получение вулканизатов, которые демонстрируют пониженный гистерезис.

Функционализированные полимеры являются в особенности хорошо подходящими для использования при изготовлении компонентов покрышки. Данные компоненты покрышки могут быть изготовлены при использовании функционализированных полимеров индивидуально или совместно с другими полимерными каучуками (то есть, полимерами, которые могут быть вулканизованы для получения композиций, обладающих эластомерными свойствами). Другие полимерные каучуки, которые могут быть использованы, включают природные и синтетические эластомеры. Синтетические эластомеры обычно производят в результате проведения полимеризации сопряженных диеновых мономеров. Данные сопряженные диеновые мономеры могут быть сополимеризованы с другими мономерами, такими как винилзамещенные ароматические мономеры. Другие полимерные каучуки могут быть произведены в результате проведения полимеризации этилена совместно с одним или несколькими α -олефинами и необязательно одним или несколькими диеновыми мономерами.

Подходящие полимерные каучуки включают натуральный каучук, синтетический полиизопрен, полибутадиен, сополи(изобутилен-изопрен), неопрен, сополи(этилен-пропилен), сополи(стирол-бутадиен), сополи(стирол-изопрен) и сополи(стирол-изопрен-бутадиен), сополи(изопрен-бутадиен), сополи(этилен-пропилен-диен), полисульфидный каучук, акриловый каучук, уретановый каучук, силиконовый каучук, эпихлоргидриновый каучук и их смеси. Данные эластомеры могут включать мириады макромолекулярных структур, в том числе линейных, разветвленных и звездообразных. Также могут быть добавлены и другие ингредиенты, которые обычно используют при составлении каучуковых смесей.

Каучуковые композиции могут включать наполнители, такие как неорганические и органические наполнители. Органические наполнители включают технический углерод и крахмал. Неорганические наполнители могут включать диоксид кремния, гидроксид алюминия, гидроксид магния, глины (гидратированные силикаты алюминия) и их смеси.

Может быть использовано множество отвердителей каучуков (также называемых вулканизаторами), в том числе отверждающие системы на основе серы или пероксида. Отвердители описываются в публикациях Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol.20, pgs. 365-468 (3rd Ed. 1982), в частности, Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, pgs. 390-402, и A.Y. Coran, Vulcanization, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (2nd Ed. 1989), которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Вулканизаторы могут быть использованы индивидуально или в комбинации.

Другие ингредиенты, которые могут быть использованы, включают ускорители, масла, воска, ингибиторы подвулканизации, технологические добавки, оксид цинка, смолы, повышающие клейкость, армирующие смолы, жирные кислоты, такие как стеариновая кислота, пептизаторы и один или несколько дополнительных каучуков.

Данные каучуковые композиции являются подходящими для использования при изготовлении компонентов покрышки, таких как протекторы, подпротекторы, черные боковины, наружные слои каркаса покрышки, шнур для заполнения закраины и тому подобное. Предпочтительно функциональные полимеры используют в рецептурах протектора и боковины. В одном или нескольких вариантах осуществления данные рецептуры протектора могут включать от приблизительно 10% до приблизительно 100% (масс.), в других вариантах осуществления от приблизительно 35% до приблизительно 90% (масс.), а в других вариантах осуществления от приблизительно

50% до 80% (масс.), функционализированного полимера в расчете на совокупную массу каучука в рецептуре.

В одном или нескольких вариантах осуществления вулканизуемая каучуковая композиция может быть получена в результате формирования первоначальной маточной смеси, которая включает каучуковый компонент и наполнитель (при этом каучуковый компонент необязательно включает функционализированный полимер данного изобретения). Данная первоначальная маточная смесь может быть перемешана при начальной температуре в диапазоне от приблизительно 25°C до приблизительно 125°C с температурой выпуска в диапазоне от приблизительно 135°C до приблизительно 180°C. Для предотвращения преждевременной вулканизации (также известной под наименованием подвулканизации) из данной первоначальной маточной смеси могут быть исключены вулканизаторы. Сразу после переработки первоначальной маточной смеси в первоначальную маточную смесь на стадии конечного перемешивания, которая предпочтительно не инициирует, процесс вулканизации, при низких температурах могут быть введены и примешаны вулканизаторы. Необязательно между стадией перемешивания маточной смеси и стадией конечного перемешивания могут быть использованы стадии дополнительного перемешивания, иногда называемые перевальцеваниями. Во время данных перевальцеваний могут быть добавлены различные ингредиенты, в том числе функционализированный полимер данного изобретения. Методики составления каучуковых смесей и добавки, использующиеся в них, в общем случае известны и описываются в публикации The Compounding and Vulcanization of Rubber, in Rubber Technology (2nd Ed. 1973).

Условия и методики перемешивания, применимые для рецептов покрышек, наполненных диоксидом кремния, также хорошо известны и описываются в патентах США №№5227425, 5719207, 5717022 и европейском патенте №890606, все из которых посредством ссылки включаются в настоящий документ. В одном или нескольких вариантах осуществления, в которых в качестве наполнителя используют диоксид кремния (индивидуально или комбинации с другими наполнителями), к рецептуре каучука во время перемешивания могут быть добавлены аппретирующие и/или экранирующие агенты. Подходящие аппретирующие и экранирующие агенты описываются в патентах США №№3842111, 3873489, 3978103, 3997581, 4002594, 5580919, 5583245, 5663396, 5674932, 5684171, 5684172, 5696197, 6608145, 6667362, 6579949, 6590017, 6525118, 6342552 и 6683135, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. В одном варианте осуществления первоначальную маточную смесь получают в результате включения функционализированного полимера данного изобретения и диоксида кремния по существу при отсутствии аппретирующих и экранирующих агентов.

В случае использования вулканизуемых каучуковых композиций при изготовлении покрышек данные композиции могут быть переработаны в компоненты покрышки в соответствии с обычными методиками изготовления покрышки, включающими стандартные методики профилирования, формования и отверждения каучука. Обычно вулканизацию осуществляют в результате нагревания вулканизуемой композиции в форме; например, она может быть нагрета до температуры в диапазоне от приблизительно 140 до приблизительно 180°C. Отвержденные или сшитые каучуковые композиции могут быть названы вулканизатами, которые в общем случае включают трехмерные полимерные сетки, которые являются термоотвержденными. Другие ингредиенты, такие как технологические добавки и наполнители, могут быть равномерно диспергированы по всему объему вулканизированной сетки. Пневматические покрышки могут быть изготовлены так, как это обсуждается в патентах США №№5866171, 5876527,

5931211 и 5971046, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ.

Для демонстрации осуществления настоящего изобретения на практике были получены и подвергнуты испытаниям следующие далее примеры. Однако примеры не должны рассматриваться в качестве ограничения объема изобретения. Для определения

изобретения будет использоваться формула изобретения.

Примеры

Пример 1. Синтез N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]фталимида (БТМСАПФИ)

В колбе перемешивали приблизительно 4,60 г фталимида калия, 6,37 г N,N-бис(триметилсилил)-3-бром-1-пропиламина и 15 мл N-диметилформамида. Смесь перемешивали в течение 6 часов при одновременном удерживании колбы в масляной бане, выдерживаемой при 80°C. N,N-диметилформамид удаляли в вакууме. Остаток экстрагировали, используя 90 мл. циклогексана, и отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме. Остаток растирали совместно с 80 мл гексана, охлаждали сухим льдом, а после этого отфильтровывали для получения N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил] фталимида (БТМСАПФИ) в виде белого твердого вещества (5,95 г, 76%-ный выход). Данные анализа продукта по методу ^1H ЯМР (C_6D_6 , 25°C, при соотношении сигнала с тетраметилсилановым стандартом): δ 7,41 (мультиплет, 2 Н, ароматические протоны), 6,85 (мультиплет, 2 Н, ароматические протоны), 3,44 (триплет, $J=7,1$ Гц, 2 Н, протоны CH_2), 2,81 (мультиплет, 2 Н, протоны CH_2), 1,75 (мультиплет, 2 Н, протоны CH_2), 0,06 (синглет, 18 Н, протоны $\text{Si}-\text{CH}_3$).

Пример 2. Синтез N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимида (ТМАДСЦПФИ)

В колбе перемешивали приблизительно 3,36 г фталимида калия, 4,89 г 1-(3-бромпропил)-2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисилациклопентана и 12 мл N,N-диметилформамида. Смесь перемешивали в течение 5 часов при одновременном удерживании колбы в масляной бане, выдерживаемой при 75°C. N,N-диметилформамид удаляли в вакууме. Остаток экстрагировали, используя 90 мл толуола, и отфильтровывали. Фильтрат упаривали в вакууме. Остаток растирали совместно с 80 мл гексана, охлаждали сухим льдом, а после этого отфильтровывали для получения N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимида (ТМАДСЦПФИ) в виде белого твердого вещества (4,3 г, 68%-ный выход). Данные анализа продукта по методу ^1H ЯМР (C_6D_6 , 25°C, при соотношении сигнала с тетраметилсилановым стандартом): δ 7,41 (мультиплет, 2 Н, ароматические протоны), 6,81 (мультиплет, 2 Н, ароматические протоны), 3,55 (мультиплет, 2 Н, протоны CH_3), 2,79 (мультиплет, 2 Н, протоны CH_3), 1,77 (мультиплет, 2 Н, протоны CH_2), 0,70 (синглет, 4 Н, протоны CH_2-Si), 0,06 (синглет, 12 Н, протоны $\text{Si}-\text{CH}_3$).

Пример 3. Синтез немодифицированного цис-1,4-полибутадиена

В продуваемый азотом реактор объемом 2 галлона (7,57 дм^3), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 1383 г гексана и 3083 г раствора бутадиена в гексане с концентрацией 20,6% (масс.). Предварительно полученный катализатор получали в результате перемешивания 8,08 мл раствора метилалюмоксана в толуоле с концентрацией 4,32 моль/л, 1,83 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 20,6% (масс.), 0,65 мл раствора версатата неодима в циклогексане с концентрацией 0,537 моль/л, 7,33 мл раствора диизобутилалюминийгидрида в гексане с концентрацией 1,0 моль/л и 1,40 мл раствора диэтилалюминийхлорида в гексане с концентрацией 1,0 моль/л. Катализатор подвергали старению в течение 15 минут и загружали в реактор. После

этого температуру рубашки реактора устанавливали равной 65°C. По истечении сорока пяти минут после добавления катализатора полимеризационную смесь охлаждали до комнатной температуры. Получающийся в результате полимерный клей коагулировали, используя 12 литров изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке. Вязкость по Муни (ML 1+4) для получающегося в результате полимера определили равной 26,5 при 100°C при использовании вискозиметра Monsanto Mooney с большим ротором, одноминутным временем прогрева и четырехминутным временем работы. Согласно определению по методу гелепроникающей хроматографии (ГПХ) полимер характеризовался среднечисленной молекулярной массой (M_n) 111800, среднемассовой молекулярной массой (M_w) 209500 и молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n) 1,87.

Инфракрасный спектроскопический анализ полимера свидетельствовал об уровне содержания цис-1,4-соединительных звеньев 94,4%, уровне содержания транс-1,4-соединительных звеньев 5,1% и уровне содержания 1,2-соединительных звеньев 0,5%.

Устойчивость к хладотекучести полимера измеряли при использовании прибора для испытания на пластичность Scott. Приблизительно 2,6 г полимера в течение 20 минут формовали при 100°C для получения цилиндрического образца, имеющего диаметр 15 мм и высоту 12 мм. После охлаждения до комнатной температуры цилиндрический образец вынимали из формы и помещали в прибор для испытания на пластичность Scott при комнатной температуре. На образце размещали груз в 5 кг. По истечении 8 минут измеряли остаточную толщину образца и его принимали за показатель устойчивости к хладотекучести полимера. В общем случае более высокое значение остаточной толщины свидетельствует о лучшей устойчивости к хладотекучести.

Свойства немодифицированного цис-1,4-полибутадиена суммарно представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физические свойства немодифицированного и модифицированного цис-1,4-полибутадиена					
№ примера	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7 (сравнительный)
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	БТМСАПФИ-модифицированный	ТМАДСЦПФИ-модифицированный	ЭФИ-модифицированный
ML ₁₊₄ при 100°C	26,5	44,2	38,2	42,9	22,4
M_n	111800	130700	75,8	74,2	93700
M_w	209500	260500	188,7	188,0	195300
M_w/M_n	1,87	1,99	2,49	2,53	2,09
Толщина образца в условиях хладотекучести (мм при 8 мин)	1,72	2,28	2,80	2,86	1,52
% цис-1,4-звеньев	94,4	95,0	94,2	94,2	94,1
% транс-1,4-звеньев	5,1	4,5	5,3	5,3	5,4
% 1,2-звеньев	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Пример 4. Синтез немодифицированного цис-1,4-полибутадиена

В продуваемый азотом реактор объемом 2 галлона (7,57 дм³), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 1631 г гексана и 2835 г раствора бутадиена в гексане с концентрацией 22,4% (масс.). Предварительно полученный катализатор получали в результате перемешивания 6,10 мл раствора метилалюмоксана в толуоле с концентрацией 4,32 моль/л, 1,27 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 22,4% (масс.), 0,49 мл раствора версатата неодима в циклогексане с концентрацией 0,537 моль/л, 5,53 мл раствора диизобутилалюминийгидрида в гексане с концентрацией 1,0

моль/л и 1,05 мл раствора диэтилалюминийхлорида в гексане с концентрацией 1,0 моль/л. Катализатор подвергали старению в течение 15 минут и загружали в реактор. После этого температуру рубашки реактора устанавливали равной 65°C. По истечении семидесяти двух минут после добавления катализатора полимеризационную смесь
 5 охлаждали до комнатной температуры. Получающийся в результате полимерный клей коагулировали, используя 12 литров изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке. Свойства получающегося в результате полимера суммарно представлены в таблице 1.

Пример 5. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного N-[3-бис
 10 (триметилсилил)амино-1-пропил]фталимидом (БТМСАПФИ)

В продуваемый азотом реактор объемом 2 галлона (7,57 дм³), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 1526 г гексана и 2940 г раствора бутадиена в гексане с концентрацией 21,6% (масс.). Предварительно полученный катализатор получали в результате перемешивания 9,55 мл раствора метилалюмоксана в толуоле с
 15 концентрацией 4,32 моль/л, 2,06 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 21,6% (масс.), 0,77 мл раствора версатата неодима в циклогексане с концентрацией 0,537 моль/л, 8,67 мл раствора диизобутилалюминийгидрида в гексане с концентрацией 1,0 моль/л и 1,65 мл раствора диэтилалюминийхлорида в гексане с концентрацией 1,0 моль/л. Катализатор подвергали старению в течение 15 минут и загружали в реактор. После
 20 этого температуру рубашки реактора устанавливали равной 65°C. По истечении пятидесяти минут после добавления катализатора полимеризационную смесь охлаждали до комнатной температуры.

Приблизительно 424 г получающегося в результате немодифицированного полимерного клея перепускали из реактора в продуваемую азотом колбу с последующим
 25 добавлением 14,0 мл раствора N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]фталимида (БТМСАПФИ) в толуоле с концентрацией 0,220 моль/л. Колбу в течение 25 минут переворачивали в водяной бане, выдерживаемой при 65°C. Получающуюся в результате смесь коагулировали, используя 3 литра изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке.
 30 Свойства получающегося в результате БТМСАПФИ-модифицированного полимера суммарно представлены в таблице 1.

Пример 6. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимидом(ТМАДСЦПФИ)

Приблизительно 419 г живого полимерного клея, синтезированного в примере 5,
 35 перепускали из реактора в колбу, продуваемую азотом, с последующим добавлением 18,9 мл раствора N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимида (ТМАДСЦПФИ) в толуоле с концентрацией 0,161 моль/л. Колбу в течение 25 минут переворачивали в водяной бане, выдерживаемой при 65°C. Получающуюся в результате смесь коагулировали, используя 3 литра изопропанола, содержащего 0,5
 40 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке. Свойства получающегося в результате ТМАДСЦПФИ-модифицированного полимера суммарно представлены в таблице 1.

Пример 7 (сравнительный пример). Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного N-этилфталимидом (ЭФИ)

Приблизительно 430 г живого полимерного клея, синтезированного в примере 4, перепускали из реактора в колбу, продуваемую азотом, с последующим добавлением
 45 11,1 мл раствора N-этилфталимида (ЭФИ) в толуоле с концентрацией 0,282 моль/л. Колбу в течение 25 минут переворачивали в водяной бане, выдерживаемой при 65°C.

Получающуюся в результате смесь коагулировали, используя 3 литра изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке. Свойства получающегося в результате ЭФИ-модифицированного полимера суммарно представлены в таблице 1.

На фигуре 1 представлен график зависимости к хладотекучести у образцов немодифицированных и модифицированных цис-1,4-полибутадиенов, синтезированных в примерах 3-7, от вязкости по Муни для полимеров. Данные свидетельствуют о том, что при одной и той же вязкости по Муни для полимера образцы БТМСАПФИ- и ТМАДСЦПФИ-модифицированных цис-1,4-полибутадиенов характеризуются намного большими значениями толщины образца в условиях хладотекучести и, соответственно, намного лучшей устойчивости к хладотекучести в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера. С другой стороны, образец ЭФИ-модифицированного цис-1,4-полибутадиена не создает какого-либо улучшения устойчивости к хладотекучести в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера.

Примеры 8-12. Оценка по составлению смесей для БТМСАПФИ-, ТМАДСЦПФИ- и ЭФИ-модифицированного цис-1,4-полибутадиена в сопоставлении с немодифицированным цис-1,4-полибутадиеном

Образцы немодифицированных и модифицированных цис-1,4-полибутадиенов, полученные в примерах 3-7, оценивали в каучуковой композиции, наполненной техническим углеродом. Композиции вулканизатов представлены в таблице 2, где численные значения приведены в виде массовых частей на сто массовых частей каучука (ч./сто ч. каучука).

Композиции вулканизатов каучуков, полученных из цис-1,4-полибутадиена	
Ингредиент	Количество (ч./сто ч. каучука)
цис-1,4-полибутадиен	80
Полиизопрен	20
Технический углерод	50
Масло	10
Воск	2
Антиоксидант	1
Оксид цинка	2,5
Стеариновая кислота	2
Ускорители	1,3
Сера	1,5
Итого	170,3

Вязкость по Муни (ML_{1+4}) для неотвержденной композиции определяли при 130°C при использовании вискозиметра Alpha Technologies Mooney с большим ротором, одноминутным временем прогрева и четырехминутным временем работы. Предел прочности на разрыв при растяжении (T_b) и относительное удлинение при разрыве (E_b) определяли в соответствии с документом ASTM D412. Данные по эффекту Пэйна ($\Delta G'$) и данные по гистерезису ($\tan \delta$) для вулканизатов получали в эксперименте с динамической разверткой по деформации, который проводили при 50°C и 15 Гц при развертке по деформации в диапазоне от 0,1% до 20%. $\Delta G'$ представляет собой разность между G' при деформации 0,1% и G' при деформации 20%. Физические свойства вулканизатов суммарно представлены в таблице 3 и на фигуре 2.

Таблица 3.

Физические свойства вулканизатов каучуков, полученных из цис-1,4-полибутадиена					
№ примера	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11	Пример 12 (сравнительный)
Используемый полимер	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	БТМСАПФИ-модифицированный	ТМАДСЦПФИ-модифицированный	ЭФИ-модифицированный
ML ₁₊₄ композиции при 130°C	50,9	66,7	66,0	64,5	44,2
T _b при 23°C (МПа)	14,9	17,4	17,0	16,3	14,5
E _b при 23°C (%)	423	424	412	395	394
ΔG' (МПа)	2,79	2,34	1,21	1,47	2,56
tan δ при 50°C, 3%-ая деформация	0,137	0,119	0,0951	0,0952	0,156

Как можно видеть по таблице 3 и фигуре 2, образцы БТМСАПФИ- и ТМАДСЦПФИ-модифицированных цис-1,4-полибутадиенов приводят к получению меньшего значения $\tan \delta$ при 50°C в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера, что указывает на уменьшение гистерезиса в случае модифицирования цис-1,4-полибутадиена при использовании БТМСАПФИ и ТМАДСЦПФИ. Образцы БТМСАПФИ- и ТМАДСЦПФИ-модифицированных цис-1,4-полибутадиенов также придают меньшее значение $\Delta G'$ в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера, что свидетельствует об уменьшении эффекта Пэйна вследствие более сильного взаимодействия между модифицированным полимером и техническим углеродом. В противоположность этому, образец ЭФИ-модифицированного цис-1,4-полибутадиена не создает какого-либо значительного уменьшения гистерезиса и эффекта Пэйна в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера.

Пример 13. Синтез немодифицированного сополи(стирол-бутадиена) В продуваемый азотом реактор объемом 5 галлонов (18,9 дм³), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 5031 г гексана, 1320 г раствора стирола в гексане с концентрацией 33,0% (масс.) и 8064 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 21,6% (масс.). В реактор загружали 11,34 мл раствора н-бутиллития в гексане с концентрацией 1,6 моль/л и 3,74 мл раствора 2,2-ди(тетрагидрофурил)пропана в гексане с концентрацией 1,6 моль/л. Партию нагревали в результате подачи в рубашку реактора горячей воды. Сразу после достижения температурой партии 50°C рубашку реактора охлаждали холодной водой. По истечении девяти минут после добавления катализатора приблизительно 410 г получающегося в результате живого полимерного клея перепускали из реактора в продуваемую азотом колбу и в результате добавления 3 мл изопропанола, содержащего 0,3 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, проводили гашение активных центров. Получающуюся в результате смесь коагулировали при использовании 3 литров изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, и затем высушивали в барабанной сушилке. Анализ полимера по методу ¹H ЯМР свидетельствовал об уровнях содержания в полимере стирола 20,6% (масс.) и 1,2-соединительных звеньев (бутадиеновых звеньев) 57,4%. Согласно измерению по методу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) полимер имел температуру стеклования (T_g) - 32°C.

Устойчивость к хладотекучести немодифицированного сополи(стирол-бутадиена) измеряли при использовании прибора для испытания на пластичность Scott. Методика является подобной той, которая описывалась в примере 3, за исключением измерения толщины образца по истечении 30 минут после размещения на образце груза в 5 кг.

Свойства получающегося в результате немодифицированного сополи(стирол-

бутадиена) суммарно представлены в таблице 4.

Таблица 4. Физические свойства немодифицированного и модифицированного сополи(стирол-бутадиена)				
№ примера	Пример 13	Пример 14	Пример 15	Пример 16
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	БТМСАПФИ-модифицированный	ТМАДСЦПФИ-модифицированный
M_{L+4} при 100°C	11,5	49,5	14,6	17,0
M_n	120300	185500	123900	126900
M_w	125200	194800	132700	140200
M_w/M_n	1,04	1,05	1,07	1,10
Толщина образца в условиях хладотекучести (мм при 30 мин)	2,21	3,11	2,52	2,68
% стирола	20,6	20,0	20,6	20,6
% 1,2-звеньев	57,4	55,5	57,4	57,4
$T_g(^{\circ}C)$	-32	-31	-32	-32

Пример 14. Синтез немодифицированного сополи(стирол-бутадиена)

В продуваемый азотом реактор объемом 2 галлона (7,57 дм³), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 1597 г гексана, 399 г раствора стирола в гексане с концентрацией 34,0% (масс.) и 2440 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 22,3% (масс.). В реактор загружали 2,58 мл раствора н-бутиллития в гексане с концентрацией 1,6 моль/л и 0,85 мл раствора 2,2-бис(2'-тетрагидрофурил)пропана в гексане с концентрацией 1,6 моль/л. Партию нагревали в результате подачи в рубашку реактора горячей воды. Сразу после достижения температурой партии 55°C рубашку реактора охлаждали холодной водой. По истечении двух часов после добавления катализатора полимерный клей из реактора удаляли и коагулировали при использовании 3 галлонов (11,4 дм³) изопропанола, содержащего 7 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а затем высушивали в барабанной сушилке. Свойства получающегося в результате немодифицированного БСК суммарно представлены в таблице 4.

Пример 15. Синтез сополи(стирол-бутадиена), модифицированного N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]фталимидом(БТМСАПФИ)

Приблизительно 414 г живого полимерного клея, синтезированного в примере 13, перепускали из реактора в продуваемую азотом колбу с последующим добавлением 2,35 мл раствора N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил] фталимида (БТМСАПФИ) в толуоле с концентрацией 0,220 моль/л. Колбу в течение 15 минут переворачивали в водяной бане, выдерживаемой при 65°C. Получающуюся в результате смесь коагулировали, используя 3 литра изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке. Свойства получающегося в результате БТМСАПФИ-модифицированного полимера суммарно представлены в таблице 4.

Пример 16. Синтез сополи(стирол-бутадиена), модифицированного N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимидом (ТМАДСЦПФИ)

Приблизительно 408 г живого полимерного клея, синтезированного в примере 13, перепускали из реактора в колбу, продуваемую азотом, с последующим добавлением 3,17 мл раствора N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил] фталимида (ТМАДСЦПФИ) в толуоле с концентрацией 0,161 моль/л. Колбу в течение 15 минут переворачивали в водяной бане, выдерживаемой при 65°C. Получающуюся в результате смесь коагулировали, используя 3 литра изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной

сушилке. Свойства получающегося в результате ТМАДСЦПФИ-модифицированного полимера суммарно представлены в таблице 4.

На фигуре 3 представлен график зависимости устойчивости к хладотекучести у образцов немодифицированного и модифицированного сополи(стирол-бутадиена), синтезированных в примерах 13-16, от вязкости по Муни для полимеров. Данные свидетельствуют о том, что при одной и той же вязкости по Муни для полимера образцы БТМСАПФИ- и ТМАДСЦПФИ-модифицированного сополи(стирол-бутадиена) характеризуются намного большими значениями толщины образца в условиях хладотекучести и, соответственно, намного лучшей устойчивостью к хладотекучести в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера.

Примеры 17-20. Оценка по составлению смесей для БТМСАПФИ- и ТМАДСЦПФИ-модифицированного сополи(стирол-бутадиена) в сопоставлении с немодифицированным сополи(стирол-бутадиеном)

Образцы немодифицированного и модифицированного сополи(стирол-бутадиена), полученные в примерах 13-16, оценивали в каучуковой композиции, наполненной техническим углеродом. Композиции вулканизатов представлены в таблице 5 где численные значения приведены в виде массовых частей на сто массовых частей каучука (ч./сто ч. каучука).

Таблица 5.	
Композиции вулканизатов каучуков, полученных из сополи(стирол-бутадиена)	
Ингредиент	Количество (ч./сто ч. каучука)
БСК	100
Технический углерод	50
Масло	10
Воск	2
Антиоксидант	0,95
Оксид цинка	2,5
Стеариновая кислота	2
Ускорители	1,3
Сера	1,5
Итого	170,25

Вязкость по Муни (ML_{1+4}) для неотвержденной композиции определяли при 100°C при использовании вискозиметра Alpha Technologies Mooney с большим ротором, одноминутным временем прогрева и четырехминутным временем работы. Предел прочности на разрыв при растяжении (T_b) и относительное удлинение при разрыве (E_b) определяли в соответствии с документом ASTM D412. Данные по эффекту Пэйна ($\Delta G'$) и данные по гистерезису ($\tan \delta$) для вулканизатов получали в эксперименте с динамической разверткой по деформации, который проводили при 60°C и 10 Гц при развертке по деформации в диапазоне от 0,25% до 15%. $\Delta G'$ представляет собой разность между G' при деформации 0,25% и G' при деформации 14%. Физические свойства вулканизатов суммарно представлены в таблице 6 и на фигуре 4.

Таблица 6.				
Физические свойства вулканизатов каучуков, полученных из сополи(стирола-бутадиена)				
№ примера	Пример 17	Пример 18	Пример 19	Пример 20
Использующийся полимер	Пример 13	Пример 14	Пример 15	Пример 16
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	БТМСАПФИ-модифицированный	ТМАДСЦПФИ-модифицированный
ML композиции при 100°C	36,3	89,1	74,6	75,0

T_b при 23°C (МПа)	15,0	17,6	21,5	20,0
E_b при 23°C (%)	362	529	359	344
$\Delta G'$ (МПа)	4,01	1,78	0,38	0,46
$\tan \delta$ при 60°C, 5%-ая деформация	0,245	0,157	0,103	0,112

Как можно видеть по таблице 6 и фигуре 4, образцы БТМСАПФИ- и ТМАДСЦПФИ-модифицированного сополи(стирол-бутадиена) приводят к получению меньшего значения $\tan \delta$ при 60°C в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера, что указывает на уменьшение гистерезиса в случае модифицирования сополи(стирол-бутадиена) при использовании БТМСАПФИ и ТМАДСЦПФИ. Образцы БТМСАПФИ- и ТМАДСЦПФИ-модифицированного сополи(стирол-бутадиена) также придают меньшее значение $\Delta G'$ в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера, что свидетельствует об уменьшении эффекта Пэйна вследствие взаимодействия между модифицированным полимером и техническим углеродом.

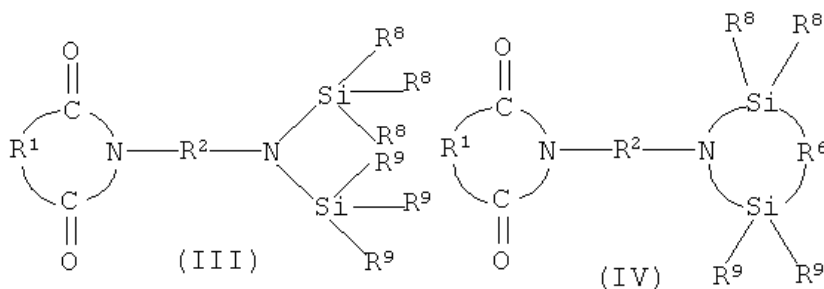
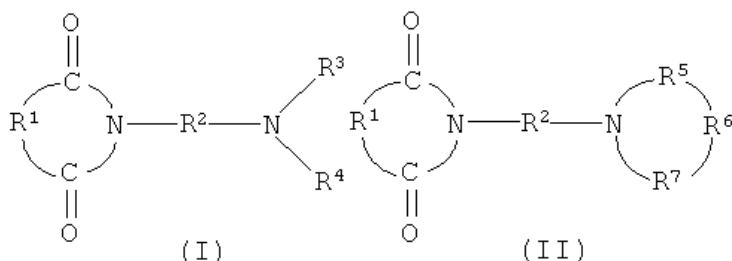
Специалистам в соответствующей области техники станут очевидными различные модификации и вариации, которые не отклоняются от объема и сущности данного изобретения. Данное изобретение не должно быть установленным порядком ограничено иллюстративными вариантами осуществления, представленными в настоящем документе.

Формула изобретения

1. Способ получения функционализированного полимера, который включает стадии:

(i) получения реакционно-способного полимера, где реакционно-способным полимером является реакционно-способный цис-1,4-полидиен; и

(ii) проведения реакции между реакционно-способным полимером и имидным соединением, содержащим защищенную аминогруппу, где имидное соединение описывается формулами (I), (II), (III) или (IV):



где

в формуле (I) каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^3 и R^4 независимо представляет собой одновалентную органическую группу или гидролизуемую группу, или R^3 и R^4 соединяются с образованием двухвалентной органической группы;

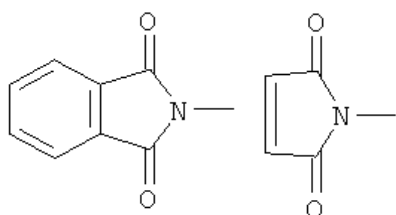
в формуле (II) каждый из R^1 , R^2 и R^6 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^5 и R^7 независимо представляет собой связь или гидролизуемую группу;

в формуле (III) каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^8 и R^9 независимо представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу, или, по меньшей мере, один R^8 и, по меньшей мере, один R^9 соединяются с образованием двухвалентной органической группы;

в формуле (IV) каждый из R^1 , R^2 и R^6 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^8 и R^9 независимо представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу.

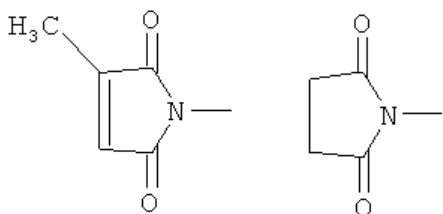
2. Способ по п.1, где имидное соединение включает имидогруппу, выбираемую из группы, состоящей из фталимидо-, малеимидо-, цитраконимидо-, сукцинимидо-, 1,8-нафталимидо-, 2,3-нафталимидо-, 1,2-циклопентандикарбоксимидо- и 1,2-циклогександикарбоксимидогрупп.

3. Способ по п.1, где имидное соединение включает имидогруппу, выбираемую из формул:



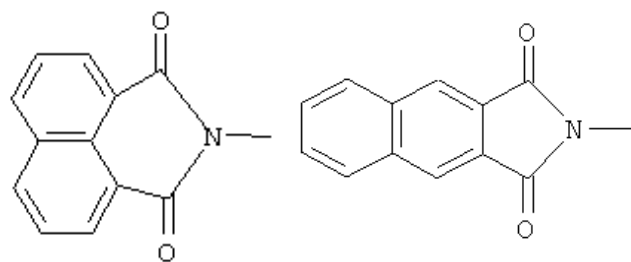
фталимидо

малеимидо



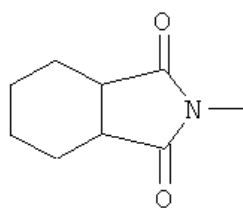
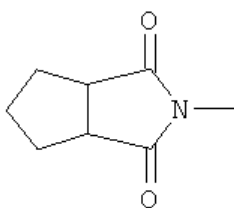
цитраконимидо

сукцинимидо



1, 8-нафталимидо

2, 3-нафталимидо



1, 2-циклопентиндикарбоксимидо

1, 2-циклогександикарбоксимидо

4. Способ по п.1, где имидное соединение включает защищенную аминогруппу, выбираемую из группы, состоящей из бис(тригидрокарбилсилил)амино-, бис(дигидрокарбилгидросилил)амино-, 1-азадисила-1-циклогидрокарбильной, (тригидрокарбилсилил)(гидрокарбил)амино-, (дигидрокарбилгидросилил)(гидрокарбил)амино-, 1-аза-2-сила-1-циклогидрокарбильной, дигидрокарбиламино- и 1-аза-1-циклогидрокарбильной групп.

5. Способ по п.4, где защищенной аминогруппой является бис(тригидрокарбилсилил)аминогруппа, выбираемая из группы, состоящей из бис(триметилсилил)амино-, бис(триэтилсилил)амино-, бис(триизопропилсилил)амино-, бис(три-N-пропилсилил)амино-, бис(триизобутилсилил)амино-, бис(три-трет-бутилсилил)амино- и бис(трифенилсилил)аминогрупп.

6. Способ по п.4, где защищенной аминогруппой является бис(дигидрокарбилгидросилил)аминогруппа, выбираемая из группы, состоящей из бис(диметилгидросилил)амино-, бис(диэтилгидросилил)амино-, бис(диизопропилгидросилил)амино-, бис(ди-N-пропилгидросилил)амино-, бис(диизобутилгидросилил)амино-, бис(ди-трет-бутилгидросилил)амино- и бис(дифенилгидросилил)аминогрупп.

7. Способ по п.4, где защищенной аминогруппой является 1-азадисила-1-циклогидрокарбильная группа, выбираемая из группы, состоящей из 2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентильной, 2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентильной, 2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентильной, 2,2,6,6-тетраметил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексильной, 2,2,6,6-тетраэтил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексильной и 2,2,6,6-тетрафенил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексильной групп.

8. Способ по п.4, где защищенной аминогруппой является (тригидрокарбилсилил)(гидрокарбил)аминогруппа, выбираемая из группы, состоящей из (триметилсилил)(метил)амино-, (триэтилсилил)(метил)амино-, (трифенилсилил)(метил)амино-, (триметилсилил)(этил)амино-, (триэтилсилил)(фенил)амино- и (триизопропилсилил)(метил)аминогрупп.

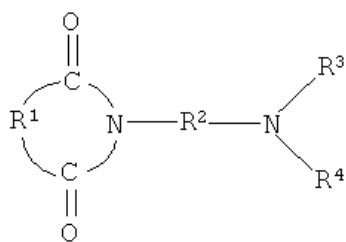
9. Способ по п.4, где защищенной аминогруппой является (дигидрокарбилгидросилил)(гидрокарбил)аминогруппа, выбираемая из группы, состоящей из (диметилгидросилил)(метил)амино-, (диэтилгидросилил)(метил)амино-, (диизопропилгидросилил)(метил)амино-, (ди-N-пропилгидросилил)(этил)амино-, (диизобутилгидросилил)(фенил)амино-, (ди-трет-бутилгидросилил)(фенил)амино- и (дифенилгидросилил)(фенил)аминогрупп.

10. Способ по п.4, где защищенной аминогруппой является 1-аза-2-сила-1-циклогидрокарбильная группа, выбираемая из группы, состоящей из 2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклопентильной, 2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклопентильной, 2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклопентильной, 2,2-диизопропил-1-аза-2-сила-1-циклогексильной, 2,2-дибутил-1-аза-2-сила-1-циклогексильной и 2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклогексильной групп.

11. Способ по п.4, где защищенной аминогруппой является дигидрокарбиламиногруппа, выбираемая из группы, состоящей из диметиламино-, диэтиламино-, дифениламино-, диизопропиламино-, ди-N-бутиламино- и дициклогексиламиногрупп.

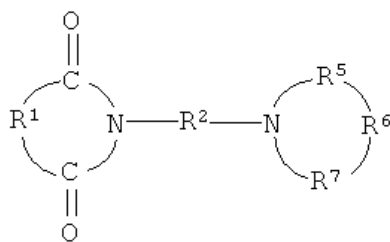
12. Способ по п.4, где защищенной аминогруппой является 1-аза-1-циклогидрокарбильная группа, выбираемая из группы, состоящей из пирролидинильной, пиперидинильной, гомопиперидинильной, 4-метилпиперазинильной и 4-метилгомопиперазинильной групп.

13. Способ по п.1, где имидное соединение описывается формулой I:



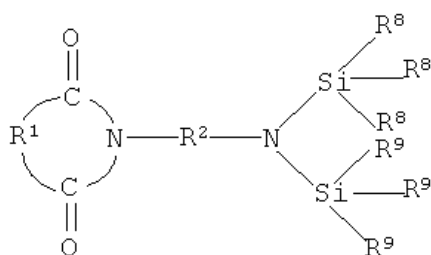
где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^3 и R^4 независимо представляет собой одновалентную органическую группу или гидролизуемую группу, или R^5 и R^7 соединяются с образованием двухвалентной органической группы.

14. Способ по п.13, где имидное соединение описывается формулой II:



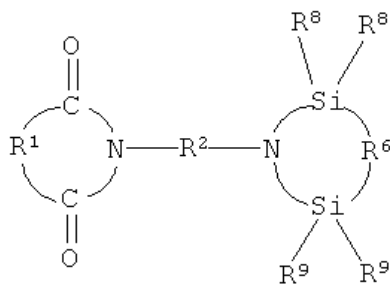
где каждый из R^1 , R^2 и R^6 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^5 и R^7 независимо представляет собой связь или гидролизуемую группу.

15. Способ по п.13, где имидное соединение описывается формулой III:



где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^8 и R^9 независимо представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу, или, по меньшей мере, один R^8 и, по меньшей мере, один R^9 соединяются с образованием двухвалентной органической группы.

16. Способ по п.15, где имидное соединение описывается формулой IV:



где каждый из R^1 , R^2 и R^6 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^8 и R^9 независимо представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу.

17. Способ по п.13, где, по меньшей мере, один из R^3 и R^4 представляет собой гидролизуемую группу.

18. Способ по п.17, где гидролизуемую группу выбирают из группы, состоящей из тригидрокарбилсилильной и дигидрокарбилгидросилильной групп.

19. Способ по п.1, где имидное соединение выбирают из группы, состоящей из N-[бис(тригидрокарбилсилил)аминогидрокарбил]имида, N-[бис(дигидрокарбилгидросилил)аминогидрокарбил]имида, N-[(1-азадисила-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имида, N-[(тригидрокарбилсилил)(гидрокарбил)аминогидрокарбил]имида, N-[(дигидрокарбилгидросилил)(гидрокарбил)аминогидрокарбил]имида, N-[(1-аза-2-сила-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имида, N-(дигидрокарбиламиногидрокарбил)имида и N-[(1-аза-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имида.

20. Способ по п.19, где имидное соединение представляет собой N-[бис(тригидрокарбилсилил)аминогидрокарбил]имид, выбираемый из группы, состоящей из N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]фталимида, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]фталимида, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]фталимида, N-[2-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]фталимида, N-[2-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]фталимида, N-[2-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]фталимида, N-[4-бис(триметилсилил)амино-1-бутил]фталимида, N-[4-бис(триэтилсилил)амино-1-бутил]фталимида, N-[4-бис(трифенилсилил)амино-1-бутил]фталимида, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]малеимида, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]малеимида, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]малеимида, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]цитраконимида, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]цитраконимида, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]цитраконимида, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]сукцинимида, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]сукцинимида, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]сукцинимида, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимида, N-[3-бис(триэтилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимида и N-[3-бис(трифенилсилил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимида.

21. Способ по п.19, где имидное соединение представляет собой N-[бис(дигидрокарбилгидросилил)аминогидрокарбил]имид, выбираемый из группы, состоящей из N-[3-бис(диметилгидросилил)амино-1-пропил]фталимида, N-[3-бис(дифенилгидросилил)амино-1-пропил]малеимида, N-[3-бис(диметилгидросилил)амино-1-пропил]цитраконимида, N-[3-бис(дифенилгидросилил)амино-1-пропил]сукцинимида, N-[3-бис(диэтилгидросилил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-бис(диэтилгидросилил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-бис(диметилгидросилил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида и N-[3-бис(диэтилгидросилил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимида.

22. Способ по п.19, где имидное соединение представляет собой N-[(1-азадисила-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имид, выбираемый из группы, состоящей из N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимида, N-[3-(2,2,5,5-

тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимида, N-[2-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимида, N-[2-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимида, N-[2-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимида, N-[4-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-бутил]фталимида, N-[4-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-бутил]фталимида, N-[4-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-бутил]фталимида, N-[3-(2,2,6,6-тетраметил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексил)-1-пропил]фталимида, N-[3-(2,2,6,6-тетраэтил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексил)-1-пропил]фталимида, N-[3-(2,2,6,6-тетрафенил-1-аза-2,6-дисила-1-циклогексил)-1-пропил]фталимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]малеимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]малеимида, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]малеимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]цитраконимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]цитраконимида, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]цитраконимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]сукцинимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]сукцинимида, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]сукцинимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-[3-(2,2,5,5-тетраэтил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида и N-[3-(2,2,5,5-тетрафенил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида.

23. Способ по п.19, где имидное соединение представляет собой N-[(тригидрокарбилсилил)(гидрокарбил)аминогидрокарбил]имид, выбираемый из группы, состоящей из N-[3-(триметилсилил)(метил)амино-1-пропил]фталимида, N-[3-(трифенилсилил)(метил)амино-1-пропил]малеимида, N-[3-(триметилсилил)(метил)амино-1-пропил]цитраконимида, N-[3-(трифенилсилил)(метил)амино-1-пропил]сукцинимида, N-[3-(триэтилсилил)(метил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-(триэтилсилил)(метил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-(триметилсилил)(метил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида и N-[3-(триэтилсилил)(метил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида.

24. Способ по п.19, где имидное соединение представляет собой N-[(дигидрокарбилгидросилил)(гидрокарбил)аминогидрокарбил]имид, выбираемый из группы, состоящей из N-[3-(диметилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]фталимида, N-[3-(дифенилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]малеимида, N-[3-(диметилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]цитраконимида, N-[3-(дифенилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]сукцинимида, N-[3-(диэтилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-(диэтилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-

(диметилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида и N-[3-(диэтилгидросилил)(метил)амино-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимида.

25. Способ по п.19, где имидное соединение представляет собой N-[(1-аза-2-сила-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имид, выбираемый из группы, состоящей из N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимида, N-[3-(2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]малеимида, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]цитраконимида, N-[3-(2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]сукцинимид, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклопентил)-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимида, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]фталимида, N-[3-(2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]малеимида, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]цитраконимида, N-[3-(2,2-дифенил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]сукцинимид, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]-1,8-нафталимида, N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]-2,3-нафталимида, N-[3-(2,2-диметил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]-1,2-циклопентандикарбоксимида и N-[3-(2,2-диэтил-1-аза-2-сила-1-циклогексил)-1-пропил]-1,2-циклогександикарбоксимида.

26. Способ по п.19, где имидное соединение представляет собой N-(дигидрокарбиламиногидрокарбил)имид, выбираемый из группы, состоящей из N-(3-диметиламино-1-пропил)фталимида, N-(3-дифениламино-1-пропил)малеимида, N-(3-диметиламино-1-пропил)цитраконимида, N-(3-дифениламино-1-пропил)сукцинимид, N-(3-диэтиламино-1-пропил)-1,8-нафталимида, N-(3-диэтиламино-1-пропил)-2,3-нафталимида, N-(3-диметиламино-1-пропил)-1,2-циклопентандикарбоксимида и N-(3-диэтиламино-1-пропил)-1,2-циклогександикарбоксимида.

27. Способ по п.19, где имидное соединение представляет собой N-[(1-аза-1-циклогидрокарбил)гидрокарбил]имид, выбираемый из группы, состоящей из N-(3-пирролидинил-1-пропил)фталимида, N-(3-гомопиперидинил-1-пропил)малеимида, N-(3-пирролидинил-1-пропил)цитраконимида, N-(3-гомопиперидинил-1-пропил)сукцинимид, N-(3-пиперидинил-1-пропил)-1,8-нафталимида, N-(3-пиперидинил-1-пропил)-2,3-нафталимида, N-(3-пирролидинил-1-пропил)-1,2-циклопентандикарбоксимида, N-(3-пиперидинил-1-пропил)-1,2-циклогександикарбоксимида, N-(3-(4-метилпиперазинил)-1-пропил)фталимида и N-(3-(4-метилгомопиперазинил)-1-пропил)фталимида.

28. Способ по п.1, где стадию проведения реакции между реакционно-способным полимером и имидным соединением, содержащим защищенную аминогруппу, осуществляют до гашения активных центров реакционно-способного полимера.

29. Способ по п.1, где стадия получения реакционно-способного полимера включает полимеризацию сопряженного диенового мономера и необязательно мономера, сополимеризуемого с ним.

30. Способ по п.1, где стадия получения реакционно-способного полимера включает использование системы координационного катализатора.

31. Способ по п.30, где система координационного катализатора включает систему катализатора на основе лантаноида.

32. Способ по п.31, где система катализатора на основе лантаноида включает (а) соединение лантаноида, (b) алкилирующий агент и (с) галогенсодержащее соединение.

33. Способ по п.32, где алкилирующий агент включает алюмоксан и

алюминийорганическое соединение формулы AlR_nX_{3-n} ; где каждый из R, который может быть идентичным другим или отличным от них, представляет собой одновалентную органическую группу, которая присоединена к атому алюминия через атом углерода, где каждый из X, который может быть идентичным другим или отличным от них, представляет собой атом водорода, атом галогена, карбоксилатную группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу, и где n представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 3.

34. Способ по п.1, где стадию получения реакционно-способного полимера проводят в полимеризационной смеси, содержащей менее чем 20% (масс.) органического растворителя.

35. Способ по п.32, где молярное соотношение между имидным соединением, содержащим защищенную аминогруппу, и лантаноидным металлом соединения лантаноида находится в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 200:1.

36. Способ по п.1, где стадия получения реакционно-способного полимера включает использование анионного инициатора.

37. Способ по п.36, где анионный инициатор включает литийорганическое соединение.

38. Способ по п.37, где литийорганическое соединение выбирают из группы, состоящей из алкиллития, ариллития, гетероциклического соединения лития и триалкилоловолития.

39. Способ получения функционализированного полимера, который включает стадии:

(i) введения сопряженного диенового мономера, необязательно мономера, сополимеризуемого с ним, и катализатора или инициатора для получения полимеризационной смеси; и

(ii) добавления к полимеризационной смеси имидного соединения, содержащего защищенную аминогруппу.

40. Способ получения полимера, который включает стадии:

(i) получения активной полимеризационной смеси; и

(ii) добавления к активной полимеризационной смеси имидного соединения, содержащего защищенную аминогруппу.

41. Способ по п.40, где стадия получения активной полимеризационной смеси включает введение сопряженного диенового мономера и системы катализатора на основе лантаноида.

42. Способ по п.40, где стадия получения активной полимеризационной смеси включает введение мономера и инициатора анионной полимеризации.

43. Функционализированный полимер, полученный на стадиях:

(i) полимеризации мономера для получения реакционно-способного полимера; и

(ii) реакции между реакционно-способным полимером, и имидным соединением, содержащим защищенную аминогруппу.

44. Функционализированный полимер по п.43, где мономер включает сопряженный диеновый мономер, а полученный из него реакционно-способный полимер представляет собой реакционно-способный цис-1,4-полидиен.

45. Функционализированный полимер по п.44, где сопряженный диеновый мономер представляет собой 1,3-бутадиен, а полученный из него реакционно-способный полимер представляет собой реакционно-способный цис-1,4-полибутадиен.

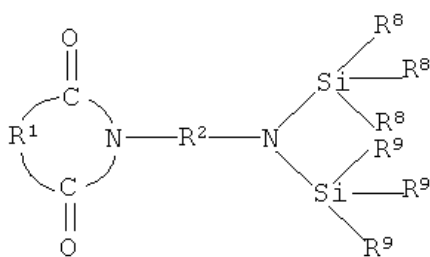
46. Вулканизуемая каучуковая композиция, содержащая функционализированный полимер по п.43.

47. Покрышка, изготовленная из каучуковой композиции, содержащей функционализированный полимер по п.43.

48. Способ получения функционализованного полимера, который включает стадии:
 (i) получения активной полимеризационной смеси;
 (ii) добавления к активной полимеризационной смеси имидного соединения,
 содержащего защищенную аминогруппу; и
 (iii) добавления к активной полимеризационной смеси софункционализирующего агента.

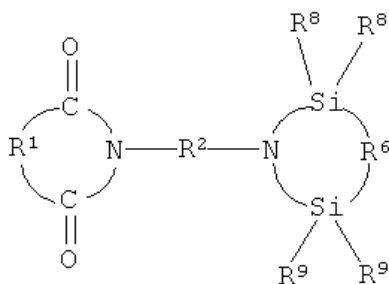
49. Способ по п.48, где софункционализирующий агент к активной полимеризационной смеси добавляют после проведения стадии добавления имидного соединения.

50. Имидное соединение, которое описывается формулой III:



где каждый из R^1 и R^2 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^8 и R^9 независимо представляет собой атом водорода или
 одновалентную органическую группу, или, по меньшей мере, один R^8 и, по меньшей мере, один R^9 соединяются с образованием двухвалентной органической группы.

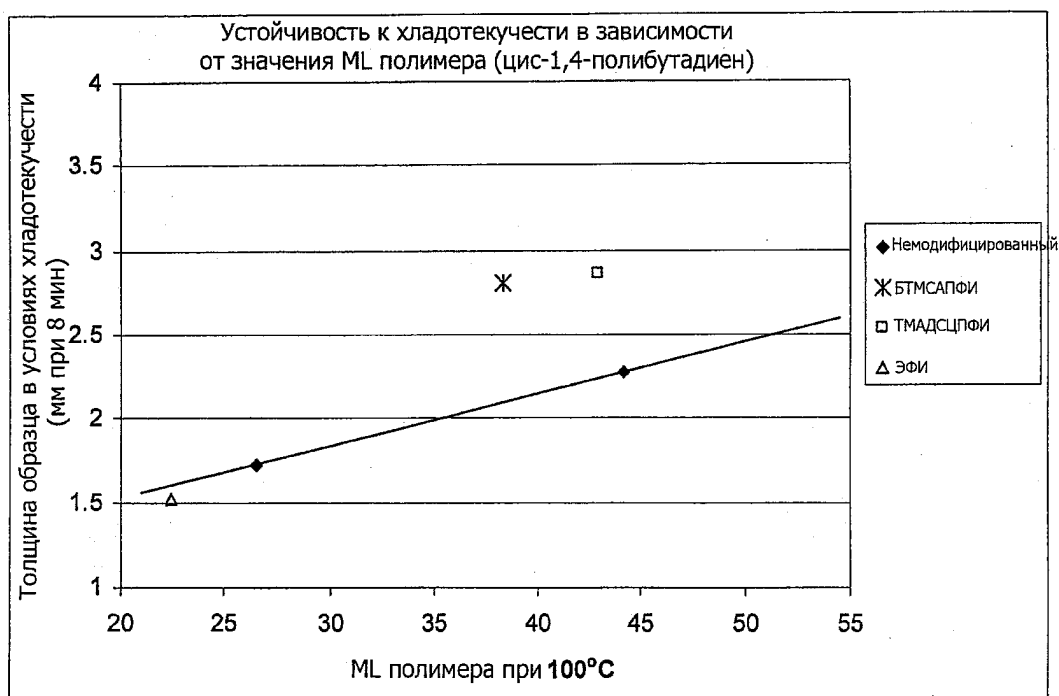
51. Имидное соединение, которое описывается формулой IV:



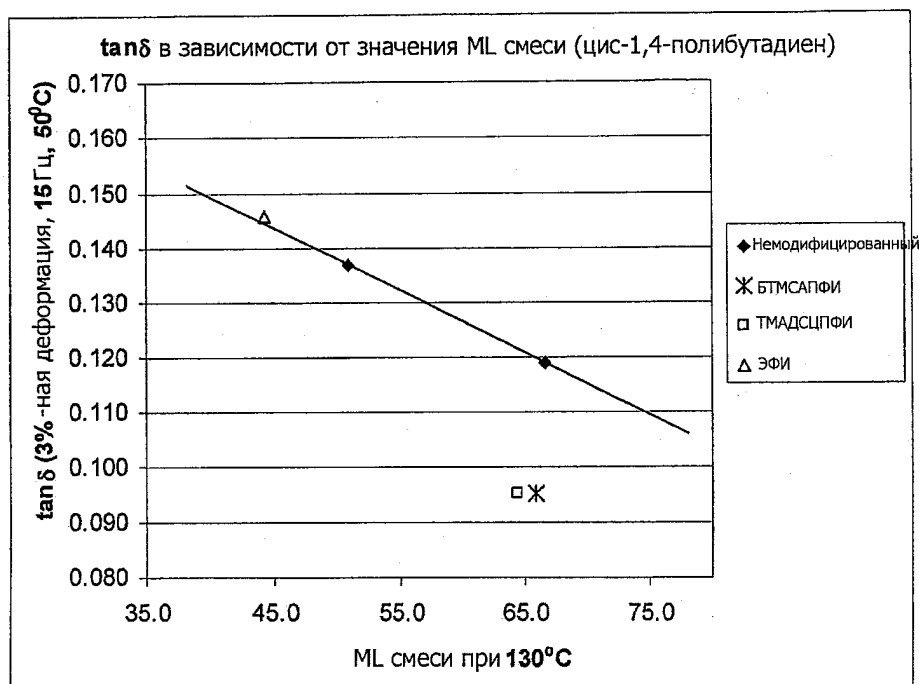
где каждый из R^1 , R^2 и R^6 независимо представляет собой двухвалентную органическую группу, а каждый из R^8 и R^9 независимо представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу.

52. Имидное соединение по п.50, которое представляет собой N-[3-бис(триметилсилил)амино-1-пропил]фталимид.

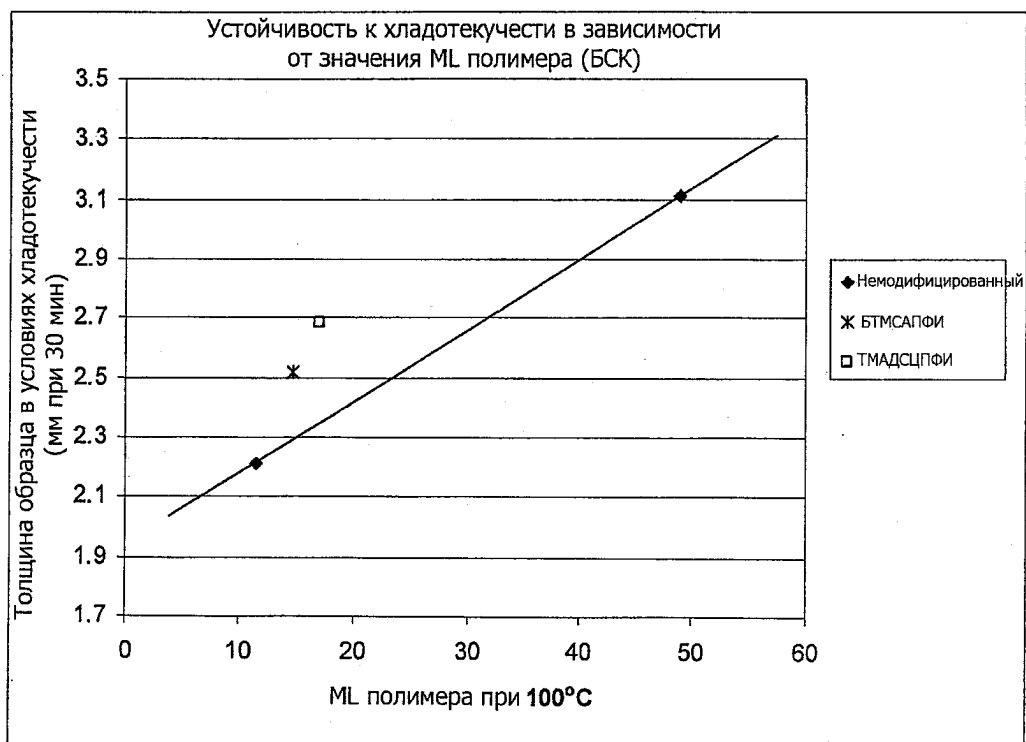
53. Имидное соединение по п.51, которое представляет собой N-[3-(2,2,5,5-тетраметил-1-аза-2,5-дисила-1-циклопентил)-1-пропил]фталимид.



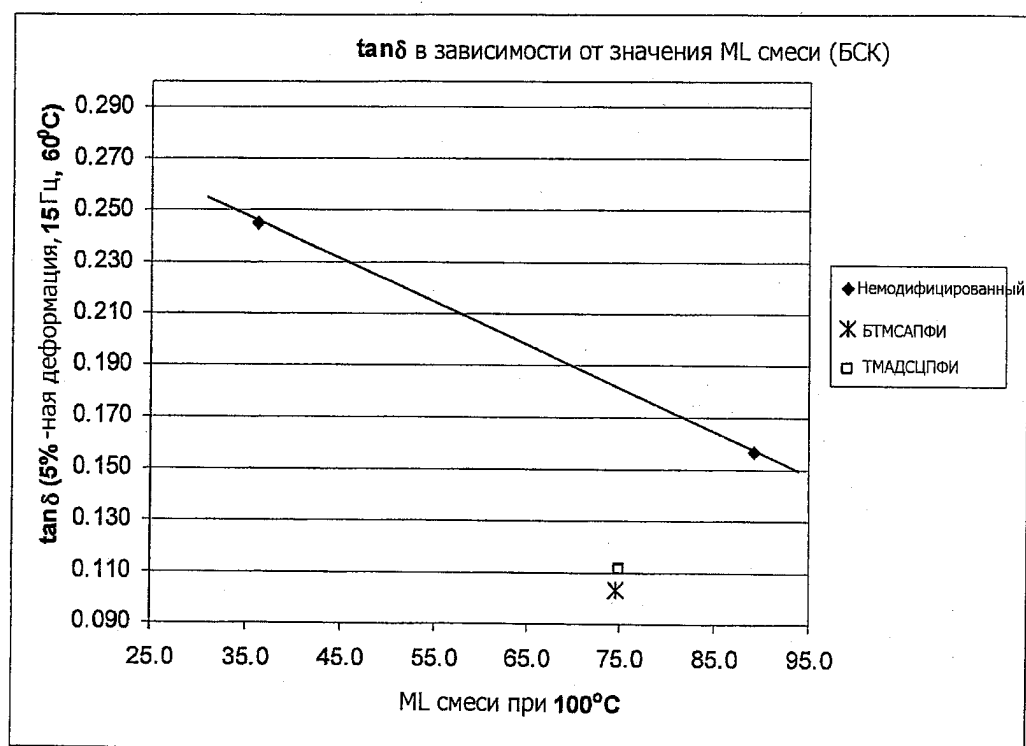
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4