

R U 2 6 7 1 4 9 0 C 2



(19) RU (11) 2 671 490⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
C08C 19/22 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08C 19/22 (2006.01); *C08C 19/44* (2006.01); *C08F 36/04* (2006.01); *C08F 36/06* (2006.01); *C08F 136/06* (2006.01); *C08L 15/00* (2006.01); *B60C 1/00* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016117163, 01.10.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.10.2014

Дата регистрации:
01.11.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
02.10.2013 US 61/885,669

(43) Дата публикации заявки: 13.11.2017 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 01.11.2018 Бюл. № 31

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 04.05.2016

(86) Заявка РСТ:
US 2014/058563 (01.10.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/050947 (09.04.2015)

Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ЛУО Стивен (US),
ДИКСТАЙН Джошуа С. (US)

(73) Патентообладатель(и):

БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН (JP)

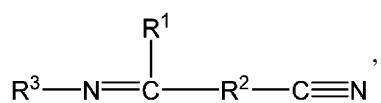
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2004/020475 A1, 11.03.2004. EP
0639587 A1, 22.02.1995. RU 2010119024 A,
20.11.2011. WO 0134659 A1, 17.05.2001. RU
2011135031 A, 27.02.2013.

(54) ПОЛИМЕРЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ИМИННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ЦИАНОГРУППУ

(57) Реферат:

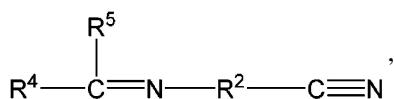
Изобретение относится к способу получения функционализированного полимера. Способ получения функционализированного полимера включает в себя этапы, на которых: (i) полимеризуют сопряженный диеновый мономер и, необязательно, сополимеризуемый с ним мономер с образованием полимера, имеющего реакционноспособный конец цепи; затем (ii) реакционноспособный конец цепи полимера реагирует с иминным соединением, содержащим

цианогруппу, где иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой I



где R^1 представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу, R^2 представляет собой связь или двухвалентную

органическую группу, а R³ представляет собой одновалентную органическую группу, или где R¹ и R² объединяются с образованием трехвалентной органической группы; или формулой II



где R⁴ и R⁵, каждый независимо, представляют собой атом водорода или одновалентную

органическую группу, а R² представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, или где R⁴ и R⁵ объединяются с образованием двухвалентной органической группы. Заявлен также функционализированный полимер, компонент шины и композиция, способная к вулканизации. Технический результат – полученный модифицированный полимер обладает уменьшенным гистерезисом. 4 н. и 21 з.п. ф-лы, 3 табл.

RU 2671490 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19)

RU

(11)

2 671 490

(13) C2

- (51) Int. Cl.
C08C 19/22 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08F 36/04 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 136/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08C 19/22 (2006.01); *C08C 19/44* (2006.01); *C08F 36/04* (2006.01); *C08F 36/06* (2006.01); *C08F 136/06* (2006.01); *C08L 15/00* (2006.01); *B60C 1/00* (2006.01)

(21)(22) Application: 2016117163, 01.10.2014

(24) Effective date for property rights:
01.10.2014Registration date:
01.11.2018

Priority:

(30) Convention priority:
02.10.2013 US 61/885,669

(43) Application published: 13.11.2017 Bull. № 32

(45) Date of publication: 01.11.2018 Bull. № 31

(85) Commencement of national phase: 04.05.2016

(86) PCT application:
US 2014/058563 (01.10.2014)(87) PCT publication:
WO 2015/050947 (09.04.2015)Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):

LUO Stiven (US),
DIKSTAJN Dzhoshua S. (US)

(73) Proprietor(s):

BRIDZHSTOUN KORPOREJSHN (JP)

R U 2 6 7 1 4 9 0 C 2

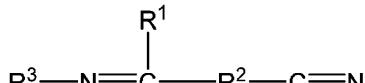
(54) POLYMERS FUNCTIONALISED WITH IMINE COMPOUNDS CONTAINING CYANO GROUP

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a functionalised polymer. Method of producing a functionalised polymer includes steps of: (i) polymerising a conjugated diene monomer and, optionally, a monomer that is copolymerisable therewith to form a polymer having a reactive chain end; then (ii) reacting the reactive end of the polymer chain with an imine compound containing a cyano group, wherein the imine compound containing a cyano group is

defined by formula I

, where R¹ represents a hydrogen atom or a monovalentorganic group, R² is a bond or a divalent organic group, and R³ is a monovalent organic group, or where R¹ and R² are combined to form a trivalent organic group; orformula II
$$\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{R}^4-\text{C}=\text{N}-\text{R}^2-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$$
, whereR⁴ and R⁵, each independently, represent a hydrogen atom or a monovalent organic group, and R² is a bond or a divalent organic group, or where R⁴ and R⁵ are combined to form a divalent organic group. Also claimed is a functionalised polymer, a tyre component and a curable composition.

R U 2 6 7 1 4 9 0 C 2

EFFECT: technical result is that the resulting modified polymer has reduced hysteresis.

25 cl, 3 tbl

R U 2 6 7 1 4 9 0 C 2

Данная заявка испрашивает преимущество по предварительной заявке США № 61/885,669, поданной 2 октября 2013 г., которая включена в настоящий документ путем ссылки.

Область применения изобретения

5 Один или более вариантов осуществления настоящего изобретения относятся к полимерам, функционализированным иминными соединениями, содержащими цианогруппу.

Предпосылки создания изобретения

В области производства шин желательно использовать вулканизированный каучук, 10 демонстрирующий сниженный гистерезис, т.е. обладающий меньшей потерей механической энергии на преобразование в тепло. Например, вулканизированные каучуки, демонстрирующие сниженный гистерезис, преимущественно применяют в таких компонентах шины, как боковины и протекторы, что позволяет получать шины, обладающие желаемым низким сопротивлением качению. Гистерезис вулканизованного 15 каучука часто связывают со свободными концами полимерных цепей внутри сети поперечно-сшитого каучука, а также с диссоциацией агломератов наполнителя.

Для снижения гистерезиса вулканизованных каучуков применяли 20 функционализированные полимеры. Функциональная группа функционализированного полимера может уменьшать число свободных концов полимерных цепей посредством взаимодействия с частицами наполнителя. Также функциональная группа может 25 уменьшать агломерацию наполнителя. Тем не менее, часто невозможно предсказать, способна ли конкретная функциональная группа, введенная в полимер, уменьшать гистерезис.

Функционализированные полимеры можно получать путем обработки 25 реакционноспособных полимеров после полимеризации определенными функционализирующими агентами. Однако может быть невозможно предсказать, можно ли функционализировать реакционноспособный полимер путем обработки конкретным функционализирующим агентом. Например, функционализирующие агенты, работающие для одного типа полимера, не обязательно работают для другого 30 типа полимера, и наоборот.

Известно, что катализитические системы на основе лантанидов могут использоваться для полимеризации сопряженного диенового мономера с образованием полидиенов с большим содержанием цис-1,4-связей. Полученные цис-1,4-полидиены могут проявлять псевдоживые характеристики в том смысле, что после завершения полимеризации часть 35 полимерных цепей имеет реакционноспособные концы, которые могут реагировать с определенными функционализирующими агентами с получением функционализированных цис-1,4-полидиенов.

Цис-1,4-полидиены, полученные с использованием катализитических систем на основе лантанида, как правило, имеют линейную основную цепь, которая, как считается, 40 обеспечивает лучшие свойства при растяжении, более высокую устойчивость к истианию, более низкий гистерезис и лучшую устойчивость к усталости по сравнению с цис-1,4-полидиенами, полученными с использованием других катализитических систем, таких как катализитические системы на основе титана, кобальта и никеля. Следовательно, цис-1,4-полидиены, полученные с помощью катализаторов на основе лантанида, 45 особенно подходят для применения в компонентах шин, таких как боковины и протекторы.

Известно, что инициаторы анионной полимеризации могут использоваться для полимеризации сопряженного диенового мономера с образованием полидиенов,

имеющих комбинацию 1,2-, цис-1,4- и транс-1,4-связей. Инициаторы анионной полимеризации также могут использоваться для сополимеризации сопряженного диенового мономера и винилзамещенных ароматических соединений. Полимеры, полученные с использованием инициаторов анионной полимеризации, могут проявлять свойства живых полимеров в том смысле, что после завершения полимеризации полимерные цепи имеют живые концы, способные реагировать с дополнительным мономером с дополнительным наращиванием цепи, или могут реагировать с определенными функционализирующими агентами с получением функционализированных полимеров.

Поскольку функционализированные полимеры являются преимущественными, особенно при производстве шин, существует потребность в разработке новых функционализированных полимеров, обеспечивающих сниженный гистерезис.

Изложение сущности изобретения

Один или более вариантов осуществления настоящего изобретения обеспечивают способ получения функционализированного полимера, причем этот способ включает в себя этапы, на которых: (i) полимеризуют мономер с образованием реакционноспособного полимера; и (ii) реакционноспособный полимер реагирует с иминным соединением, содержащим цианогруппу.

Один или более вариантов осуществления настоящего изобретения дополнительно обеспечивают способ получения функционализированного полимера, причем этот способ включает в себя этапы, на которых: (i) полимеризуют сопряженный диеновый мономер и, необязательно, сополимеризуемый с ним мономер с образованием полимера, имеющего реакционноспособный конец цепи; и (ii) реакционноспособный конец цепи полимера реагирует с иминным соединением, содержащим цианогруппу.

Один или более вариантов осуществления настоящего изобретения дополнительно обеспечивают функционализированный полимер полученный посредством этапов, на которых: (i) полимеризуют сопряженный диеновый мономер и, необязательно, сополимеризуемый с ним мономер с образованием полимера, имеющего реакционноспособный конец цепи; и (ii) реакционноспособный конец цепи полимера реагирует с иминным соединением, содержащим цианогруппу.

Краткое описание рисунков

На фиг. 1 представлен график потерь на гистерезис ($\tan \delta$) в зависимости от вязкости по Муни (ML_{1+4} при 130°C) для вулканизатов, полученных из функционализированного цис-1,4-полибутадиена, полученного по одному или более вариантам осуществления настоящего изобретения, в сравнении с вулканизатами, полученными из нефункционализированного цис-1,4-полибутадиена.

Подробное описание иллюстративных вариантов осуществления

В соответствии с одним или более вариантами осуществления настоящего изобретения реакционноспособный полимер получают полимеризацией сопряженного диенового мономера и, необязательно, сополимеризуемого с ним мономера, и этот реакционноспособный полимер впоследствии функционализируют посредством реакции с иминным соединением, содержащим цианогруппу. Полученные функционализированные полимеры могут применяться в производстве компонентов шины. В одном или более вариантах осуществления полученные функционализированные полимеры обеспечивают компоненты шины, которые обладают преимущественно 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. В сополимеризации также могут быть использованы смеси двух или более сопряженных диенов.

Примеры мономера, сополимеризуемого с сопряженным диеновым мономером,

- 5 включают винилзамещенные ароматические соединения, такие как стирол, п-метилстирол, α -метилстирол и винилнафталин.

В одном или более вариантах осуществления реакционноспособный полимер получают путем координационной полимеризации, в которой мономер полимеризуется с использованием комплексной каталитической системы. Основные механистические

- 10 элементы координационной полимеризации описаны в монографиях (например, Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 2001) и в обзорных статьях (например, Mulhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics 2003, volume 204, pages 289–327). Считается, что комплексные катализаторы инициируют полимеризацию мономера по механизму, который включает координацию или

- 15 комплексообразование мономера с активным центром металла перед вставкой мономера в растущую цепь полимера. Преимущественным элементом комплексных катализаторов является их способность к стереохимическому контролю полимеризации и, таким образом, к получению стереорегулярных полимеров. Как известно специалистам в данной области, существует множество способов получения комплексных

- 20 катализаторов, но все способы в конце концов приводят к получению активного промежуточного соединения, способного координировать мономер и вставлять мономер в ковалентную связь между активным центром металла и растущей цепью полимера. Полагают, что координационная полимеризация сопряженных диенов протекает с образованием α -аллильных комплексов в качестве промежуточных соединений.

- 25 Комплексные катализаторы могут быть одно-, двух-, трех- или многокомпонентными системами. В одном или более вариантах осуществления комплексный катализатор может быть образован посредством объединения соединения тяжелого металла (например, соединения переходного металла или лантанидсодержащего соединения), алкилирующего агента (например, алюминийорганического соединения) и,

- 30 необязательно, других компонентов сокатализатора (например, кислоты Льюиса или основания Льюиса). В одном или более вариантах осуществления соединение тяжелого металла может называться комплексным соединением металла.

Для получения комплексных катализаторов могут применяться различные способы.

- 35 В одном или более вариантах осуществления комплексный катализатор может быть образован на месте раздельным добавлением компонентов катализатора к полимеризуемому мономеру постепенно или одновременно. В других вариантах осуществления комплексный катализатор может быть образован предварительно. То есть компоненты катализатора предварительно смешивают вне системы полимеризации при полном отсутствии какого-либо мономера или в присутствии небольшого количества мономера. Полученная предварительно образованная композиция катализатора может быть при необходимости выдержана, а затем добавлена к полимеризуемому мономеру.

- 40 Используемые системы комплексного катализатора включают каталитические системы на основе лантанида. Эти каталитические системы могут преимущественно продуцировать цис-1,4-полидиены, которые перед гашением имеют

- 45 реакционноспособные концы цепей и которые могут называться псевдоживыми полимерами. Хотя могут также применяться и другие системы комплексных катализаторов, было установлено, что особенно преимущественными являются катализаторы на основе лантанида, поэтому без ограничения объема настоящего

изобретения они будут рассмотрены более подробно.

Практическая реализация настоящего изобретения не ограничена выбором какой-либо определенной каталитической системы на основе лантанида. В одном или более вариантах осуществления применяемые каталитические системы включают: (а)

- 5 лантанидсодержащее соединение; (б) алкилирующий агент; и (с) источник галогена. В других вариантах осуществления вместо источника галогена может применяться соединение, содержащее некомплексный анион или предшественник некомплексного аниона. В этих или других вариантах осуществления в дополнение к вышеуказанным ингредиентам или компонентам могут применяться другие металлоорганические
- 10 соединения, основания Льюиса и/или модификаторы катализатора. Например, в одном варианте осуществления в качестве регулятора молекулярной массы может применяться никельсодержащее соединение, как описано в патенте США № 6,699,813, который включен в настоящий документ путем ссылки.

Как упоминалось выше, каталитические системы на основе лантанида, используемые в настоящем изобретении, могут включать лантанидсодержащее соединение.

Лантанидсодержащими соединениями, используемыми в настоящем изобретении, являются соединения, которые включают по меньшей мере один атом лантана, неодима, церия, празеодима, прометия, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, голмия, эрбия, тулия, иттербия, лютения и дидима. В одном варианте осуществления эти

- 20 соединения могут включать неодим, лантан, самарий и дидим. В контексте настоящего документа термин «дидим» обозначает коммерческую смесь редкоземельных элементов, полученных из монацитового песка. Кроме того, лантанидсодержащие соединения, используемые в настоящем изобретении, могут быть в форме элементарного лантанида.

Атом лантанида в лантанидсодержащих соединениях может находиться в различных степенях окисления, включая, без ограничений, степени окисления 0, +2, +3 и +4. В одном варианте осуществления может быть использовано соединение, содержащее трехвалентный лантанид, в котором атом лантанида находится в степени окисления +3. Подходящие лантанидсодержащие соединения включают, без ограничений, карбоксилаты лантанида, органофосфаты лантанида, органофосфонаты лантанида, органофосфинаты лантанида, карбаматы лантанида, дитиокарбаматы лантанида, ксантолигнаты лантанида, β-дикетонаты лантанида, алкоксиды или арилоксиды лантанида, галогениды лантанида, псевдогалогениды лантанида, оксигалогениды лантанида и лантанидогравитационные соединения.

В одном или более вариантах осуществления лантанидсодержащие соединения могут быть растворимыми в углеводородных растворителях, например ароматических углеводородах, алифатических углеводородах или циклоалифатических углеводородах. Однако в настоящем изобретении также могут использоваться нерастворимые в углеводородных растворителях лантанидсодержащие соединения, поскольку они могут быть сuspendedированы в среде полимеризации с образованием каталитически активных

- 40 частиц.

Для простоты описания обсуждение используемых лантанидсодержащих соединений будет далее сосредоточено на соединениях неодима, хотя специалисты в данной области способны выбрать аналогичные соединения на основе других металлов из группы лантанидов.

Подходящие карбоксилаты неодима включают, без ограничений, формиат неодима, ацетат неодима, акрилат неодима, метакрилат неодима, валерат неодима, глюконат неодима, цитрат неодима, фумарат неодима, лактат неодима, малеат неодима, оксалат неодима, 2-этилгексаноат неодима, неодеканоат неодима (известный также как версатат

неодима), нафтенат неодима, стеарат неодима, олеат неодима, бензоат неодима и пиколинат неодима.

Подходящие органоfosфаты неодима включают, без ограничений, дибутилfosфат неодима, дипентилfosфат неодима, дигексилfosфат неодима, дигептилfosфат неодима, диоктилfosфат неодима, бис(1-метилгептил)fosфат неодима, бис(2-этилгексил)fosфат неодима, дидецилfosфат неодима, дидодецилfosфат неодима, диоктадецилfosфат неодима, диолеилfosфат неодима, дифенилfosфат неодима, бис(п-нонилфенил)fosфат неодима, бутил(2-этилгексил)fosфат неодима, (1-метилгептил)(2-этилгексил)fosфат неодима и (2-этилгексил)(п-нонилфенил)fosфат неодима.

Подходящие органоfosфонаты неодима включают, без ограничений, бутилfosфонат неодима, пентилfosфонат неодима, гексилfosфонат неодима, гептилfosфонат неодима, октилfosфонат неодима, (1-метилгептил)fosфонат неодима, (2-этилгексил)fosфонат неодима, децилfosфонат неодима, додецилfosфонат неодима, октадецилfosфонат неодима, олеилfosфонат неодима, фенилfosфонат неодима, (п-нонилфенил)fosфонат неодима, бутил бутилfosфонат неодима, пентил пентилfosфонат неодима, гексил гексилfosфонат неодима, гептил гептилfosфонат неодима, октил октилfosфонат неодима, (1-метилгептил) (1-метилгептил)fosфонат неодима, (2-этилгексил) (2-этилгексил)fosфонат неодима, децил децилfosфонат неодима, додецил додецилfosфонат неодима, октадецил октадецилfosфонат неодима, олеил олеилfosфонат неодима, фенил фенилfosфонат неодима, (п-нонилфенил) (п-нонилфенил)fosфонат неодима, бутил (2-этилгексил)fosфонат неодима, (2-этилгексил) бутилfosфонат неодима, (1-метилгептил) (2-этилгексил)fosфонат неодима, (2-этилгексил) (1-метилгептил)fosфонат неодима, (2-этилгексил) (п-нонилфенил)fosфонат неодима и (п-нонилфенил) (2-этилгексил)fosфонат неодима.

Подходящие органоfosфинаты неодима включают, без ограничений, бутилfosфинат неодима, пентилfosфинат неодима, гексилfosфинат неодима, гептилfosфинат неодима, октилfosфинат неодима, (1-метилгептил)fosфинат неодима, (2-этилгексил)fosфинат неодима, децилfosфинат неодима, додецилfosфинат неодима, октадецилfosфинат неодима, олеилfosфинат неодима, фенилfosфинат неодима, (п-нонилфенил)fosфинат неодима, бутил фосфинат неодима, дипентилfosфинат неодима, дигексилfosфинат неодима, дигептилfosфинат неодима, диоктилfosфинат неодима, бис(1-метилгептил) fosфинат неодима, бис(2-этилгексил)fosфинат неодима, дидецилfosфинат неодима, дидодецилfosфинат неодима, диоктадецилfosфинат неодима, диолеилfosфинат неодима, дифенилfosфинат неодима, бис(п-нонилфенил)fosфинат неодима, бутил(2-этилгексил)fosфинат неодима, (1-метилгептил)(2-этилгексил)fosфинат неодима и (2-этилгексил)(п-нонилфенил)fosфинат неодима.

Подходящие карбаматы неодима включают, без ограничений, диметилкарбамат неодима, диэтилкарбамат неодима, дизопропилкарбамат неодима, дибутилкарбамат неодима и дibenзилкарбамат неодима.

Подходящие дитиокарбаматы неодима включают, без ограничений, диметилдитиокарбамат неодима, диэтилдитиокарбамат неодима, дизопропилдитиокарбамат неодима, дибутилдитиокарбамат неодима и дibenзилдитиокарбамат неодима.

Подходящие ксантогенаты неодима включают, без ограничений, метилксантогенат неодима, этилксантогенат неодима, изопропилксантогенат неодима, бутилксантогенат неодима и бензилксантогенат неодима.

Подходящие β-дикетонаты неодима включают, без ограничений, ацетилацетонат неодима, трифторацетилацетонат неодима, гексафторацетилацетонат неодима,

бензоилацетонат неодима и 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат неодима.

Подходящие алcoxиды или арилоксиды неодима включают, без ограничений, метоксид неодима, этоксид неодима, изопропоксид неодима, 2-этилгексоксид неодима, феноксид неодима, нонилфеноксид неодима и нафтоксид неодима.

Подходящие галогениды неодима включают, без ограничений, фторид неодима, хлорид неодима, бромид неодима и йодид неодима. Подходящие псевдогалогениды неодима включают, без ограничений, цианид неодима, цианат неодима, тиоцианат неодима, азид неодима и ферроцианид неодима. Подходящие оксигалогениды неодима включают, без ограничений, оксифторид неодима, оксихлорид неодима и оксибромид неодима. Основания Льюиса, такие как тетрагидрофуран (ТГФ), могут быть использованы в качестве средства, способствующего растворению этого класса соединений неодима в инертных органических растворителях. При использовании галогенидов лантанида, оксигалогенидов лантанида или других лантанидсодержащих соединений, содержащих атом галогена, лантанидсодержащее соединение также может необязательно служить в качестве полного или частичного источника галогена в каталитической системе на основе лантанида.

В контексте настоящего документа термин «лантанидорганическое соединение» обозначает любое лантанидсодержащее соединение, содержащее по меньшей мере одну связь лантанид-углерод. Эти соединения являются преимущественно, хотя и не исключительно, соединениями, содержащими цикlopентадиенильный (Cp), замещенный цикlopентадиенильный, аллильный и замещенный аллильный лиганда. Подходящие лантанидорганические соединения включают, без ограничений, Cp₃Ln, Cp₂LnR, Cp₂LnCl, CpLnCl₂, CpLn(циклооктатетраен), (C₅Me₅)₂LnR, LnR₃, Ln(аллил)₃ и Ln(аллил)₂Cl, где Ln представляет атом лантанида, а R представляет гидрокарбильную группу. В одном или более вариантах осуществления гидрокарбильная группа, используемая в настоящем изобретении, может содержать гетероатомы, такие как, например, атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы и фосфора.

Как упоминалось выше, каталитические системы на основе лантанида, используемые в настоящем изобретении, могут включать алкилирующий агент. В одном или более вариантах осуществления алкилирующие агенты, которые могут также называться гидрокарбилирующими агентами, включают металлоорганические соединения, которые могут переносить одну или более гидрокарбильных групп на другой металл. По существу, эти агенты включают металлоорганические соединения электроположительных металлов, например металлов 1, 2 и 3-й групп (металлы групп IA, IIА и IIIА). Алкилирующие агенты, используемые в настоящем изобретении, включают, без ограничений, алюминийорганические и магнийорганические соединения. В контексте настоящего документа термин «алюминийорганическое соединение» обозначает любое соединение алюминия, содержащее по меньшей мере одну связь алюминий-углерод. В одном или более вариантах осуществления могут использоваться алюминийорганические соединения, которые растворимы в углеводородном растворителе. В контексте настоящего документа термин «магнийорганическое соединение» обозначает любое соединение магния, содержащее по меньшей мере одну связь магний-углерод. В одном или более вариантах осуществления могут использоваться магнийорганические соединения, которые растворимы в углеводородном растворителе. Как будет более подробно описано ниже, некоторые типы подходящих алкилирующих агентов могут быть в форме галогенида. Если алкилирующий агент включает атом галогена, такой алкилирующий агент также может служить полным или частичным источником галогена в вышеупомянутой каталитической системе.

В одном или более вариантах осуществления алюминийорганические соединения, которые могут использоваться в каталитической системе на основе лантанида, включают соединения, представленные общей формулой AlR_nX_{3-n} , где каждый R независимо может быть одновалентной органической группой, присоединенной к атому алюминия через атом углерода, где каждый X независимо может быть атомом водорода, атомом галогена, карбоксилатной группой, алкоксидной группой или арилоксидной группой, и где n может быть целым числом в диапазоне от 1 до 3. В одном или более вариантах осуществления каждый R независимо может быть гидрокарбильной группой, такой как, например, алкильная, циклоалкильная, замещенная циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, замещенная циклоалкенильная, арильная, замещенная арильная, аралкильная, алкарильная, аллильная и алкинильная группы с содержанием в каждой группе от 1 атома углерода (или соответствующего минимального числа атомов углерода для образования группы) до около 20 атомов углерода. Эти гидрокарбильные группы могут содержать гетероатомы, включая, без ограничений, атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы и фосфора.

Типы алюминийорганических соединений, которые представлены общей формулой AlR_nX_{3-n} , включают, без ограничений, соединения тригидрокарбилалюминия, гидрида дигидрокарбилалюминия, дигидрида гидрокарбилалюминия, карбоксилата дигидрокарбилалюминия, бис(карбоксилата) гидрокарбилалюминия, алкоксида дигидрокарбилалюминия, диалкоксида гидрокарбилалюминия, галогенида дигидрокарбилалюминия, дигалогенида гидрокарбилалюминия, арилоксида дигидрокарбилалюминия и диарилоксида гидрокарбилалюминия. В одном варианте осуществления алкилирующий агент может содержать соединения тригидрокарбилалюминия, гидрида дигидрокарбилалюминия и/или дигидрида гидрокарбилалюминия. В одном варианте осуществления, когда алкилирующий агент включает гидрид алюминийорганического соединения, вышеупомянутый источник галогена может быть обеспечен галогенидом олова, как описано в патенте США № 7,008,899, который полностью включен в настоящий документ путем ссылки.

Подходящие соединения тригидрокарбилалюминия включают, без ограничений, 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.

Подходящие гидриды соединений дигидрокарбилалюминия включают, без ограничений, гидрид диэтилалюминия, гидрид ди-н-пропилалюминия, гидрид диизопропилалюминия, гидрид ди-н-бутилалюминия, гидрид диизобутилалюминия, гидрид ди-н-октилалюминия, гидрид дифенилалюминия, гидрид ди-п-толилалюминия, гидрид дibenзилалюминия, гидрид фенилэтилалюминия, гидрид фенил-н-пропилалюминия, гидрид фенилизобутилалюминия, гидрид фенил-н-октилалюминия, гидрид п-толилэтилалюминия, гидрид п-толил-н-пропилалюминия, гидрид п-толилизопропилалюминия, гидрид п-толил-н-бутилалюминия, гидрид п-толилизобутилалюминия, гидрид п-толил-н-октилалюминия, гидрид бензилэтилалюминия, гидрид бензил-н-пропилалюминия, гидрид

бензилизопропилалюминия, гидрид бензил-н-бутилалюминия, гидрид бензилизобутилалюминия и гидрид бензил-н-октилалюминия.

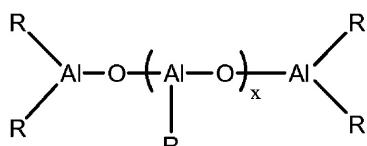
Подходящие дигидриды соединений гидрокарбилалюминия включают, без ограничений, дигидрид этилалюминия, дигидрид н-пропилалюминия, дигидрид изопропилалюминия, дигидрид н-бутилалюминия, дигидрид изобутилалюминия и дигидрид н-октилалюминия.

Подходящие галогениды соединений дигидрокарбилалюминия включают, без ограничений, хлорид диэтилалюминия, хлорид ди-н-пропилалюминия, хлорид диизопропилалюминия, хлорид ди-н-бутилалюминия, хлорид диизобутилалюминия, хлорид ди-н-октилалюминия, хлорид дифенилалюминия, хлорид ди-п-толилалюминия, хлорид дибензилалюминия, хлорид фенилэтилалюминия, хлорид фенил-н-пропилалюминия, хлорид фенилизопропилалюминия, хлорид фенил-н-бутилалюминия, хлорид фенилизобутилалюминия, хлорид фенил-н-октилалюминия, хлорид п-толилэтилалюминия, хлорид п-толил-н-пропилалюминия, хлорид п-толилизопропилалюминия, хлорид п-толил-н-бутилалюминия, хлорид п-толилизобутилалюминия, хлорид п-толил-н-октилалюминия, хлорид бензилэтапилалюминия, хлорид бензил-н-пропилалюминия, хлорид бензилизопропилалюминия, хлорид бензил-н-бутилалюминия, хлорид бензилизобутилалюминия и хлорид бензил-н-октилалюминия.

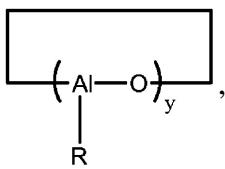
Подходящие дигалогениды соединений гидрокарбилалюминия включают, без ограничений, дихлорид этилалюминия, дихлорид н-пропилалюминия, дихлорид изопропилалюминия, дихлорид н-бутилалюминия, дихлорид изобутилалюминия и дихлорид н-октилалюминия.

Другие алюминийорганические соединения, используемые в качестве алкилирующих агентов, которые могут быть представлены общей формулой $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, включают, без ограничений, гексаноат диметилалюминия, октоат диэтилалюминия, 2-этилгексаноат диизобутилалюминия, неодеканоат диметилалюминия, стеарат диэтилалюминия, олеат диизобутилалюминия, бис(гексаноат) метилалюминия, бис(октоат) этилалюминия, бис(2-этилгексаноат) изобутилалюминия, бис(неодеканоат) метилалюминия, бис(стеарат) этилалюминия, бис(олеат) изобутилалюминия, метоксид диметилалюминия, метоксид диэтилалюминия, метоксид диизобутилалюминия, этоксид диметилалюминия, этоксид диэтилалюминия, этоксид диизобутилалюминия, феноксид диметилалюминия, феноксид диэтилалюминия, феноксид диизобутилалюминия, диметоксид метилалюминия, диметоксид этилалюминия, диметоксид изобутилалюминия, диэтоксид метилалюминия, диэтоксид этилалюминия, диэтоксид изобутилалюминия, дифеноксид метилалюминия, дифеноксид этилалюминия и дифеноксид изобутилалюминия.

Другим классом алюминийорганических соединений, подходящих для использования в качестве алкилирующего агента в каталитической системе на основе лантанида, являются алюмоксаны. Алюмоксаны могут представлять собой олигомерные линейные алюмоксаны, которые могут быть представлены общей формулой:



45 è ïèëåñâðíûå öèëëè÷åñëèå àëþìîñàíû, êîòîðûå ñäóð áûðü ïðåäñòàâëåíû íàùåé ôîðìöéîé:



5 аääå õ ñíæåð áûòü öåëüñì ÷èñëñî â äèæäàçñíå ïò 1 äî ëëïëî 100 èëè ìò ëëïëî 10 äî ëëïëî 50; у ñíæåð
áûòü öåëüñì ÷èñëñî â äèæäàçñíå ïò 2 äî ëëïëî 100 èëè ìò ëëïëî 3 äî ëëïëî 20; е аääå êàæäûé R íåçàâèñèñî
ñíæåð áûòü íäííàæäåíòñé ïðåàíè÷åññéîé ãðóïïé, ëíòíðàÿ ïðèññåæèíåà ê àðññó àëþìèíèÿ ÷åðåç àðññ
óäéäðñäà. Â íäííî àâðèåíðå íñóùåñðåæäåíèÿ êàæäûé R íåçàâèñèñî ñíæåð áûòü áëäðfèåðåæëüñíé ãðóïïé,
10 âëëþ÷àÿ, áåç íäðàíè÷åñéé, àëéèëüíóþ, öèéèíàæëèëüíóþ, çàìåùåííóþ öèéèíàæëèëüíóþ, àëéåíèëüíóþ,
öèéèíàæëåíèëüíóþ, çàìåùåííóþ öèéèíàæëåíèëüíóþ, àðèëüíóþ, çàìåùåííóþ àðèëüíóþ, àðåæëèëüíóþ,
20 àëéåðèëüíóþ, àëéèëüíóþ è àëéèëüíóþ ãðóïïû ñ ñíäåðæäíèå àðóïïå ïò 1 àðññà óäéäðñäà
(èëè ñíñòåðåðñðåðóþñåñ îèñèìàëüñíñâ ÷èñëà àðññà óäéäðñäà àëëÿ íäðàçíàäíèÿ ãðóïïû) äî ëëïëî 20 àðññà
óäéäðñäà. Ýðè áëäðfèåðåæëüñíå ãðóïïû íññòð òàéæå ñíäåðæäåðü áåðåðñàòññû, àëëþ÷àÿ, áåç íäðàíè÷åñéé,
25 àðññà àçìòà, êèñëèíðñäà, áíðà, èðåìíèÿ, ñåðûñ è ôññòîðà. Ñëåäåðå ïòåðòðèöü, ÷òî ÷èñëñî ñíëåé àëþìèñàíà,
èññëëüçóåñíå â íññòðýùåé çàÿåéå, íòññèòñÿ è ÷èñëó ñíëåé àðññà àëþìèíèÿ, à íå è ÷èñëó ñíëåé ñíëåéöé
ñíëåññåðññàíà àëþìèñàíà. Ýðò íðåàéëü íññòð ñíëåé ñíëåé àëþìèñàíà. Áíðà ñíëåé ñíëåé ñíëåé
èññëëüçóåñíå àëþìèñàíà.

20 Алюмоксаны могут быть получены посредством реагирования соединений
тригидрокарбилаалюминия с водой. Эта реакция может осуществляться известными
способами, такими как, например: (1) способ, в котором соединение
тригидрокарбилаалюминия растворяют в органическом растворителе и затем приводят
в контакт с водой, (2) способ, в котором соединение тригидрокарбилаалюминия
взаимодействует с кристаллизационной водой, содержащейся, например, в солях
металлов, или водой, адсорбированной неорганическими или органическими
25 соединениями; или (3) способ, в котором соединение тригидрокарбилаалюминия
взаимодействует с водой в присутствии полимеризуемого мономера или раствора
полимеризуемого мономера.

30 Подходящие алюмоксановые соединения включают, без ограничений,
метилалюмоксан (МАО), модифицированный метилалюмоксан (ММАО),
этилалюмоксан, н-пропилалюмоксан, изопропилалюмоксан, бутилалюмоксан,
изобутилалюмоксан, н-пентилалюмоксан, неопентилалюмоксан, н-гексилалюмоксан,
н-октилалюмоксан, 2-этилгексилалюмоксан, циклогексилалюмоксан, 1-
метилциклопентилалюмоксан, фенилалюмоксан и 2,6-диметилфенилалюмоксан.
35 Модифицированный метилалюмоксан может быть образован замещением около 20–80
процентов метильных групп метилалюмоксана гидрокарбильными группами C₂–C₁₂,
предпочтительно изобутильными группами, с использованием способов, известных
специалистам в данной области.

40 В одном или более вариантах осуществления алюмоксаны могут быть использованы
отдельно или в комбинации с другими алюминийорганическими соединениями. В одном
варианте осуществления метилалюмоксан и по меньшей мере одно другое
алюминийорганическое соединение (например, AlR_nX_{3-n}), такое как гидрид
дизобутилалюминия, могут быть использованы в комбинации. В публикации US №
2008/0182954, которая полностью включена в настоящий документ путем ссылки,
45 приведены другие примеры, где алюмоксаны и алюминийорганические соединения
могут быть использованы в комбинации.

 Как упоминалось выше, алкилирующие агенты, используемые в каталитической
системе на основе лантанида, могут включать магнийорганические соединения. В одном

или более вариантах осуществления магнийорганические соединения, которые могут быть использованы, включают соединения, представленные общей формулой MgR_2 , где каждый R независимо может быть одновалентной органической группой, которая присоединена к атому магния через атом углерода. В одном или более вариантах осуществления каждый R независимо может быть гидрокарбильной группой, включая, без ограничений, алкильную, циклоалкильную, замещенную циклоалкильную, алкенильную, циклоалкенильную, замещенную циклоалкенильную, арильную, аллильную, замещенную арильную, аралкильную, алкарильную и алкинильную группы с содержанием в каждой группе от 1 атома углерода (или соответствующего минимального числа атомов углерода для образования группы) до около 20 атомов углерода. Эти гидрокарбильные группы могут также содержать гетероатомы, включая, без ограничений, атомы азота, кислорода, кремния, серы и фосфора.

Подходящие магнийорганические соединения, которые могут быть представлены общей формулой MgR_2 , включают, без ограничений, диэтилмагний, ди-*n*-пропилмагний, дизопропилмагний, дибутилмагний, дигексилмагний, дифенилмагний и дибензилмагний.

Другой класс магнийорганических соединений, которые могут быть использованы в качестве алкилирующего агента, может быть представлен общей формулой $RMgX$, где R может быть одновалентной органической группой, которая присоединена к атому магния через атом углерода, а X может быть атомом водорода, атомом галогена, карбоксилатной группой, алcoxидной группой или арилоксидной группой. Когда алкилирующий агент является магнийорганическим соединением, которое включает атом галогена, такое магнийорганическое соединение может служить как алкилирующим агентом, так и по меньшей мере частичным источником галогена в катализических системах. В одном или более вариантах осуществления R может быть гидрокарбильной группой, включая, без ограничений, алкильную, циклоалкильную, замещенную циклоалкильную, алкенильную, циклоалкенильную, замещенную циклоалкенильную, арильную, аллильную, замещенную арильную, аралкильную, алкарильную и алкинильную группы с содержанием в каждой группе от 1 атома углерода (или соответствующего минимального числа атомов углерода для образования группы) до около 20 атомов углерода. Эти гидрокарбильные группы могут также содержать гетероатомы, включая, без ограничений, атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы и фосфора. В одном варианте осуществления X может быть карбоксилатной группой, алcoxидной группой или арилоксидной группой, где каждая группа содержит в диапазоне от 1 до около 20 атомов углерода.

Типы магнийорганических соединений, которые могут быть представлены общей формулой $RMgX$, включают, без ограничений, гидрид гидрокарбilmагния, галогенид гидрокарбilmагния, карбоксилат гидрокарбilmагния, алcoxид гидрокарбilmагния и арилоксид гидрокарбilmагния.

Подходящие магнийорганические соединения, которые могут быть представлены общей формулой $RMgX$, включают, без ограничений, гидрид метилмагния, гидрид этилмагния, гидрид бутилмагния, гидрид гексилмагния, гидрид фенилмагния, гидрид бензилмагния, хлорид метилмагния, хлорид этилмагния, хлорид бутилмагния, хлорид гексилмагния, хлорид фенилмагния, хлорид бензилмагния, бромид метилмагния, бромид этилмагния, бромид бутилмагния, бромид гексилмагния, бромид фенилмагния, бромид бензилмагния, гексаноат метилмагния, гексаноат этилмагния, гексаноат бутилмагния, гексаноат гексилмагния, гексаноат фенилмагния, гексаноат бензилмагния, этоксид метилмагния, этоксид этилмагния, этоксид бутилмагния, этоксид гексилмагния, этоксид фенилмагния, этоксид бензилмагния, феноксид метилмагния, феноксид этилмагния,

феноксид бутилмагния, феноксид гексилмагния, феноксид фенилмагния и феноксид бензилмагния.

Как упоминалось выше, катализитические системы на основе лантанида, используемые в настоящем изобретении, могут включать источник галогена. В контексте настоящего документа термин «источник галогена» обозначает любое вещество, включающее по меньшей мере один атом галогена. В одном или более вариантах осуществления по меньшей мере часть источника галогена может быть обеспечена вышеописанным лантанидсодержащим соединением и/или вышеописанным алкилирующим агентом при условии, что эти соединения содержат по меньшей мере один атом галогена. Другими словами, лантанидсодержащее соединение может служить и лантанидсодержащим соединением, и по меньшей мере частью источника галогена. Аналогично, алкилирующий агент может служить и алкилирующим агентом, и по меньшей мере частью источника галогена.

В другом варианте осуществления по меньшей мере часть источника галогена может присутствовать в катализитических системах в форме отдельного и отличающегося галогенсодержащего соединения. В качестве источника галогена могут быть использованы различные соединения или их смеси, которые содержат один или более атомов галогена. Примеры атомов галогенов включают, без ограничений, фтор, хлор, бром и йод. Также может быть использована комбинация из двух или более атомов галогена. Галогенсодержащие соединения, которые растворимы в углеводородном растворителе, являются подходящими для использования в настоящем изобретении. Однако нерастворимые в углеводородном растворителе галогенсодержащие соединения могут быть сuspendedированы в системе полимеризации с образованием катализитически активных частиц и поэтому также могут использоваться.

Подходящие типы галогенсодержащих соединений, которые могут быть использованы, включают, без ограничений, элементарные галогены, смешанные галогены, галогениды водорода, органические галогениды, неорганические галогениды, галогениды металлов и металлоорганические галогениды.

Подходящие элементарные галогены включают, без ограничений, фтор, хлор, бром и йод. Некоторые конкретные примеры подходящих смешанных галогенов включаютmonoхлорид йода, монобромид йода, трихлорид йода и пентафторид йода.

Подходящие галогениды водорода включают, без ограничений, фторид водорода, хлорид водорода, бромид водорода и йодид водорода.

Подходящие органические галогениды включают, без ограничений, трет-бутилхлорид, трет-бутилбромид, аллилхлорид, аллилбромид, бензилхлорид, бензилбромид, хлор-ди-фенилметан, бром-ди-фенилметан, трифенилметилхлорид, трифенилметилбромид, бензилиденхлорид, бензилиденбромид, метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, trimetilхлорсилан, бензоилхлорид, бензоилбромид, пропионилхлорид, пропионилбромид, метилхлорформиат и метилбромформиат.

Подходящие неорганические галогениды включают, без ограничений, трихлорид фосфора, трибромид фосфора, пентахлорид фосфора, оксихлорид фосфора, оксибромид фосфора, трифтормид бора, трихлорид бора, трибромид бора, тетрафтормид кремния, тетрахлорид кремния, тетрабромид кремния, тетрайодид кремния, трихлорид мышьяка, трибромид мышьяка, трийодид мышьяка, тетрахлорид селена, тетрабромид селена, тетрахлорид теллура, тетрабромид теллура и тетрайодид теллура.

Подходящие галогениды металлов включают, без ограничений, тетрахлорид олова, тетрабромид олова, трихлорид алюминия, трибромид алюминия, трихлорид сурьмы,

пентахлорид сурьмы, трибромид сурьмы, трийодид алюминия, трифторид алюминия, трихлорид галлия, трибромид галлия, трийодид галлия, трифторид галлия, трихлорид индия, трибромид индия, трийодид индия, трифторид индия, тетрахлорид титана, тетрабромид титана, тетрайодид титана, дихлорид цинка, дибромид цинка, дийодид цинка и дифторид цинка.

Подходящие металлоорганические галогениды включают, без ограничений, хлорид диметилалюминия, хлорид диэтилалюминия, бромид диметилалюминия, бромид диэтилалюминия, фторид диметилалюминия, фторид диэтилалюминия, дихлорид метилалюминия, дихлорид этилалюминия, дибромид метилалюминия, дибромид этилалюминия, дифторид метилалюминия, дифторид этилалюминия, сесквихлорид метилалюминия, сесквихлорид этилалюминия, сесквихлорид изобутилалюминия, хлорид метилмагния, бромид метилмагния, йодид метилмагния, хлорид этилмагния, бромид этилмагния, хлорид бутилмагния, бромид бутилмагния, хлорид фенилмагния, бромид фенилмагния, хлорид бензилмагния, хлорид триметилолова, бромид триметилолова, хлорид триэтилолова, бромид триэтилолова, дихлорид ди-трет-бутилолова, дибромид ди-трет-бутилолова, дихлорид дибутилолова, дибромид дибутилолова, хлорид трибутилолова и бромид трибутилолова.

В одном или более вариантах осуществления каталитические системы на основе лантанида могут содержать соединение, содержащее некомплексный анион или предшественник некомплексного аниона. В одном или более вариантах осуществления вместо описанного выше источника галогена может применяться соединение, содержащее некомплексный анион или предшественник некомплексного аниона. Некомплексный анион представляет собой стерически объемный анион, который не образует комплексные связи, например, с активным центром каталитической системы, из-за стерических затруднений. Некомплексные анионы, используемые в настоящем изобретении, включают, без ограничений, тетраарилборатные анионы и фторированные тетраарилборатные анионы. Соединения, содержащие некомплексный анион, также могут содержать противокатион, такой как карбониевый, аммониевый или фосфониевый катион. Примеры противокатионов включают, без ограничений, триарилкарбониевые катионы и N,N-диалкиланилиниевые катионы. Примеры соединений, содержащих некомплексный анион и противокатион, включают, без ограничений, тетракис(пентафторфенил)борат трифенилкарбония, тетракис(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилиния, тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат трифенилкарбония и тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат N,N-диметиланилиния.

В этом варианте осуществления также может быть использован предшественник некомплексного аниона. Предшественник некомплексного аниона представляет собой соединение, которое способно образовывать некомплексный анион в условиях реакции. Используемые предшественники некомплексного аниона включают, без ограничений, соединения триарилбора, BR_3 , где R является сильной электроноакцепторной арильной группой, такой как пентафторфенильная или 3,5-бис(трифторметил)фенильная группа.

Композиция катализатора на основе лантанида, используемая в настоящем изобретении, может быть образована комбинацией или смешиванием вышеуказанных ингредиентов катализатора. Предполагают, что даже если в результате комбинирования ингредиентов катализатора на основе лантанида образуется одна или более активных каталитических частиц, степень взаимодействия или реакции между различным ингредиентами или компонентами катализатора не станут известны с большой степенью определенности. Поэтому термин «композиция катализатора» применялся для обозначения простой смеси ингредиентов, комплекса различных ингредиентов,

образованного за счет физических или химических сил притяжения, продукта химической реакции ингредиентов или комбинации вышеперечисленного.

Описанная выше композиция катализатора на основе лантанида может обладать высокой каталитической активностью при полимеризации сопряженных диенов в цис-

5 1,4-полидиены в широком диапазоне концентраций катализатора и отношений ингредиентов катализатора. На оптимальную концентрацию любого одного из ингредиентов катализатора могут влиять несколько факторов. Например, поскольку ингредиенты катализатора могут взаимодействовать с образованием активных частиц, оптимальная концентрация любого одного ингредиента катализатора может зависеть

10 от концентраций других ингредиентов катализатора.

В одном или более вариантах осуществления молярное отношение алкилирующего агента к лантанидсодержащему соединению (алкилирующий агент/Ln) может меняться в диапазоне от около 1:1 до около 1000:1, в других вариантах осуществления от около 2:1 до около 500:1 и в других вариантах осуществления от около 5:1 до около 200:1.

15 В тех вариантах осуществления, где в качестве алкилирующих агентов используются и алюмоксан, и по меньшей мере один другой алюминийорганический агент, молярное отношение алюмоксана к лантанидсодержащему соединению (алюмоксан/Ln) может меняться от 5:1 до около 1000:1, в других вариантах осуществления от около 10:1 до около 700:1 и в других вариантах осуществления от около 20:1 до около 500:1; а

20 молярное отношение по меньшей мере одного другого алюминийорганического соединения к лантанидсодержащему соединению (Al/Ln) может меняться от около 1:1 до около 200:1, в других вариантах осуществления от около 2:1 до около 150:1 и в других вариантах осуществления от около 5:1 до около 100:1.

25 Молярное отношение галогенсодержащего соединения к лантанидсодержащему соединению наилучшим образом описывается в терминах отношения числа молей атомов галогена в источнике галогена к числу молей атомов лантанида в лантанидсодержащем соединении (галоген/Ln). В одном и более вариантах осуществления молярное отношение галоген/Ln может меняться от около 0,5:1 до около 20:1, в других вариантах осуществления от около 1:1 до около 10:1 и в других вариантах осуществления от около 2:1 до около 6:1.

30 В другом варианте осуществления молярное отношение некомплексного аниона или предшественника некомплексного аниона к лантанидсодержащему соединению (An/Ln) может составлять от около 0,5:1 до около 20:1, в других вариантах осуществления от около 0,75:1 до около 10:1 и в других вариантах осуществления от около 1:1 до около 6:1.

Композиция катализатора на основе лантанида может быть образована различными способами.

35 В одном варианте осуществления композиция катализатора на основе лантанида может быть образована на месте добавлением ингредиентов катализатора к раствору, содержащему мономер и растворитель, или к основной массе мономера постепенно или одновременно. В одном варианте осуществления первым может быть добавлен алкилирующий агент, затем лантанидсодержащее соединение, а после этого источник галогена или соединение, содержащее некомплексный анион или предшественник некомплексного аниона.

40 В другом варианте осуществления композиция катализатора на основе лантанида может быть образована предварительно. То есть ингредиенты катализатора предварительно смешивают вне полимеризационной системы в отсутствие любого мономера или в присутствии небольшого количества по меньшей мере одного

сопряженного диенового мономера при соответствующей температуре, которая может составлять от около -20°C до около 80°C. Количество сопряженного диенового мономера, которое может быть использовано для предварительного образования катализатора, может меняться от около 1 до около 500 моль, в других вариантах

5 осуществления от около 5 до около 250 моль и в других вариантах осуществления от около 10 до около 100 моль на моль лантанидсодержащего соединения. Полученная композиция катализатора может быть при необходимости выдержанна перед добавлением к полимеризуемому мономеру.

В другом варианте осуществления композиция катализатора на основе лантанида

10 может быть образована с использованием двухэтапного процесса. Первый этап может включать объединение алкилирующего агента с лантанидсодержащим соединением в отсутствие любого мономера или в присутствии небольшого количества по меньшей мере одного сопряженного диенового мономера при соответствующей температуре, которая может составлять от около -20°C до около 80°C. Количество мономера,

15 используемого на первом этапе, может быть аналогичным количеству, указанному выше для предварительного образования катализатора. На втором этапе в полимеризуемый мономер постепенно или одновременно могут быть введены смесь, образованная на первом этапе, и источник галогена, некомплексный анион или предшественник некомплексного аниона.

20 В одном или более вариантах осуществления реакционноспособный полимер получают путем анионной полимеризации, в которой мономер полимеризуют с применением инициатора анионной полимеризации. Основные механистические элементы анионной полимеризации описаны в монографиях (например, Hsieh, H.L.; Quirk, R.P. Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications; Marcel Dekker: New York, 1996) и в обзорных статьях (например, Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; Chem. Rev. 2001, 101(12), 3747–3792). Инициаторы анионной полимеризации могут преимущественно образовывать живые полимеры, которые перед гашением способны взаимодействовать с дополнительными мономерами для дальнейшего роста цепи или взаимодействовать с определенными функционализирующими агентами с получением функционализированных полимеров.

25 Практическая реализация этого изобретения не ограничена выбором каких-либо конкретных инициаторов анионной полимеризации. В одном или более вариантах осуществления используемый инициатор анионной полимеризации представляет собой функциональный инициатор анионной полимеризации, который задает функциональную группу в голове полимерной цепи (т.е. в месте, от которого начинается полимерная цепь). В определенных вариантах осуществления функциональная группа включает один или более гетероатомов (например, атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы, олова и фосфора) или гетероциклических групп. В некоторых вариантах осуществления функциональная группа снижает потери на гистерезис на 50°C в вулканизатах, 30 содержащих в качестве наполнителя углеродную сажу, и полученных из полимеров, содержащих функциональную группу, по сравнению с аналогичными вулканизатами, содержащими в качестве наполнителя углеродную сажу, но полученными из полимеров, которые не включают функциональную группу.

35 Примеры инициаторов анионной полимеризации включают литийорганические соединения. В одном или более вариантах осуществления литийорганические соединения могут включать гетероатомы. В этих или других вариантах осуществления литийорганические соединения могут включать одну или более гетероциклических групп.

Типы литийорганических соединений включают соединения алкиллития, ариллития и соединения циклоалкиллития. Конкретные примеры литийорганических соединений включают этиллитий, н-пропиллитий, изопропиллитий, н-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, н-амиллитий, изоамиллитий и фениллитий.

5 Другие инициаторы анионной полимеризации включают галогениды соединений алкилмагния, такие как бромид бутилмагния и бромид фенилмагния. Другие инициаторы анионной полимеризации включают натрийорганические соединения, такие как фенилнатрий и 2,4,6-триметилфенилнатрий. Также предложены инициаторы анионной полимеризации, которые приводят к созданию дважды живых полимеров, в которых 10 оба конца полимерной цепи являются живыми. Примеры таких инициаторов включают дитиоинициаторы, такие как инициаторы, полученные взаимодействием 1,3-дизопропенилбензола с втор-бутиллитием. Эти и родственные дифункциональные инициаторы описаны в патенте США № 3,652,516, который включен в настоящий документ путем ссылки. Также могут быть использованы радикальные инициаторы 15 анионной полимеризации, включая инициаторы, описанные в патенте США № 5,552,483, который включен в настоящий документ путем ссылки.

В определенных вариантах осуществления литийорганические соединения включают циклическое аминсодержащее соединение, такое как литиогексаметиленимин. Эти и родственные используемые инициаторы описаны в патентах США №№ 5,332,810, 20 5,329,005, 5,578,542, 5,393,721, 5,698,646, 5,491,230, 5,521,309, 5,496,940, 5,574,109 и 5,786,441, которые включены в настоящий документ путем ссылки. В других вариантах осуществления литийорганические соединения включают литированные алкилтиоацетали, такие как 2-литио-2-метил-1,3-дитиан. Эти и родственные используемые инициаторы описаны в патентных публикациях США №№ 2006/0030657, 25 2006/0264590 и 2006/0264589, которые включены в настоящий документ путем ссылки. В других вариантах осуществления литийорганические соединения включают аллоксисилисодержащие инициаторы, такие как литированный трет-бутилдиметилпропоксисилан. Эти и родственные используемые инициаторы описаны в патентной публикации США № 2006/0241241, которая включена в настоящий документ 30 путем ссылки.

В одном или более вариантах осуществления используемым инициатором анионной полимеризации является соединение триалкилоловолития, такое как три-н-бутилоловолитий. Эти и родственные используемые инициаторы описаны в патентах США №№ 3,426,006 и 5,268,439, которые включены в настоящий документ путем ссылки.

35 Когда эластомерные сополимеры, содержащие сопряженный диеновый мономер и винилзамещенный ароматический мономер, получают анионной полимеризацией, сопряженный диеновый мономер и винилзамещенный ароматический мономер могут быть использованы в массовом отношении от 95:5 до 50:50 или, в других вариантах осуществления, от 90:10 до 65:35. Чтобы стимулировать рандомизацию сомономеров 40 при сополимеризации и для усиления контроля микроструктуры (такой как 1,2-связь сопряженного диенового мономера) полимера, наряду с инициатором анионной полимеризации может быть использован рандомизатор, который обычно представляет собой полярный координирующий агент.

Соединения, используемые в качестве рандомизаторов, включают соединения, 45 содержащие гетероатом кислорода или азота и несвязанную пару электронов. Примеры типов рандомизаторов включают линейные и циклические олигомерные оксоланилканы; простые диалкиловые эфиры моно- и олигоалкиленгликолов (также известные как простые глимоновые); краун-эфиры; третичные амины; олигомеры

линейного ТГФ; алкоксиды щелочных металлов; и сульфонаты щелочных металлов. Линейные и циклические олигомерные оксоланилканы описаны в патенте США № 4,429,091, который включен в настоящий документ путем ссылки. Конкретные примеры 5 рандомизаторов включают 2,2-бис(2'-тетрагидрофурил)пропан, 1,2-диметоксизетан,

N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-дипиперидилэтан, дипиперидилметан, гексаметилфосфорамид, N,N'-диметилпиперазин, диазабициклооктан, простой диметиловый эфир, простой диэтиловый эфир, три-н-бутиламин, трет-амилат калия, 4-додецилсульфонат калия и их смеси.

Количество используемого рандомизатора может зависеть от различных факторов, 10 таких как желательная микроструктура полимера, отношение мономера к сомономеру, температура полимеризации, а также природа конкретного используемого рандомизатора. В одном или более вариантах осуществления количества используемого рандомизатора может находиться в диапазоне от 0,05 до 100 моль на моль инициатора анионной полимеризации.

15 Инициатор анионной полимеризации и рандомизатор могут быть введены в систему полимеризации различными способами. В одном или более вариантах осуществления инициатор анионной полимеризации и рандомизатор могут быть по отдельности добавлены к полимеризуемому мономеру постепенно или одновременно. В других вариантах осуществления инициатор анионной полимеризации и рандомизатор могут 20 быть предварительно смешаны за пределами системы полимеризации в отсутствие мономера или в присутствии небольшого количества мономера, и полученная смесь может быть при необходимости выдержанна, а затем добавлена к полимеризуемому мономеру.

25 В одном или более вариантах осуществления, независимо от того, используется ли для получения реакционноспособного полимера комплексный катализатор или инициатор анионной полимеризации, в качестве носителя для растворения или сусpendingирования катализатора или инициатора с целью облегчения введения катализатора или инициатора в систему полимеризации можно использовать растворитель. В других вариантах осуществления в качестве носителя можно 30 использовать мономер. В других вариантах осуществления катализатор или инициатор могут быть использованы в чистом виде без растворителя.

35 В одном или более вариантах осуществления подходящие растворители включают те органические соединения, которые не подвергаются полимеризации или включению в растущие полимерные цепи при полимеризации мономера в присутствии катализатора или инициатора. В одном или более вариантах осуществления эти органические вещества представляют собой жидкость при температуре и давлении окружающей среды. В одном или более вариантах осуществления эти органические растворители инертны по отношению к катализатору или инициатору. Примеры органических растворителей включают углеводороды с низкой или относительно низкой точкой кипения, такие как 40 ароматические углеводороды, алифатические углеводороды и циклоалифатические углеводороды. Не имеющие ограничительного характера примеры ароматических углеводородов включают бензол, толуол, ксиолы, этилбензол, диэтилбензол и мезитилен. Не имеющие ограничительного характера примеры алифатических углеводородов включают н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н- nonан, н-декан, 45 изопентан, изогексаны, изопентаны, изооктаны, 2,2-диметилбутан, петролейный эфир, керосин и уайт-спириты. И не имеющие ограничительного характера примеры циклоалифатических углеводородов включают циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и метилциклогексан. Также могут быть использованы смеси

вышеуказанных углеводородов. Как известно специалистам в данной области, с точки зрения охраны окружающей среды желательно использовать алифатические и циклоалифатические углеводороды. Обычно после завершения полимеризации низкокипящие углеводородные растворители отделяют от полимера.

- 5 Другие примеры органических растворителей включают высококипящие углеводороды с высокой молекулярной массой, включая углеводородные масла, которые обычно используют в маслонаполненных полимерах. Примеры этих масел включают парафиновые масла, ароматические масла, наftenовые масла, растительные масла, отличные от касторовых масел, и масла с низким содержанием РСА (полициклических 10 ароматических соединений), включая масла MES, TDAE, SRAE, тяжелые наftenовые масла. Поскольку эти углеводороды являются нелетучими, обычно не требуется их отделять, и они остаются встроенным в полимер.

- Получение реакционноспособного полимера в соответствии с настоящим изобретением может быть осуществлено полимеризацией сопряженного диенового 15 мономера, необязательно вместе 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 любого растворителя, если используется, образует смесь полимеризации, в которой образуется 20 реакционноспособный полимер. Количество используемого катализатора или инициатора может зависеть от совокупности различных факторов, таких как тип используемого катализатора или инициатора, чистота ингредиентов, температура полимеризации, скорость полимеризации и требуемая степень превращения, требуемая молекулярная масса, и многих других факторов. Соответственно, конкретное количество 25 катализатора или инициатора нельзя установить окончательно, остается только сказать, что можно использовать каталитически эффективные количества катализатора или инициатора.

В одном или более вариантах осуществления количества используемого комплексного соединения металла (например, лантанидсодержащего соединения) может меняться от 30 около 0,001 до около 2 ммоль, в других вариантах осуществления от около 0,005 до около 1 ммоль, а в других вариантах осуществления от около 0,01 до около 0,2 ммоль на 100 граммов мономера.

В других вариантах осуществления, в которых используется инициатор анионной полимеризации (например, соединение алкиллития), загрузка инициатора может меняться от 35 около 0,05 до около 100 ммоль, в других вариантах осуществления от около 0,1 до около 50 ммоль, а в других вариантах осуществления от около 0,2 до около 5 ммоль на 100 граммов мономера.

В одном или более вариантах осуществления полимеризацию можно проводить в системе полимеризации, которая включает значительное количество растворителя. В 40 одном варианте осуществления может использоваться система полимеризации в растворе, в которой и полимеризуемый мономер, и образованный полимер растворимы в растворителе. В другом варианте осуществления можно использовать систему осадительной полимеризации, выбрав растворитель, в котором образованный полимер нерастворим. В обоих случаях в систему полимеризации обычно добавляют некоторое 45 количество растворителя, дополнительное к количеству растворителя, который может быть использован при получении катализатора или инициатора. Дополнительный растворитель может быть таким же, как растворитель, используемый при получении катализатора или инициатора, или отличным от него. Примеры растворителей были

приведены выше. В одном или более вариантах осуществления содержание растворителя в смеси полимеризации может составлять более 20% мас., в других вариантах осуществления более 50% мас., а в других вариантах осуществления более 80% мас. в расчете на общую массу смеси полимеризации.

5 В других вариантах осуществления используемая система полимеризации может по существу рассматриваться как система блок-полимеризации, которая по существу не включает растворителя или включает минимальное количество растворителя. Специалистам в данной области будут очевидны преимущества процессов блок-полимеризации (т.е. процессов, в которых мономер действует как растворитель), и 10 поэтому система полимеризации включает меньшее количество растворителя, чем количество, способное оказывать неблагоприятное влияние на преимущества проведения блок-полимеризации. В одном или более вариантах осуществления содержание растворителя в смеси полимеризации может быть менее чем приблизительно 20% мас., в других вариантах осуществления менее чем приблизительно 10% мас., а еще в других 15 вариантах осуществления менее чем приблизительно 5% мас. в расчете на общую массу смеси полимеризации. В другом варианте осуществления смесь полимеризации не содержит растворителей, отличных от растворителей, которые изначально содержатся в используемых исходных материалах. Еще в одном варианте осуществления смесь полимеризации по существу не содержит растворитель, что подразумевает отсутствие 20 такого количества растворителя, которое в противном случае могло бы заметно повлиять на процесс полимеризации. Системы полимеризации, в которых по существу отсутствует растворитель, могут называться системами, по существу не содержащими растворитель. В конкретных вариантах осуществления смесь полимеризации не содержит растворитель.

25 Полимеризацию можно осуществлять в любых обычных сосудах для полимеризации, известных в данной области. В одном или более вариантах осуществления полимеризация в растворе может проводиться в обычном реакторе с баком-мешалкой. В других вариантах осуществления блок-полимеризация может проводиться в обычных реакторах с баком-мешалкой, особенно если степень превращения мономера составляет менее 30 чем приблизительно 60%. В других вариантах осуществления, особенно когда степень превращения в процессе блок-полимеризации составляет более чем приблизительно 60%, что обычно приводит к получению очень вязкого продукта, блок-полимеризация может проводиться в удлиненном реакторе, в котором полимеризуемый вязкий продукт приводится в движение поршнем или по существу поршнем. Например, для этой цели 35 подходят экструдеры, в которых вязкий продукт проталкивается вдоль самоочищающейся одношнековой или двухшнековой мешалкой. Примеры используемых процессов блок-полимеризации описаны в патенте США № 7,351,776, который включен в настоящий документ путем ссылки.

В одном или более вариантах осуществления все ингредиенты, используемые для 40 полимеризации, можно объединить внутри одного сосуда (например, в обычном реакторе с баком-мешалкой), и все этапы процесса полимеризации можно провести внутри этого сосуда. В других вариантах осуществления два или более из ингредиентов можно предварительно объединить в одном сосуде, а затем перенести в другой сосуд, в котором можно провести полимеризацию мономера (или по меньшей мере основной 45 его части).

Полимеризацию можно выполнять как периодический процесс, непрерывный процесс или полунепрерывный процесс. В полунепрерывном процессе мономер периодически загружается по мере необходимости замещения уже полимеризованного мономера. В

одном или более вариантах осуществления можно управлять условиями, при которых протекает полимеризация, с поддержанием температуры смеси полимеризации в диапазоне от около -10°C до около 200°C, в других вариантах осуществления от около 0°C до около 150°C, а в других вариантах осуществления от около 20°C до около 100°C.

- 5 В одном или более вариантах осуществления теплоту полимеризации можно отводить с помощью системы внешнего охлаждения в виде рубашки реактора с регулируемой температурой, с помощью системы внутреннего охлаждения испарением и конденсацией мономеров посредством использования обратного холодильника, соединенного с реактором, или комбинацией этих двух способов. Также условиями полимеризации
- 10 можно управлять для проведения полимеризации под давлением от около 0,01 мегапаскаль до около 5 мегапаскаль (от около 0,1 атмосферы до около 50 атмосфер), в других вариантах осуществления от около 0,05 мегапаскаль до около 2 мегапаскаль (от около 0,5 атмосферы до около 20 атмосфер), а в других вариантах осуществления от около 0,1 мегапаскаль до около 1 мегапаскаль (от около 1 атмосферы до около 10
- 15 атмосфер). В одном или более вариантах осуществления показатели давления, при которых может осуществляться полимеризация, включают те давления, при которых обеспечивается нахождение большей части мономера в жидкой фазе. В этих или других вариантах осуществления смесь полимеризации может храниться в анаэробных условиях.

Независимо от того, катализируется ли полимеризация комплексным катализатором

- 20 (например, катализатором на основе лантанида) или инициируется инициатором анионной полимеризации (например, алкиллитиевым инициатором), некоторые или все полученные полимерные цепи могут иметь реакционноспособные концы цепи до гашения реакции в смеси полимеризации. Таким образом, ссылка на реакционноспособный полимер относится к полимеру, имеющему реакционноспособный конец цепи,
- 25 полученный при синтезе полимера с использованием комплексного катализатора или инициатора анионной полимеризации. Как упоминалось выше, реакционноспособный полимер, полученный с помощью комплексного катализатора (например, катализатора на основе лантанида), может называться псевдоживым полимером, а реакционноспособный полимер, полученный с помощью инициатора анионной
- 30 полимеризации (например, алкиллитиевого инициатора), может называться живым полимером. В одном или более вариантах осуществления смесь полимеризации, включающая реакционноспособный полимер, может называться активной смесью полимеризации. Процент полимерных цепей, имеющих реакционноспособный конец, зависит от различных факторов, таких как тип катализатора или инициатора, тип
- 35 мономера, чистота ингредиентов, температура полимеризации, степень превращения мономера и многих других факторов. В одном или более вариантах осуществления по меньшей мере около 20% полимерных цепей имеют реакционноспособный конец, в других вариантах осуществления по меньшей мере около 50% полимерных цепей имеют реакционноспособный конец, а в других вариантах осуществления по меньшей мере
- 40 около 80% полимерных цепей имеют реакционноспособный конец. В любом случае реакционноспособный полимер может реагировать с иминным соединением, содержащим цианогруппу, с образованием функционализированного полимера этого изобретения.

В одном или более вариантах осуществления иминные соединения, содержащие

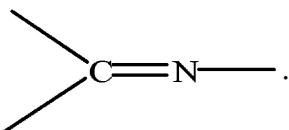
- 45 цианогруппу, включают те соединения, которые содержат по меньшей мере одну иминную группу и по меньшей мере одну цианогруппу. В одном или более вариантах осуществления по меньшей мере одна иминная группа может быть непосредственно присоединена к по меньшей мере одной цианогруппе посредством связи. В других

вариантах осуществления по меньшей мере одна иминная группа может быть опосредованно присоединена к по меньшей мере одной цианогруппе посредством двухвалентной органической группы.

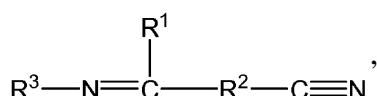
Цианогруппу, которую также называют нитрильной группой, можно определить

⁵ формулой $-C\equiv N-$.

В одном или более вариантах осуществления иминную группу можно определить следующей формулой:

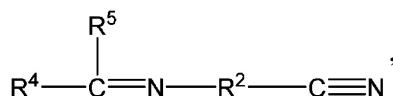


В одном или более вариантах осуществления иминное соединение, содержащее цианогруппу, можно определить формулой I:



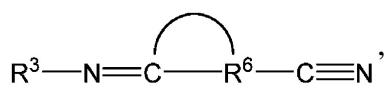
где R^1 представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу, R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, а R^3 представляет собой одновалентную органическую группу, или где R^1 и R^2 объединяются с ²⁰ образованием трехвалентной органической группы. В некоторых вариантах осуществления R^1 , R^2 и R^3 не имеют гетероциклических групп. В некоторых вариантах осуществления R^2 представляет собой фениленовую группу или замещенную фениленовую группу, а R^3 представляет собой фенильную группу или замещенную ²⁵ фенильную группу.

В одном или более вариантах осуществления иминное соединение, содержащее цианогруппу, можно определить формулой II:



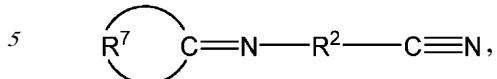
где R^4 и R^5 , каждый независимо, представляют собой атом водорода или одновалентную органическую группу, а R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, или где R^4 и R^5 объединяются с ³⁵ образованием двухвалентной органической группы. В некоторых вариантах осуществления R^2 , R^4 и R^5 не имеют гетероциклических групп. В некоторых вариантах осуществления R^2 представляет собой фениленовую группу или замещенную фениленовую группу, а R^4 и/или R^5 представляют собой фенильную группу или замещенную фенильную группу.

⁴⁰ В одном или более вариантах осуществления, где R^1 и R^2 по формуле I объединяются с образованием трехвалентной органической группы, иминное соединение, содержащее цианогруппу, можно определить формулой III:



где R^3 представляет собой одновалентную органическую группу, а R^6 представляет собой трехвалентную органическую группу. В некоторых вариантах осуществления R^3 и R^6 не имеют гетероциклических групп.

В одном или более вариантах осуществления, где R^4 и R^5 по формуле II объединяются с образованием двухвалентной органической группы, иминное соединение, содержащее цианогруппу, можно определить формулой IV:



где R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, а R^7 представляет собой двухвалентную органическую группу. В некоторых вариантах осуществления R^7 не имеет гетероатомов, а R^2 и R^7 не имеют гетероциклических групп.

В одном или более вариантах осуществления одновалентные органические группы иминного соединения, содержащего цианогруппу, могут быть гидрокарбильными группами, которые включают, без ограничений, алкильную, циклоалкильную, алкенильную, циклоалкенильную, арильную, аллильную, аралкильную, алкарильную или алкинильную группы. Гидрокарбильные группы также включают замещенные гидрокарбильные группы, которые относятся к гидрокарбильным группам, в которых один или более атомов водорода были замещены таким заместителем, как гидрокарбильная группа. В одном или более вариантах осуществления эти группы могут включать от одного атома углерода (или соответствующего минимального числа атомов углерода для образования группы) до около 20 атомов углерода. Эти группы могут содержать или не содержать гетероатомы. Подходящие гетероатомы включают, без ограничений, атомы азота, бора, кислорода, кремния, серы, олова и фосфора. В одном или более вариантах осуществления негетероциклическими группами являются циклоалкильная, циклоалкенильная и арильная группы. В этих или других вариантах осуществления заместители, образующие замещенные гидрокарбильные группы, являются негетероциклическими группами.

В одном или более вариантах осуществления двухвалентные органические группы иминного соединения, содержащего цианогруппу, могут включать гидрокарбилиновые группы, такие как, без ограничений, алкиленовая, циклоалкиленовая, алкениленовая, циклоалкениленовая, алкиниленовая, циклоалкиниленовая или ариленовая группы. Гидрокарбилиновые группы включают замещенные гидрокарбилиновые группы, которые относятся к гидрокарбилиновым группам, в которых один или более атомов водорода были замещены таким заместителем, как гидрокарбильная группа. В одном или более вариантах осуществления эти группы могут включать от одного атома углерода (или соответствующего минимального числа атомов углерода для образования группы) до около 20 атомов углерода. Эти группы могут содержать или не содержать гетероатомы. Подходящие гетероатомы включают, без ограничений, атомы азота, бора, кислорода, кремния, серы, олова и фосфора. В одном или более вариантах осуществления негетероциклическими группами являются циклоалкиленовая, циклоалкениленовая и ариленовая группы. В этих или других вариантах осуществления заместители, образующие замещенные гидрокарбилиновые группы, являются негетероциклическими группами.

В одном или более вариантах осуществления одновалентные и/или двухвалентные группы иминных соединений, содержащих цианогруппу, могут содержать одну или более иминных групп или цианогрупп. Например, цианогруппа может присоединяться сбоку к R^1 , R^2 или R^3 по формуле I. В этих вариантах осуществления иминные соединения, содержащие цианогруппу, могут содержать две или более цианогрупп или иминных групп.

В одном или более вариантах осуществления, где иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой I, иминное соединение, содержащее цианогруппу, можно называть N-(цианогидрокарбилиден)гидрокарбиламином. В одном или более вариантах осуществления, где R^2 по формуле I является ариленовой группой, а R^3
⁵ является арильной группой, N-(цианогидрокарбилиден)гидрокарбиламин можно называть N-[α -(цианоарил)гидрокарбилиден]ариламином. В одном или более вариантах осуществления, где R^2 по формуле I является алкиленовой группой, а R^3 является
¹⁰ алкильной группой, N-(цианогидрокарбилиден)гидрокарбиламин можно называть N-(цианоалкилиден)алкиламином. В одном или более вариантах осуществления, где R^2 по формуле I является ариленовой группой, а R^3 является алкильной группой, N-
¹⁵ (цианогидрокарбилиден)гидрокарбиламин можно называть N-[α -(цианоарил)
 гидрокарбилиден]алкиламином. В одном или более вариантах осуществления, где R^2
²⁰ по формуле I является алкиленовой группой, а R^3 является арильной группой, N-(цианогидрокарбилиден)гидрокарбиламин можно называть N-(цианоалкилиден)
 ариламином.

В одном или более вариантах осуществления, где иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой II, иминное соединение, содержащее цианогруппу,
²⁵ можно называть N-гидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амином. В одном или более вариантах осуществления, где R^2 по формуле II является ариленовой группой, и либо R^4 , либо R^5 является арильной группой, N-гидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин можно называть N-(α -арилгидрокарбилиден)(цианоарил)амином. В одном или более
³⁰ вариантах осуществления, где R^2 по формуле II является алкиленовой группой, и где R^4 и R^5 каждый независимо являются атомом водорода или алкильной группой, N-гидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин можно называть N-алкилиден-(цианоалкил)
 амином. В одном или более вариантах осуществления, где R^2 по формуле II является
³⁵ алкиленовой группой, и либо R^4 , либо R^5 является арильной группой, N-гидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин можно называть N-(α -арилгидрокарбилиден)(цианоалкил)
 амином. В одном или более вариантах осуществления, где R^2 по формуле II является ариленовой группой, и где R^4 и R^5 каждый независимо являются атомом водорода или алкильной группой, N-гидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин можно называть N-
⁴⁵ алкилиден(цианоарил)амином.

В одном или более вариантах осуществления, где иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой III, иминное соединение, содержащее цианогруппу, можно называть N-(цианоциклогидрокарбилиден)гидрокарбиламином. В одном или более вариантах осуществления, где R^3 по формуле III является алкильной группой, N-(цианоциклогидрокарбилиден)гидрокарбиламин можно называть N-(цианоциклогидрокарбилиден)алкиламином. В одном или более вариантах осуществления, где R^3 по формуле III является арильной группой, N-(цианоциклогидрокарбилиден)гидрокарбиламин можно называть N-(цианоциклогидрокарбилиден)ариламином.

В одном или более вариантах осуществления, где иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой IV, иминное соединение, содержащее цианогруппу, можно называть N-циклогидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амином. В одном или

более вариантах осуществления, где R² по формуле IV является алкиленовой группой, N-циклогидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин можно называть N-циклогидрокарбилиден(цианоалкил)амином. В одном или более вариантах

осуществления, где R² по формуле IV является ариленовой группой, N-циклогидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин можно называть N-циклогидрокарбилиден(цианоарил)амином.

Типичные примеры N-[α-(цианоарил)гидрокарбилиден]ариламинов включают цис- и транс-изомеры N-(2-цианобензилиден)анилина, N-(3-цианобензилиден)анилина, N-(4-цианобензилиден)анилина, N-(2-цианобензилиден)-2-метиланилина, N-(3-цианобензилиден)-2-метиланилина, N-(4-цианобензилиден)-2-метиланилина, N-(2-цианобензилиден)-3-метиланилина, N-(3-цианобензилиден)-3-метиланилина, N-(4-цианобензилиден)-3-метиланилина, N-(2-цианобензилиден)-4-метиланилина, N-(4-цианобензилиден)-4-метиланилина, N-(2-цианобензилиден)-n-бутиламина, N-(3-цианобензилиден)-n-бутиламина и N-(4-цианобензилиден)-n-бутиламина.

Типичные примеры N-(цианоалкилиден)алкиламинов включают цис- и транс-изомеры N-(2-цианобутилиден)-n-бутиламина, N-(3-цианобутилиден)-n-бутиламина, N-(4-цианобутилиден)-n-бутиламина, N-(2-цианобутилиден)-n-пентиламина, N-(3-цианобутилиден)-n-пентиламина, N-(4-цианобутилиден)-n-пентиламина, N-(2-цианобутилиден)-n-гексиламина, N-(3-цианобутилиден)-n-гексиламина, N-(4-цианобутилиден)-n-гексиламина, N-(2-цианобутилиден)циклогексиламина, N-(3-цианобутилиден)циклогексиламина и N-(4-цианобутилиден)циклогексиламина.

Типичные примеры N-[α-(цианоарил)гидрокарбилиден]алкиламинов включают цис- и транс-изомеры N-(2-цианобензилиден)-n-бутиламина, N-(3-цианобензилиден)-n-бутиламина, N-(4-цианобензилиден)-n-бутиламина, N-(2-цианобензилиден)-n-пентиламина, N-(3-цианобензилиден)-n-пентиламина, N-(4-цианобензилиден)-n-пентиламина, N-(2-цианобензилиден)-n-гексиламина, N-(3-цианобензилиден)-n-гексиламина, N-(4-цианобензилиден)-n-гексиламина, N-(2-цианобензилиден)циклогексиламина, N-(3-цианобензилиден)циклогексиламина и N-(4-цианобензилиден)циклогексиламина.

Типичные примеры N-(цианоалкилиден)ариламинов включают цис- и транс-изомеры N-(2-цианобутилиден)анилина, N-(3-цианобутилиден)анилина, N-(4-цианобутилиден)анилина, N-(2-цианобутилиден)-2-метиланилина, N-(3-цианобутилиден)-2-метиланилина, N-(4-цианобутилиден)-2-метиланилина, N-(2-цианобутилиден)-3-метиланилина, N-(3-цианобутилиден)-3-метиланилина, N-(4-цианобутилиден)-3-метиланилина, N-(2-цианобутилиден)-4-метиланилина, N-(3-цианобутилиден)-4-метиланилина и N-(4-цианобутилиден)-4-метиланилина.

Типичные примеры N-(α-арилгидрокарбилиден)(цианоарил)аминов включают цис- и транс-изомеры N-бензилиден-2-цианоанилина, N-бензилиден-3-цианоанилина, N-бензилиден-4-цианоанилина, N-(2-метилбензилиден)-2-цианоанилина, N-(2-метилбензилиден)-3-цианоанилина, N-(3-метилбензилиден)-2-цианоанилина, N-(3-метилбензилиден)-3-цианоанилина, N-(3-метилбензилиден)-4-цианоанилина, N-(4-метилбензилиден)-2-цианоанилина, N-(4-метилбензилиден)-3-цианоанилина и N-(4-метилбензилиден)-4-цианоанилина.

Типичные примеры N-алкилиден(цианоалкил)аминов включают цис- и транс-изомеры N-метилиден(2-цианоэтил)амина, N-метилиден(2-цианопропил)амина, N-метилиден(3-цианопропил)амина, N-метилиден(2-цианопентил)амина, N-метилиден(3-цианопентил)амина, N-метилиден(4-цианопентил)амина, N-метилиден(5-цианопентил)амина, N-

метилиден(4-цианоциклогексил)амина, N-этилиден(2-цианоэтил)амина, N-этилиден(2-цианопропил)амина, N-этилиден(3-цианопропил)амина, N-этилиден(2-цианопентил)амина, N-этилиден(3-цианопентил)амина, N-этилиден(4-цианопентил)амина, N-этилиден(5-цианопентил)амина, N-этилиден(4-цианоциклогексил)амина, N-пропилиден(2-

5 цианоэтил)амина, N-пропилиден(2-цианопропил)амина, N-пропилиден(3-цианопропил)амина, N-пропилиден(2-цианопентил)амина, N-пропилиден(3-цианопентил)амина, N-пропилиден(4-цианопентил)амина, N-пропилиден(5-цианопентил)амина и N-пропилиден(4-цианоциклогексил)амина.

Типичные примеры N-(α -арилгидрокарбилиден)(цианоалкил)аминов включают цис-

10 и транс-изомеры N-бензилиден(2-цианоэтил)амина, N-бензилиден(2-цианопропил)амина, N-бензилиден(3-цианопропил)амина, N-бензилиден(2-цианопентил)амина, N-бензилиден(3-цианопентил)амина, N-бензилиден(4-цианопентил)амина, N-бензилиден(5-

цианопентил)амина, N-бензилиден(4-цианоциклогексил)амина, N-(2-метилбензилиден)

(2-цианоэтил)амина, N-(2-метилбензилиден)(2-цианопропил)амина, N-(2-

15 метилбензилиден)(3-цианопропил)амина, N-(2-метилбензилиден)(2-цианопентил)амина, N-(2-метилбензилиден)(3-цианопентил)амина, N-(2-метилбензилиден)(4-цианопентил)амина, N-(2-метилбензилиден)(5-цианопентил)амина, N-(2-метилбензилиден)(4-

цианоциклогексил)амина, N-(3-метилбензилиден)(2-цианоэтил)амина, N-(3-

20 метилбензилиден)(2-цианопропил)амина, N-(3-метилбензилиден)(3-цианопропил)амина, N-(3-метилбензилиден)(2-цианопентил)амина, N-(3-метилбензилиден)(5-цианопентил)амина, N-(3-метилбензилиден)(4-цианоциклогексил)амина, N-(4-

метилбензилиден)(2-цианоэтил)амина, N-(4-метилбензилиден)(2-цианопропил)амина, N-(4-

25 амина, N-(4-метилбензилиден)(3-цианопентил)амина, N-(4-метилбензилиден)(4-цианопентил)амина, N-(4-метилбензилиден)(5-цианопентил)амина и N-(4-метилбензилиден)(4-цианоциклогексил)амина.

Типичные примеры N-алкилиден(цианоарил)аминов включают цис- и транс-изомеры N-метилиден-2-цианоанилина, N-метилиден-3-цианоанилина, N-метилиден-4-

30 цианоанилина, N-этилиден-2-цианоанилина, N-этилиден-3-цианоанилина, N-этилиден-4-цианоанилина, N-пропилиден-2-цианоанилина, N-пропилиден-3-цианоанилина и N-пропилиден-4-цианоанилина.

Типичные примеры N-(цианоциклогидрокарбилиден)алкиламинов включают цис- и транс-изомеры N-(2-цианоциклогексилиден)метиламина, N-(3-цианоциклогексилиден)

35 метиламина, N-(4-цианоциклогексилиден)метиламина, N-(2-цианоциклопентилиден)метиламина, N-(3-цианоциклопентилиден)метиламина, N-(2-цианоциклогексилиден)-н-бутиламина, N-(3-цианоциклогексилиден)-н-бутиламина, N-(4-цианоциклогексилиден)-н-бутиламина, N-(2-цианоциклопентилиден)-н-бутиламина, N-(3-цианоциклопентилиден)-н-бутиламина, N-(2-цианоциклогексилиден)-н-пентиламина, N-(3-цианоциклогексилиден)

40 -н-пентиламина, N-(4-цианоциклогексилиден)-н-пентиламина, N-(2-цианоциклопентилиден)-н-пентиламина, N-(3-цианоциклопентилиден)-н-пентиламина, N-(2-цианоциклогексилиден)-н-гексиламина, N-(3-цианоциклогексилиден)-н-гексиламина, N-(4-цианоциклогексилиден)-н-гексиламина, N-(2-цианоциклопентилиден)-н-гексиламина, N-(3-цианоциклопентилиден)-н-гексиламина, N-(2-цианоциклогексилиден)

45 циклогексиламина, N-(3-цианоциклогексилиден)циклогексиламина, N-(4-цианоциклогексилиден)циклогексиламина, N-(2-цианоциклопентилиден)циклогексиламина и N-(3-цианоциклопентилиден)циклогексиламина.

Типичные примеры N-(цианоциклогидрокарбилиден)ариламинов включают цис- и

транс-изомеры N-(2-цианоциклогексилиден)анилина, N-(3-цианоциклогексилиден)анилина, N-(4-цианоциклогексилиден)анилина, N-(2-цианоциклопентилиден)анилина, N-(3-цианоциклопентилиден)анилина, N-(2-цианоциклогексилиден)-2-метиланилина,

- 5 N-(3-цианоциклогексилиден)-2-метиланилина, N-(4-цианоциклогексилиден)-2-метиланилина, N-(2-цианоциклопентилиден)-2-метиланилина, N-(3-цианоциклогексилиден)-3-метиланилина, N-(4-цианоциклогексилиден)-3-метиланилина, N-(2-цианоциклопентилиден)-3-метиланилина, N-(3-цианоциклогексилиден)-3-метиланилина, N-(2-цианоциклопентилиден)-4-метиланилина,
- 10 N-(3-цианоциклогексилиден)-4-метиланилина, N-(4-цианоциклогексилиден)-4-метиланилина, N-(2-цианоциклопентилиден)-4-метиланилина, N-(3-цианоциклопентилиден)-4-метиланилина, N-(2-цианоциклогексилиден)бензиламина, N-(3-цианоциклогексилиден)бензиламина, N-(4-цианоциклогексилиден)бензиламина, N-(2-цианоциклопентилиден)бензиламина и N-(3-цианоциклопентилиден)бензиламина.

- 15 Типичные примеры N-циклогидрокарбилиден(цианоалкил)аминов включают цис- и транс-изомеры N-циклогексилиден(цианометил)амина, N-циклогексилиден(2-цианоэтил)амина, N-циклогексилиден(2-цианопропил)амина, N-циклогексилиден(3-цианопропил)-амина, N-циклогексилиден(2-цианопентил)амина, N-циклогексилиден(3-цианопентил)амина, N-циклогексилиден(4-цианопентил)амина, N-циклогексилиден(5-цианопентил)
- 20 амина, N-циклогексилиден(4-цианоциклогексил)амина, N-цикlopентилиден(цианометил)амина, N-цикlopентилиден(2-цианоэтил)амина, N-цикlopентилиден(2-цианопропил)амина, N-цикlopентилиден(3-цианопропил)амина, N-цикlopентилиден(2-цианопентил)амина, N-цикlopентилиден(3-цианопентил)амина, N-цикlopентилиден(4-цианопентил)амина, N-цикlopентилиден(5-цианопентил)амина и N-цикlopентилиден(4-
- 25 цианоциклогексил)амина.

Типичные примеры N-циклогидрокарбилиден(цианоарил)аминов включают цис- и транс-изомеры N-циклогексилиден-2-цианоанилина, N-циклогексилиден-3-цианоанилина, N-циклогексилиден-4-цианоанилина, N-цикlopентилиден-2-цианоанилина, N-цикlopентилиден-3-цианоанилина и N-цикlopентилиден-4-цианоанилина.

- 30 Количество иминного соединения, содержащего цианогруппу, которое можно добавлять в смесь полимеризации, чтобы получить функционализированный полимер этого изобретения, зависит от различных факторов, включая тип и количество катализатора или инициатора, используемого для синтеза реакционноспособного полимера, и желаемую степень функционализации. В одном или более вариантах 35 осуществления, где реакционноспособный полимер получают с применением катализатора на основе лантанида, применяемое количество иминного соединения, содержащего цианогруппу, можно описать со ссылкой на металлы из группы лантанидов в лантанидсодержащем соединении. Например, молярное отношение иминного соединения, содержащего цианогруппу, к металлу из группы лантанидов может
- 40 составлять от около 1:1 до около 200:1, в других вариантах осуществления от около 5:1 до около 150:1, и в других вариантах осуществления от около 10:1 до около 100:1.

- 45 В других вариантах осуществления, таких где реакционноспособный полимер получают с использованием инициатора анионной полимеризации, применяемое количество иминного соединения, содержащего цианогруппу, можно описать со ссылкой на количество катиона металла, который связан с инициатором. Например, там, где применяется литийорганический инициатор, молярное отношение иминного соединения, содержащего цианогруппу, к катиону лития может составлять от около 0,3:1 до около 2:1, в других вариантах осуществления от около 0,6:1 до около 1,5:1, и в других

вариантах осуществления от около 0,8:1 до около 1,2:1.

В одном или более вариантах осуществления, в дополнение к иминному соединению, содержащему цианогруппу, к смеси полимеризации можно также добавлять софункционализирующий агент для получения функционализированного полимера с заданными свойствами. Возможно также применение смеси из двух или более софункционализирующих агентов. Софункционализирующий агент можно добавлять к смеси полимеризации перед введением иминного соединения, содержащего цианогруппу, одновременно с ним или после него. В одном или более вариантах осуществления софункционализирующий агент добавляют к смеси полимеризации по меньшей мере через 5 минут, в других вариантах осуществления по меньшей мере через 10 минут, и в других вариантах осуществления по меньшей мере через 30 минут после введения иминного соединения, содержащего цианогруппу.

В одном или более вариантах осуществления софункционализирующие агенты включают соединения или реактивы, которые могут реагировать с

реакционноспособным полимером, полученным посредством этого изобретения и, таким образом, обеспечивать полимер с функциональной группой, которая отличается от такой растущей цепи, которая не реагировала с софункционализирующим агентом. Эта функциональная группа может реагировать или взаимодействовать с другими цепями полимера (растущими и/или нерастущими) либо с другими составляющими, такими как активные наполнители (например, углеродная сажа), которые можно комбинировать с полимером. В одном или более вариантах осуществления реакция между софункционализирующим агентом и реакционноспособным полимером происходит посредством реакции присоединения или замещения.

Используемые софункционализирующие агенты могут включать соединения, которые просто обеспечивают функциональную группу на конце полимерной цепи без соединения вместе двух или более полимерных цепей, а также соединения, которые могут связывать или соединять вместе две или более полимерных цепей посредством функциональной связи с образованием одной макромолекулы. Последний тип софункционализирующих агентов можно также называть связывающими веществами.

В одном или более вариантах осуществления софункционализирующие агенты включают соединения, которые добавляют или вводят гетероатом в полимерную цепь. В конкретных вариантах осуществления софункционализирующие агенты включают такие соединения, которые вводят в полимерную цепь функциональную группу с образованием функционализированного полимера, который сокращает потерю на гистерезис на 50°C в вулканизатах, содержащих в качестве наполнителя углеродную сажу, полученных из функционализированного полимера, по сравнению с аналогичными вулканизатами, содержащими в качестве наполнителя углеродную сажу, но полученными из нефункционализированного полимера. В одном или более вариантах осуществления такое сокращение потери на гистерезис составляет по меньшей мере 5%, в других вариантах осуществления по меньшей мере 10%, и в других вариантах осуществления по меньшей мере 15%.

В одном или более вариантах осуществления подходящие софункционализирующие агенты включают такие соединения, которые содержат группы, которые могут реагировать с реакционноспособными полимерами, полученными согласно данному изобретению. Примеры софункционализирующих агентов включают кетоны, хиноны, альдегиды, амиды, сложные эфиры, изоцианаты, изотиоцианаты, эпоксиды, имины, аминокетоны, аминотиокетоны и ангидриды кислот. Примеры таких соединений описаны в патентах США №№ 4,906,706, 4,990,573, 5,064,910, 5,567,784, 5,844,050,

6838,526, 6977,281 и 6,992,147; патентных публикациях США №№ 2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 и 2004/0147694 A1; заявках на патенты Японии №№ 05-051406A, 05-059103A, 10-306113A и 11-035633A; которые включены в настоящий документ путем ссылки. Другие примеры софункционализирующих агентов включают

5 азиновые соединения, как описано в патенте США № 7,879,952, гидробензамидные соединения, как описано в патенте США № 7,671,138, нитросоединения, как описано в патенте США № 7,732,534, и защищенные оксимные соединения, как описано в патенте США № 8,088,868, все из которых включены в настоящий документ путем ссылки.

В конкретных вариантах осуществления применяемые софункционализирующие 10 агенты могут быть галогенидами металлов, галогенидами металлоидов, алcoxисиланами, карбоксилатами металлов, металлоорганическими карбоксилатами, металлоорганическими сложными эфирами-карбоксилатами и алкоксидами металлов.

Примеры соединений галогенидов металлов включают тетрахлорид олова, 15 тетрабромид олова, тетрайодид олова, трихлорид н-бутилолова, трихлорид фенилолова, дихлорид ди-н-бутилолова, дихлорид дифенилолова, хлорид три-н-бутилолова, хлорид трифенилолова, тетрахлорид германия, тетрабромид германия, тетрайодид германия, трихлорид н-бутилгермания, дихлорид ди-н-бутилгермания и хлорид три-н-бутилгермания.

Примеры соединений галогенидов металлоидов включают тетрахлорид кремния, 20 тетрабромид кремния, тетрайодид кремния, метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, трихлорид бора, трибромид бора, трийодид бора, трихлорид фосфора, трибромид фосфора и трийодид фосфора.

В одном или более вариантах осуществления алcoxисиланы могут включать по 25 меньшей мере одну группу, выбранную из группы, состоящей из эпоксидной группы и изоцианатной группы.

Примеры соединений алcoxисиланов, включающих 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 соединений алcoxисиланов, включающих 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 соединений карбоксилатов металлов включают тетраацетат олова, бис(2-этилгексаноат) олова и бис(неодеканоат) олова.

Примеры карбоксилатных металлоорганических соединений включают 2-40 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 сложноэфирно-карбоксилатных металлоорганических соединений 45 включают бис(н-октилмалеат) ди-н-бутилолова, бис(н-октилмалеат) ди-н-октилолова, бис(н-октилмалеат) дифенилолова, бис(2-этилгексилмалеат) ди-н-бутилолова, бис(2-этилгексилмалеат) ди-н-октилолова и бис(2-этилгексилмалеат) дифенилолова.

Примеры соединений алкоксидов металлов включают диметоксиолово,

диэтоксиолово, тетраэтоксиолово, тетра-н-пропоксиолово, тетраизопропоксиолово, тетра-н-бутоксиолово, тетраизобутоксиолово, тетра-трет-бутоксиолово и тетрафеноксиолово.

Количество софункционализирующего агента, которое можно добавлять в смесь

5 полимеризации, зависит от различных факторов, включая тип и количество катализатора или инициатора, используемого для синтеза реакционноспособного полимера, и желаемую степень функционализации. В одном или более вариантах осуществления, где реакционноспособный полимер получают с применением катализатора на основе лантанида, применяемое количество софункционализирующего агента можно описать

10 со ссылкой на металл из группы лантанидов в лантанидсодержащем соединении. Например, молярное отношение софункционализирующего агента к металлу из группы лантанидов может составлять от около 1:1 до около 200:1, в других вариантах осуществления от около 5:1 до около 150:1, и в других вариантах осуществления от около 10:1 до около 100:1.

15 В других вариантах осуществления, таких где реакционноспособный полимер получают с использованием инициатора анионной полимеризации, применяемое количество софункционализирующего агента можно описать со ссылкой на количества катиона металла, который связан с инициатором. Например, там, где применяется литийорганический инициатор, молярное отношение софункционализирующего агента

20 к катиону лития может составлять от около 0,3:1 до около 2:1, в других вариантах осуществления от около 0,6:1 до около 1,5:1, и в других вариантах осуществления от около 0,8:1 до около 1,2:1.

Количество применяемого софункционализирующего агента можно также описать со ссылкой на иминное соединение, содержащее цианогруппу. В одном или более

25 вариантах осуществления молярное отношение софункционализирующего агента к иминному соединению, содержащему цианогруппу, может составлять от около 0,05:1 до около 1:1, в других вариантах осуществления от около 0,1:1 до около 0,8:1, и в других вариантах осуществления от около 0,2:1 до около 0,6:1.

В одном или более вариантах осуществления иминное соединение, содержащее

30 цианогруппу (и, необязательно, софункционализирующий агент), можно вводить в смесь полимеризации в таком месте (например, внутри сосуда), где проводится полимеризация. В других вариантах осуществления иминное соединение, содержащее цианогруппу, можно вводить в смесь полимеризации в том месте, которое не совпадает с тем, где проводится полимеризация. Например, иминное соединение, содержащее

35 цианогруппу, можно вводить в смесь полимеризации в сосудах ниже по потоку технологической схемы, включая реакторы или баки ниже по потоку технологической схемы, поточные реакторы или смесители, экструдеры или аппараты для удаления летучих веществ.

В одном или более вариантах осуществления иминное соединение, содержащее

40 цианогруппу (и, необязательно, софункционализирующий агент), может реагировать с реакционноспособным полимером после достижения желаемой степени превращения мономеров, но перед тем, как смесь полимеризации будет погашена гасящим агентом. В одном или более вариантах осуществления реакция между иминным соединением, содержащим цианогруппу, и реакционноспособным полимером может происходить в

45 пределах 30 минут, в других вариантах осуществления в пределах 5 минут, и в других вариантах осуществления в пределах одной минуты после достижения пиковой температуры полимеризации. В одном или более вариантах осуществления реакция между иминным соединением, содержащим цианогруппу, и реакционноспособным

полимером может происходить после достижения пиковой температуры полимеризации. В других вариантах осуществления реакция между иминным соединением, содержащим цианогруппу, и реакционноспособным полимером может происходить после некоторого срока хранения реакционноспособного полимера. В одном или более вариантах

- 5 осуществления хранение реакционноспособного полимера происходит при комнатной температуре или температуре ниже комнатной, в инертной атмосфере. В одном или более вариантах осуществления реакция между иминным соединением, содержащим цианогруппу, и реакционноспособным полимером может происходить при температуре от около 10°C до около 150°C, и в других вариантах осуществления от около 20°C до
- 10 около 100°C. Время, требуемое для завершения реакции между иминным соединением, содержащим цианогруппу, и реакционноспособным полимером, зависит от различных факторов, таких как тип и количество катализатора или инициатора, используемого для получения реакционноспособного полимера, тип и количество иминного соединения, содержащего цианогруппу, а также от температуры, при которой проводится реакция
- 15 функционализации. В одном или более вариантах осуществления реакция между иминным соединением, содержащим цианогруппу, и реакционноспособным полимером может проводиться в течение периода от около 10 до 60 минут.

В одном или более вариантах осуществления после завершения или окончания реакции между реакционноспособным полимером и иминным соединением, содержащим цианогруппу (и, необязательно, софункционализирующий агент), в смесь полимеризации можно добавить гасящий агент, чтобы протонировать продукт реакции между реакционноспособным полимером и иминным соединением, содержащим цианогруппу, дезактивировать оставшиеся реакционноспособные цепи полимера и/или дезактивировать катализатор или компоненты катализатора. Гасящий реагент может включать протоносодержащее соединение, которое включает, без ограничений, спирт, карбоновую кислоту, неорганическую кислоту, воду или их смесь. Перед добавлением гасящего агента, после его добавления или вместе с ним можно добавить такой антиоксидант, как 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол. Количество применяемого антиоксиданта может находиться в диапазоне от 0,2% до 1% мас. полимерного продукта.

- 20 Дополнительно объем полимерного продукта можно наполнить маслом путем добавления масла к полимеру, который может иметь форму полимерного цемента, или полимера, растворенного или взвешенного в мономере. Практическая реализация настоящего изобретения не ограничивает количество добавляемого масла, и поэтому можно добавлять его в общепринятых количествах (например, 5–50 массовых частей
- 25 на сто массовых частей каучука (phr)). Используемые масла или наполнители, которые можно применять, включают, без ограничений, ароматические масла, парафиновые масла, нафтеновые масла, растительные масла, кроме касторового масла, масла с низким РСА, включая MES, TDAE и SRAE, тяжелые нафтеновые масла.
- 30
- 35

После того как смесь полимеризации погасили, возможно извлечение различных компонентов смеси полимеризации. В одном или более вариантах осуществления возможно извлечение непрореагировавшего мономера из смеси полимеризации. Например, можно отогнать мономер из смеси полимеризации с помощью способов, известных в данной области. В одном или более вариантах осуществления для извлечения мономера из смеси полимеризации можно применить аппарат для удаления летучих веществ. После того как мономер был извлечен из смеси полимеризации, его можно очистить, сохранить и/или вернуть в процесс полимеризации.

Полимерный продукт можно извлечь из смеси полимеризации с помощью способов, известных в данной области. В одном или более вариантах осуществления можно

использовать способы удаления растворителя и сушки. К примеру, можно извлекать полимер пропусканием смеси полимеризации через нагретый шнековый аппарат, такой как экструдер с удалением растворителя, в котором летучие вещества извлекают выпариванием при подходящих температурах (например, от около 100°C до около 5 170°C) и при атмосферном давлении или при давлении ниже атмосферного. Такая обработка служит для извлечения непрореагированного мономера, а также любого низкокипящего растворителя. В альтернативном варианте осуществления полимер можно также извлекать, подвергая смесь полимеризации удалению растворителя с помощью пара, с последующей сушкой полученной полимерной крошки в туннельной 10 печи с горячим воздухом. Полимер возможно также извлекать, подвергая смесь полимеризации непосредственно сушке в барабанной сушилке.

Считается, что в реакции между реакционноспособным полимером и иминным соединением, содержащим цианогруппу (и, необязательно, софункционализирующим агентом), получают новый функционализированный полимер, причем остаток иминного 15 соединения, содержащего цианогруппу, вводится в конец полимерной цепи. Считается, что реакционноспособный конец полимерной цепи реагирует с иминным соединением, содержащим цианогруппу. Тем не менее, точная химическая структура функционализированного полимера, полученного в каждом варианте осуществления, не известна с достаточно большой степенью уверенности, в частности, поскольку 20 структура относится к остатку, введенному в конец полимерной цепи посредством иминного соединения, содержащего цианогруппу, и, необязательно, софункционализирующего агента. Действительно, предполагают, что структура функционализированного полимера может зависеть от различных факторов, таких как условия, используемые для получения реакционноспособного полимера (например, 25 тип и количество катализатора или инициатора), и условия, используемые для реакции иминного соединения, содержащего цианогруппу (и, необязательно, софункционализирующего агента), с реакционноспособным полимером (например, типы и количества иминного соединения, содержащего цианогруппу, и софункционализирующего агента). Функционализированный полимер, полученный в 30 реакции между реакционноспособным полимером и иминным соединением, содержащим цианогруппу, можно протонировать или дополнительно модифицировать.

В одном или более вариантах осуществления функционализированные полимеры, полученные согласно данному изобретению, могут содержать ненасыщенные связи. В этих или других вариантах осуществления функционализированные полимеры возможно 35 вулканизировать. В одном или более вариантах осуществления функционализированные полимеры могут иметь температуру стеклования (T_g) ниже 0°C, в других вариантах осуществления ниже -20°C, и в других вариантах осуществления ниже -30°C. В одном варианте осуществления у этих полимеров может быть одна температура стеклования. В конкретных вариантах осуществления полимеры могут быть гидрогенизованными 40 или частично гидрогенизованными.

В одном или более вариантах осуществления функционализированные полимеры этого изобретения могут быть цис-1,4-полидиенами с содержанием цис-1,4-связей больше чем 60%, в других вариантах осуществления больше чем приблизительно 75%, в других вариантах осуществления больше чем приблизительно 90%, и в других вариантах 45 осуществления больше чем приблизительно 95%, где процентный показатель основан на числе мономерных диеновых звеньев, содержащих цис-1,4-связь, по отношению к общему числу мономерных диеновых звеньев. Содержание 1,2-связей в этих полимерах может составлять менее чем приблизительно 7%, в других вариантах осуществления

менее чем приблизительно 5%, в других вариантах осуществления менее чем приблизительно 2%, и в других вариантах осуществления менее чем приблизительно 1%, где процентный показатель основан на числе мономерных диеновых звеньев, содержащих 1,2-связь, по отношению к общему числу мономерных диеновых звеньев.

5 Остаток мономерных диеновых звеньев может содержать транс-1,4-связи. Содержание цис-1,4-, 1,2- и транс-1,4-связей можно определить посредством инфракрасной спектроскопии. Среднечисловая молекулярная масса (M_n) этих полимеров может составлять от около 1000 до около 1000 000, в других вариантах осуществления от около 5000 до около 200000, в других вариантах осуществления от около 25000 до 100 100000, и в других вариантах осуществления от около 50000 до около 120000, как определили с использованием гельпроникающей хроматографии (ГПХ) с калибровкой с полистирольными стандартами и константами Марка - Хаувинка для определяемого полимера. Распределение молекулярной массы, или полидисперсность (M_w/M_n) этих полимеров может составлять от около 1,5 до около 5,0, и в других 15 вариантах осуществления от около 2,0 до около 4,0.

В одном или более вариантах осуществления функционализированные полимеры этого изобретения могут быть полидиенами со средним или низким содержанием цис-1,4-связей. Содержание цис-1,4-связей в полимерах, которые можно получить способами анионной полимеризации, может составлять от около 10% до 60%, в других вариантах 20 осуществления от около 15% до 55%, и в других вариантах осуществления от около 20% до около 50%. Содержание 1,2-связей в этих полидиенах может составлять от около 10% до около 90%, в других вариантах осуществления от около 10% до около 60%, в других вариантах осуществления от около 15% до около 50%, и в других вариантах 25 осуществления от около 20% до около 45%. В конкретных вариантах осуществления, где полидиены получены с применением функционального инициатора анионной полимеризации, головка полимерной цепи включает функциональную группу, которая является остатком функционального инициатора.

В конкретных вариантах осуществления функционализированные полимеры этого изобретения являются сополимерами 1,3-бутадиена, стирола и, необязательно, изопрена. 30 Полимеры могут включать статистические сополимеры и блок-сополимеры.

Функционализированные полимеры этого изобретения обладают тем преимуществом, что могут обеспечивать каучуковые композиции, которые демонстрируют уменьшение гистерезиса. В частности, функционализированные полимеры используются для 35 получения каучуковых композиций, которые можно использовать для изготовления компонентов шин. Способы составления каучуковых композиций и применяемые в них добавки по существу описаны в разделе Compounding and Vulcanization of Rubber книги Rubber Technology (2nd Ed. 1973).

Каучуковые композиции можно получать с использованием одних только 40 функционализированных полимеров или вместе с другими эластомерами (т.е. полимерами, которые можно вулканизировать с образованием композиций, обладающих каучуковыми или эластомерными свойствами). Другие эластомеры, которые возможно использовать, включают натуральный и синтетический каучуки. Синтетические каучуки обычно получают полимеризацией сопряженного диенового мономера, сополимеризацией 45 сопряженного диенового мономера с другим мономером, таким как винилзамещенный ароматический мономер, или сополимеризацией этилена с одним или более α -олефинами и, необязательно, с одним или более диеновыми мономерами.

Примеры эластомеров включают натуральный каучук, синтетический полизопрен,

полибутадиен, полизобутилен-со-изопрен, неопрен, поли(этилен-со-пропилен), поли(стирол-со-бутадиен), поли(стирол-со-изопрен), поли(стирол-со-изопрен-со-бутадиен), поли(изопрен-со-бутадиен), поли(этилен-со-пропилен-со-диен), полисульфидный каучук, акриловый каучук, уретановый каучук, силиконовый каучук, эпихлоргидриновый каучук и их смеси. Эти эластомеры могут образовать мириады макромолекулярных структур, включая линейные, разветвленные и звездообразные структуры.

Каучуковые композиции могут включать наполнители, такие как неорганические и органические наполнители. Примеры органических наполнителей включают углеродную сажу и крахмал. Примеры неорганических наполнителей включают кремнезем, гидроксид алюминия, гидроксид магния, слюду, тальк (гидратированный силикат магния), и глины (гидратированные силикаты алюминия). Углеродная сажа и кремнезем - самые часто используемые наполнители при изготовлении шин. В некоторых вариантах осуществления может иметь преимущество применение смеси различных наполнителей.

В одном или более вариантах осуществления углеродные сажи включают печные

сажи, канальные сажи и ламповые сажи. Более конкретные примеры углеродной сажи включают сверхизносостойкие печные сажи, высокоизносостойкие печные сажи, износостойкие печные сажи, печные сажи для быстрой экструзии, мелкодисперсные печные сажи, полуукрепляющие печные сажи, канальные сажи средней трудности обработки, труднообрабатываемые канальные сажи, проводящие канальные сажи и ацетиленовые сажи.

В конкретных вариантах осуществления углеродные сажи могут иметь площадь поверхности (EMSA) по меньшей мере $20\text{ m}^2/\text{g}$, и в других вариантах осуществления по меньшей мере $35\text{ m}^2/\text{g}$; величины площади поверхности можно определить согласно стандарту ASTM D-1765 с использованием способа с бромидом цетилтриметиламмония (СТАВ). Углеродные сажи могут быть в гранулированном виде или в форме негранулированных хлопьев. Предпочтительная форма углеродной сажи может зависеть от типа смесительного оборудования, которое используют для смешивания каучуковой композиции.

Количество углеродной сажи, используемое в каучуковых композициях, может составлять до около 50 мас. частей на 100 мас. частей каучука (phr), причем типично от около 5 до около 40 phr.

Некоторые имеющиеся в продаже кремнеземы, которые можно использовать, включают Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 и Hi-Sil™ 190 (корпорация PPG Industries, Inc.; г. Питтсбург, штат Пенсильвания, США). Другие поставщики промышленных кремнеземов включают компании Grace Davison (г. Балтимор, штат Мэриленд), Degussa Corp. (г. Парсиппани, штат Нью-Джерси), Rhodia Silica Systems (г. Крэнбери, штат Нью-Джерси) и J.M. Huber Corp. (г. Эдисон, штат Нью-Джерси).

В одном или более вариантах осуществления кремнеземы можно охарактеризовать по их площади поверхности, что дает возможность оценить их укрепляющие свойства. Метод Брунауэра, Эммета и Теллера («БЭТ»), который описан в литературе (J. Am. Chem. Soc., vol. 60, p. 309 et seq.), служит признанным методом для определения площади поверхности. Площадь поверхности кремнезема по методу БЭТ обычно меньше чем $450\text{ m}^2/\text{g}$. Пригодные диапазоны площади поверхности включают от около 32 до около $400\text{ m}^2/\text{g}$, от около 100 до около $250\text{ m}^2/\text{g}$, и от около 150 до около $220\text{ m}^2/\text{g}$.

Значение pH кремнеземов по существу составляет от около 5 до около 7 или немного больше 7, или в других вариантах осуществления от около 5,5 до около 6,8.

В одном или более вариантах осуществления, где кремнезем применяют как

наполнитель (отдельно или в комбинации с другими наполнителями), к каучуковой композиции во время смешивания можно добавлять связывающее вещество и/или защитное вещество, чтобы усилить взаимодействие кремнезема с эластомерами.

Используемые связывающие вещества и защитные вещества описаны в патентах США №№ 3,842,111, 3,873,489, 3,978,103, 3,997,581, 4,002,594, 5,580,919, 5,583,245, 5,663,396, 5,674,932, 5,684,171, 5,684,172 5,696,197, 6,608,145, 6,667,362, 6,579,949, 6,590,017, 6,525,118, 6,342,552 и 6,683,135, которые включены в настоящий документ путем ссылки.

Количество кремнезема, применяемое в каучуковых композициях, может составлять от около 1 до около 100 phr, или в других вариантах осуществления от около 5 до около 10 80 phr. Пригодный верхний предел ограничен высокой вязкостью, которую придают кремнеземы. Когда кремнезем используют вместе с углеродной сажей, количество кремнезема можно снизить вплоть до около 1 phr; по мере снижения количества кремнезема можно применять меньшие количества связывающих веществ и защитных веществ. По существу, количества связывающих веществ и защитных веществ находятся 15 в диапазоне от около 4% до около 20% в расчете на массу использованного кремнезема.

Для отверждения каучука возможно использовать множество отвердителей (называемых также вулканизаторами), включая системы отверждения на основе серы или перекиси. Отвердители описаны в Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 20, pgs. 365–468, (3rd Ed. 1982), в частности, Vulcanization Agents and Auxiliary Materials, 20 pgs. 390–402, и A.Y. Coran, Vulcanization, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, (2nd Ed. 1989), которые включены в настоящий документ путем ссылки. Вулканизаторы можно использовать по отдельности или в комбинации.

В каучуковые композиции можно добавлять другие компоненты, которые обычно 25 применяют при составлении каучуковых композиций. Они включают ускорители, активаторы ускорителей, масла, пластификатор, воски, ингибиторы подвулканизации, технологические средства, оксид цинка, смолы для повышения клейкости, смолы для укрепления, жирные кислоты, такие как стеариновая кислота, химические пластификаторы, средства против разрушения, такие как антиоксиданты и антиозонанты. В конкретных вариантах осуществления применяемые масла включают 30 те, что обычно используются в качестве наполнителей, которые описаны выше.

Все компоненты каучуковых композиций можно смешивать в стандартном смесительном оборудовании, таком как смесители Бэнбери или Брабендер, экструдеры, пластикаторы и двухвалковые мельницы. В одном или более вариантах осуществления 35 ингредиенты смешивают в два или более этапов. На первом этапе (часто называемом этапом основного смешивания) получают так называемую базовую смесь, которая обычно включает каучуковый компонент и наполнитель. Для предотвращения преждевременной вулканизации (также известной как подвулканизация) из базовой смеси можно исключать вулканизаторы. Базовую смесь можно смешивать при начальной 40 температуре от около 25°C до около 125°C с температурой при выгрузке от около 135°C до около 180°C. После получения базовой смеси в нее можно ввести и замешать вулканизаторы на этапе окончательного смешивания, который обычно проводится при относительно низких температурах, чтобы уменьшить вероятность преждевременной 45 вулканизации. Необязательно, возможно применение дополнительных этапов смешивания, иногда называемых подмешиванием, между этапом смешивания базовой смеси и этапом окончательного смешивания. Один или более этапов подмешивания часто применяют там, где каучуковая композиция включает в качестве наполнителя кремнезем. Во время этих подмешиваний можно добавлять различные ингредиенты, включая функционализированные полимеры этого изобретения.

Процедуры и условия смешивания, особенно применимые к композициям для шин с наполнителем-кремнеземом, описаны в патентах США №№ 5,227,425, 5,719,207 и 5,717,022, а также в европейском патенте № 890,606, все из которых включены в настоящий документ путем ссылки. В одном варианте осуществления исходную базовую смесь получают посредством включения функционализированного полимера этого изобретения и кремнезема по существу при отсутствии связывающих веществ и защитных веществ.

Каучуковые композиции, полученные из функционализированного полимера этого изобретения, особенно пригодны для формирования таких элементов шины, как протекторы, подпротекторы, боковые стенки, поверхности на слое каркаса, заполнение борта и т.п. Предпочтительно функциональные полимеры этого изобретения применяются в составах протектора и боковой стенки. В одном или более вариантах осуществления эти композиции протектора или боковой стенки могут включать от около 10% до около 100% мас. функционализированного полимера, в других вариантах осуществления от около 35% до около 90% мас., и в других вариантах осуществления от около 50% до около 80% мас. в расчете на общую массу каучука в композиции.

Когда каучуковые композиции применяют для изготовления шин, эти композиции можно перерабатывать в компоненты шин согласно обычным способам изготовления шин, включая стандартные способы формования, прессования и отверждения. Обычно вулканизация выполняется нагреванием композиции, способной к вулканизации, в форме; например, композицию можно нагреть от около 140°C до около 180°C. Отверженные или поперечно-сшитые каучуковые композиции можно называть вулканизатами, и они по существу содержат трехмерные полимерные сети, которые являются термореактивными. Другие ингредиенты, такие как наполнители или технологические средства, можно равномерно распределить в поперечно-сшитой сети. Пневматические шины можно изготовить, как обсуждается в патентах США №№ 5,866,171, 5,876,527, 5,931,211 и 5,971,046, которые включены в настоящий документ путем ссылки.

С целью демонстрации практического применения настоящего изобретения были выполнены и испытаны следующие примеры. Однако эти примеры не следует рассматривать как ограничивающие объем изобретения. Объем изобретения определяется формулой изобретения.

Примеры

Пример 1

Синтез немодифицированного цис-1,4-полибутадиена

В продутый азотом реактор объемом 8 литров (2 галлона), оборудованный турбинной лопастной мешалкой, добавили 1594 г гексана и 2873 г 22,0% мас. 1,3-бутадиена в гексане. Предварительно подготовили катализатор, смешав 7,35 мл 4,32 М метилалюмоксана в толуоле, 1,56 г 22,0% мас. 1,3-бутадиена в гексане, 0,59 мл 0,537 М версатата неодима в циклогексане, 6,67 мл 1,0 М гидрида диизобутилалюминия в гексане и 1,27 мл 1,0 М хлорида диэтилалюминия в гексане. Катализатор выдержали 15 минут и загрузили в реактор. Затем температуру рубашки реактора установили на 65°C. Через приблизительно 60 минут после добавления катализатора смесь полимеризации охладили до комнатной температуры и погасили 30 мл раствора 12% мас. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в изопропаноле. Полученный полимерный цемент коагулировали с 12 литрами изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а затем просушили в барабанной сушилке. Вязкость по Муни (ML_{1+4}) для полученного полимера составила 25,1 при 100°C, как определили с помощью вискозиметра Муни компании

Alpha Technologies с широким ротором, временем разогрева одна минута и временем прогона четыре минуты. При определении с использованием гельпроникающей хроматографии (ГПХ) среднечисловая молекулярная масса (M_n) полимера составила 107 900, среднемассовая молекулярная масса (M_w) составила 215 600, и распределение молекулярной массы (M_w/M_n) составило 2,00. Инфракрасный спектроскопический анализ полимера показал содержание цис-1,4-связей 94,5%, транс-1,4-связей 4,9%, и 1,2-связей 0,6%.

Свойства немодифицированного цис-1,4-полибутадиена сведены в таблице 1.

Таблица 1. Физические свойства цис-1,4-полибутадиена

Пример №	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6 (сравнительный)	Пример 7 (сравнительный)
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	Модифицированный цианоимином А	Модифицированный цианоимином В	Модифицированный цианоимином С	Модифицированный цианоимином А	Модифицированный бензонитрилом
ML ₁₊₄ при 100°C	25,1	44,7	28,3	31,5	29,9	26,9	29,5
M_n	107 900	137 200	72 200	109 600	106 300	107 600	111 800
M_w	215 600	266 500	184 300	218 900	208 800	197 000	222 500
M_w/M_n	2,00	1,94	2,55	2,00	1,97	1,83	1,99
% цис-1,4-связей	94,5	96,6	95,1	95,1	95,1	94,4	94,6
% транс-1,4-связей	4,9	2,8	4,3	4,3	4,3	5,1	4,8
% 1,2-связей	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6

Пример 2

Синтез немодифицированного цис-1,4-полибутадиена

В продутый азотом реактор объемом 8 литров (2 галлона), оборудованный турбинной лопастной мешалкой, добавили 1594 г гексана и 2873 г 22,0% мас. 1,3-бутадиена в гексане. Предварительно приготовили катализатор, смешав 5,14 мл 4,32 М метилалюмоксана в толуоле, 1,09 г 22,0% мас. 1,3-бутадиена в гексане, 0,43 мл 0,537 М версатата неодима в циклогексане, 4,80 мл 1,0 М гидрида дизобутилалюминия в гексане и 0,89 мл 1,0 М хлорида диэтилалюминия в гексане. Катализатор выдержали 15 минут и загрузили в реактор. Затем температуру рубашки реактора установили на 65°C. Через приблизительно 85 минут после добавления катализатора смесь полимеризации охладили до комнатной температуры и погасили 30 мл раствора 12% мас. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в изопропаноле.

Полученный полимерный цемент коагулировали с 12 литрами изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а затем просушили в барабанной сушилке. Свойства полученного полимера сведены в таблице 1.

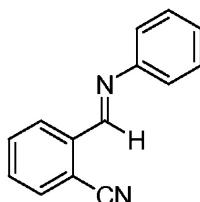
Пример 3

Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного N-(2-цианобензилиден)анилином (цианоимином А)

В продутый азотом реактор объемом 8 литров (2 галлона), оборудованный турбинной лопастной мешалкой, добавили 1415 г гексана и 3053 г 20,8% мас. 1,3-бутадиена в гексане. Предварительно приготовили катализатор, смешав 7,35 мл 4,32 М метилалюмоксана в толуоле, 1,65 г 20,8% мас. 1,3-бутадиена в гексане, 0,59 мл 0,537 М версатата неодима в циклогексане, 6,67 мл 1,0 М гидрида дизобутилалюминия в гексане и 1,27 мл 1,0 М хлорида диэтилалюминия в гексане. Катализатор выдержали 15 минут и загрузили в реактор. Затем температуру рубашки реактора установили на 65°C. Через приблизительно 60 минут после добавления катализатора смесь полимеризации охладили

до комнатной температуры.

Около 348 г полученного немодифицированного полимерного цемента (т.е. псевдоживого полимерного цемента) перенесли из реактора в продутую азотом бутыль, а затем добавили 3,76 мл 0,292 М N-(2-цианобензилиден)анилина (цианоимина А) в толуоле. Бутыль переворачивали в течение 30 минут в водяной бане с температурой 65°C. Полученный полимерный цемент погасили 3 мл раствора 12% мас. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в изопропаноле, коагулировали с 2 литрами изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а затем просушили в барабанной сушилке. Свойства полученного полимера сведены в таблице 1. Структура цианоимина А показана ниже.



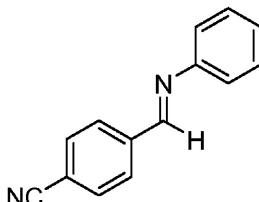
Цианоимин А

Пример 4

Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного N-(4-цианобензилиден)анилином

(цианоимином В)

Около 344 г псевдоживого полимерного цемента, синтезированного как описано в примере 3, перенесли из реактора в продутую азотом бутыль, а затем добавили 3,88 мл 0,497 М N-(4-цианобензилиден)анилина (цианоимина В) в толуоле. Бутыль переворачивали в течение 30 минут в водяной бане с температурой 65°C. Полученный полимерный цемент погасили 3 мл раствора 12% мас. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в изопропаноле, коагулировали с 2 литрами изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а затем просушили в барабанной сушилке. Свойства полученного полимера сведены в таблице 1. Структура цианоимина В показана ниже.

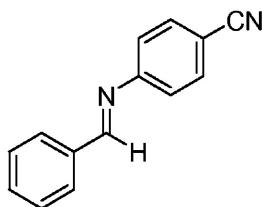


Цианоимин В

Пример 5

Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного N-бензилиден-4-цианоанилином (цианоимином С)

Около 355 г псевдоживого полимерного цемента, синтезированного как описано в примере 3, перенесли из реактора в продутую азотом бутыль, а затем добавили 3,96 мл 0,503 М N-бензилиден-4-цианоанилина (цианоимина С) в толуоле. Бутыль переворачивали в течение 30 минут в водяной бане с температурой 65°C. Полученный полимерный цемент погасили 3 мл раствора 12% мас. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в изопропаноле, коагулировали с 2 литрами изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а затем просушили в барабанной сушилке. Свойства полученного полимера сведены в таблице 1. Структура цианоимина С показана ниже.



Цианоимин С

Пример 6 (сравнительный пример)

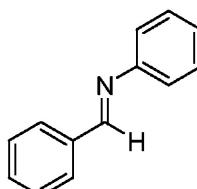
Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного N-бензилиденанилином (имином

10 А)

Около 414 г псевдоживого полимерного цемента, синтезированного как описано в примере 3, перенесли из реактора в продутую азотом бутыль, а затем добавили 4,68 мл 0,495 М N-бензилиденанилина (имины А) в толуоле. Бутыль переворачивали в течение 30 минут в водяной бане с температурой 65°C. Полученный полимерный цемент погасили 3

15 мл раствора 12% мас. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в изопропаноле, коагулировали с 2 литрами изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а затем просушили в барабанной сушилке. Свойства полученного полимера сведены в таблице 1.

Структура имина А показана ниже.



Имин А

Пример 7 (сравнительный пример)

Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного бензонитрилом (PhCN)

Около 423 г псевдоживого полимерного цемента, синтезированного как описано в примере 3, перенесли из реактора в продутую азотом бутыль, а затем добавили 4,03 мл 0,676 М бензонитрила (PhCN) в толуоле. Бутыль переворачивали в течение 30 минут в водяной бане с температурой 65°C. Полученный полимерный цемент погасили 3 мл

30 раствора 12% мас. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в изопропаноле, коагулировали с 2 литрами изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а затем просушили в барабанной сушилке. Свойства полученного полимера сведены в таблице 1.

35 Примеры 8–14

Оценка рецептуры композиций цис-1,4-полибутадиена, модифицированного цианоиминами А–С, иминами А и бензонитрилом по сравнению с немодифицированным цис-1,4-полибутадиеном

Образцы цис-1,4-полибутадиена, полученного в примерах 1–7, оценивали в каучуковой 40 композиции, наполненной углеродной сажей. Композиции вулканизаторов представлены в таблице 2, в которой числа выражены в массовых частях на сто массовых частей всего каучука (phr).

Таблица 2. Композиции каучуковых вулканизаторов, полученных из цис-1,4-45 полибутадиена

Ингредиент	Количество (phr)
Образец цис-1,4-полибутадиена	80
Полизопрен	20

Углеродная сажа HAF	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 неотверженной каучуковой композиции определяли

при 130°C с помощью вискозиметра Муни компании Alpha Technologies с широким ротором, временем разогрева одна минута и временем прогона четыре минуты. Данные о гистерезисе ($tg \delta$) и эффекте Пэйна ($\Delta G'$) вулканизатов были получены в динамическом эксперименте с колебательной деформацией, который проводили при 50°C и 15 Гц, причем деформация колебалась от 0,1% до 20%. $\Delta G'$ представляет собой разность между G' при деформации 0,1% и G' при деформации 20%. Физические свойства вулканизатов сведены в таблице 3. На фиг. 1 построен график $tg \delta$ как функции вязкости по Муни для композиции.

Таблица 3. Физические свойства каучуковых вулканизатов, полученных из цис-1,4-полибутиадиена

Пример №	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11	Пример 12	Пример 13 (сравнительный)	Пример 14 (сравнительный)
Использованный полимер	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	Модифицированный цианоимином А	Модифицированный цианоимином В	Модифицированный цианоимином С	Модифицированный имином А	Модифицированный бензонитрилом
ML_{1+4} для композиции при 130°C	49,6	69,1	56,0	54,0	56,9	51,4	51,5
$tg \delta$ при 50°C, 3% деформации	0,143	0,121	0,102	0,122	0,114	0,137	0,134
$\Delta G'$ (МПа)	2,88	2,38	1,45	2,16	2,00	2,52	2,68

Как видно в таблице 3 и на фиг. 1, при одинаковой вязкости по Муни для композиций образцы цис-1,4-полибутиадиена, модифицированные цианоиминами А, В и С, показывают меньшие $tg \delta$, чем немодифицированный полимер, указывая на то, что модификация цис-1,4-полибутиадиена цианоиминами А, В и С уменьшает гистерезис. При одинаковой вязкости по Муни для композиций образцы цис-1,4-полибутиадиена, модифицированные цианоиминами А, В и С, показывают меньшие $\Delta G'$, чем немодифицированный полимер, указывая на то, что эффект Пэйна уменьшился благодаря усилиению взаимодействия между модифицированным полимером и углеродной сажей. Напротив, образы цис-1,4-полибутиадиена, модифицированные имином А или бензонитрилом, показывают отсутствие или очень слабое уменьшение гистерезиса по сравнению с немодифицированным полимером.

Специалистам в данной области будут очевидны разнообразные модификации и вариации, которые не выходят за рамки объема и сущности данного изобретения. Это изобретение не должно ограничиваться иллюстрирующими вариантами осуществления, изложенными в настоящем документе.

(57) Формула изобретения

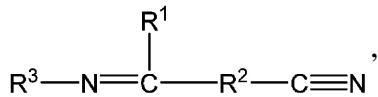
1. Способ получения функционализированного полимера, включающий в себя этапы,

на которых:

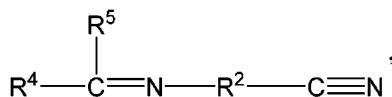
(i) полимеризуют сопряженный диеновый мономер и, необязательно, сополимеризуемый с ним мономер с образованием полимера, имеющего реакционноспособный конец цепи; и

5 (ii) реакционноспособный конец цепи полимера реагирует с иминным соединением, содержащим цианогруппу,

где иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой I



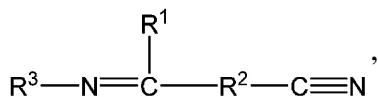
где R^1 представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу, R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, а R^3 представляет собой одновалентную органическую группу, или где R^1 и R^2 объединяются с 15 образованием трехвалентной органической группы; или формулой II



где R^4 и R^5 , каждый независимо, представляют собой атом водорода или

20 одновалентную органическую группу, а R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, или где R^4 и R^5 объединяются с образованием двухвалентной органической группы.

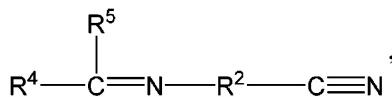
25 2. Способ по п. 1, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой I



где R^1 представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу,

30 R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, а R^3 представляет собой одновалентную органическую группу, или где R^1 и R^2 объединяются с образованием трехвалентной органической группы.

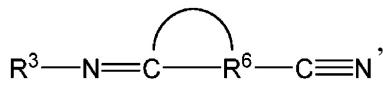
35 3. Способ по п. 1, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой II



где R^4 и R^5 , каждый независимо, представляют собой атом водорода или

40 одновалентную органическую группу, а R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, или где R^4 и R^5 объединяются с образованием двухвалентной органической группы.

45 4. Способ по п. 2, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой III

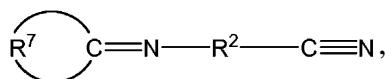


где R^3 представляет собой одновалентную органическую группу, а R^6 представляет

собой трехвалентную органическую группу.

5. Способ по п. 2, где R^1 , R^2 и R^3 не имеют гетероциклических групп.

6. Способ по п. 3, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой IV



где R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, а R^7 представляет собой двухвалентную органическую группу.

10 7. Способ по п. 3, где R^2 , R^4 и R^5 не имеют гетероциклических групп.

8. Способ по п. 4, где R^3 и R^6 не имеют гетероциклических групп.

9. Способ по п. 6, где R^2 и R^7 не имеют гетероциклических групп.

10 10. Способ по п. 1, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, 15 представляет собой N-(цианогидрокарбилиден)гидрокарбиламин, N-гидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин, N-(цианоциклогидрокарбилиден)гидрокарбиламин или N-циклогидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин.

11. Способ по п. 10, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, представляет собой N-(цианогидрокарбилиден)гидрокарбиламин, который выбирают 20 из группы, состоящей из N-[α -(цианоарил)гидрокарбилиден]ариламина, N-(цианоалкилиден)алкиламина, N-[α -(цианоарил)гидрокарбилиден]алкиламина и N-(цианоалкилиден)ариламина.

12. Способ по п. 10, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, 25 представляет собой N-гидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин, который выбирают из группы, состоящей из N-(α -арилгидрокарбилиден)(цианоарил)амина, N-алкилиден(цианоалкил)амина, N-(α -арилгидрокарбилиден)(цианоалкил)амина и N-алкилиден(цианоарил)амина.

13. Способ по п. 10, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, 30 представляет собой N-(цианоциклогидрокарбилиден)гидрокарбиламин, который выбирают из группы, состоящей из N-(цианоциклогидрокарбилиден)алкиламина и N-(цианоциклогидрокарбилиден)ариламина.

14. Способ по п. 10, в котором иминное соединение, содержащее цианогруппу, 35 представляет собой N-циклогидрокарбилиден(цианогидрокарбил)амин, который выбирают из группы, состоящей из N-циклогидрокарбилиден(цианоалкил)амина и N-циклогидрокарбилиден(цианоарил)амина.

15. Способ по п. 1, в котором на указанном этапе полимеризации применяют комплексный катализатор.

16. Способ по п. 15, в котором комплексный катализатор представляет собой катализатор на основе лантанида.

40 17. Способ по п. 16, в котором катализатор на основе лантанида включает: (а) лантанид содержащее соединение; (б) алкилирующий агент и (с) источник галогена.

18. Способ по п. 17, в котором алкилирующий агент включает алюмоксан и алюминийорганическое соединение, представленное формулой $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, где каждый R, который может быть одинаковым или отличаться, представляет собой одновалентную 45 органическую группу, которая присоединена к атому алюминия через атом углерода, где каждый X, который может быть одинаковым или отличаться, представляет собой атом водорода, атом галогена, карбоксилатную группу, алcoxидную группу или арилоксидную группу, и где n является целым числом от 1 до 3.

19. Способ по п. 16, в котором указанный этап полимеризации мономера происходит внутри смеси полимеризации, включающей меньше 20% мас. органического растворителя.

20. Способ по п. 1, в котором на указанном этапе полимеризации применяют

⁵ инициатор анионной полимеризации.

21. Способ по п. 20, в котором инициатор анионной полимеризации представляет собой литийорганическое соединение.

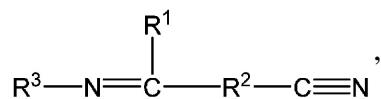
22. Способ по п. 1, дополнительно включающий в себя этап, на котором протонируют полимер после указанного этапа реагирования.

¹⁰ 23. Функционализированный полимер, полученный посредством этапов, на которых:

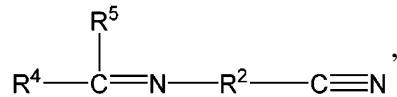
(i) полимеризуют сопряженный диеновый мономер и, необязательно, сополимеризуемый с ним мономер с образованием полимера, имеющего реакционноспособный конец цепи; и

(ii) реакционноспособный конец цепи полимера реагирует с иминным соединением,

¹⁵ содержащим цианогруппу, где иминное соединение, содержащее цианогруппу, определяется формулой I



²⁰ где R^1 представляет собой атом водорода или одновалентную органическую группу, R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, а R^3 представляет собой одновалентную органическую группу, или где R^1 и R^2 объединяются с образованием трехвалентной органической группы; или формулой II

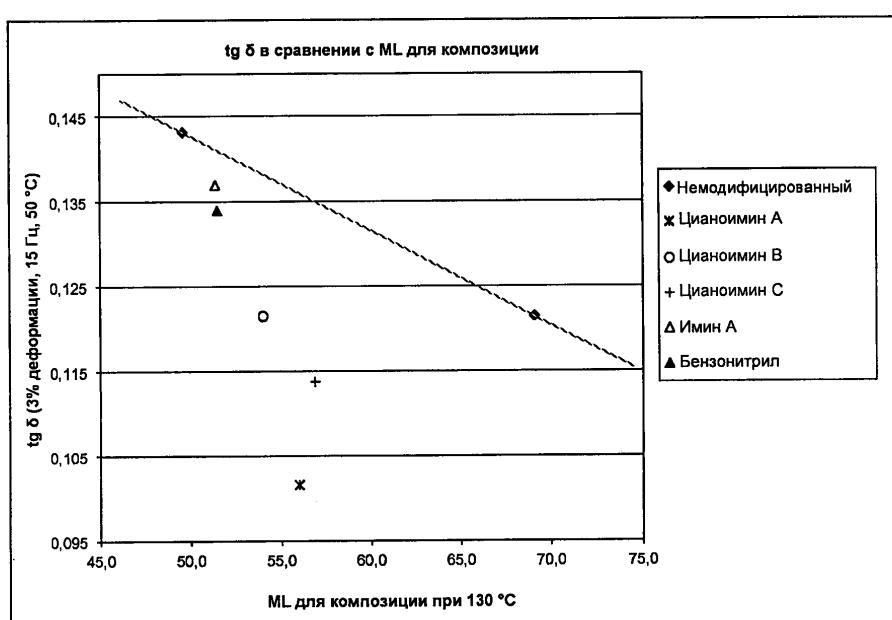


²⁵ где R^4 и R^5 , каждый независимо, представляют собой атом водорода или одновалентную органическую группу, а R^2 представляет собой связь или двухвалентную органическую группу, или где R^4 и R^5 объединяются с образованием двухвалентной органической группы.

24. Компонент шины, полученный с применением функционализированного полимера по п. 23.

³⁰ 25. Композиция, способная к вулканизации, содержащая:

³⁵ функционализированный полимер по п. 23, наполнитель и вулканизирующий агент.

**Фиг. 1**