



(51) МПК
C08F 236/04 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013108955/04, 26.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.07.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 30.07.2010 JP 2010-173157;
 04.02.2011 JP 2011-023407

(45) Опубликовано: 20.09.2014 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 09-291121 A, 11.11.1997. JP 11-130828 A, 18.05.1999. JP 2000-256423 A, 19.09.2000. JP 2002-322224 A, 08.11.2002. JP 2008-280384 A, 20.11.2008. WO 2008/146643 A1, 04.12.2008. RU 2348653 C2, 10.03.2009

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 28.02.2013

(86) Заявка РСТ:
 JP 2011/004229 (26.07.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2012/014459 (02.02.2012)

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

(72) Автор(ы):

**ХОРИКАВА Ясуо (JP),
 КАИТА Содзиро (JP),
 ТАРДИФ Оливье (JP),
 МАЦУСИТА Дзунко (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН (JP)

RU 2 528 410 С1

(54) СОПОЛИМЕР, КАУЧУКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СШИТАЯ КАУЧУКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ И ПОКРЫШКА

(57) Реферат:

Изобретение относится к сополимеру сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина. Сополимер сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина содержит сополимер с монотонным изменением состава по цепи, включающий: по меньшей мере одного представителя, выбранного из блочной последовательности, содержащей мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина; и

статистическую последовательность, содержащую статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и мономерные звенья несопряженного олефина, при этом компонент несопряженного олефина включает структуру цепи, которая не содержит множества длинноцепочечных блочных компонентов несопряженного олефина с абсолютной молекулярной массой большей чем 10000, в то время как она содержит множество короткоцепочечных блочных компонентов несопряженного олефина с абсолютной

RU 2 528 410 С1

молекулярной массой меньше чем 10000. Заявлена также каучуковая композиция и покрывка. Технический результат - полученный сополимер используют для получения каучука с

хорошей теплостойкостью и усталостной прочностью при изгибе. 3 н. и 14 з.п. ф-лы, 3 табл., 7 ил., 6 пр.

R U 2 5 2 8 4 1 0 C 1

R U 2 5 2 8 4 1 0 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 236/04 (2006.01)
C08F 210/00 (2006.01)
C08F 297/08 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013108955/04, 26.07.2011**(24) Effective date for property rights:
26.07.2011

Priority:

(30) Convention priority:
30.07.2010 JP 2010-173157;
04.02.2011 JP 2011-023407(45) Date of publication: **20.09.2014** Bull. № 26(85) Commencement of national phase: **28.02.2013**(86) PCT application:
JP 2011/004229 (26.07.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/014459 (02.02.2012)Mail address:
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):

KhORIKAVA Jasuo (JP),
KAITA Sodziro (JP),
TARDIF Oliv'e (JP),
MATsUSITA Dzunko (JP)

(73) Proprietor(s):

BRIDZhSTOUN KORPOREJShN (JP)(54) **COPOLYMER, RUBBER COMPOSITION, CROSS-LINKED RUBBER COMPOSITION AND TYRE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: copolymer of a conjugated diene compound and an unconjugated olefin contains a copolymer with monotonous variation of composition on the chain, which includes: at least one representative selected from a block sequence comprising monomer links of a conjugated diene compound, and a block sequence comprising monomer links of an unconjugated olefin; and a random sequence comprising randomly arranged monomer links of a conjugated diene compound and monomer links of an unconjugated olefin, wherein the unconjugated olefin component

includes a chain structure which does not include a plurality of long-chain block components of an unconjugated olefin with absolute molecular weight greater than 10000, wherein the structure comprises a plurality of short-chain block components of an unconjugated olefin with absolute molecular weight less than 10000. Also disclosed is a rubber composition and a tyre.

EFFECT: copolymer is used to produce rubber with good heat-resistance and bending fatigue strength.

17 cl, 3 tbl, 7 dwg, 6 ex

RU 2 528 410 C1

RU 2 528 410 C1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретения относится к сополимеру сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина, каучуковой композиции, сшитой каучуковой композиции и покрышке, а, говоря более конкретно, к сополимеру с монотонным изменением
5 состава по цепи, используемому для изготовления каучука, характеризующегося превосходными теплостойкостью и изгибной усталостной прочностью, каучуковой композиции, содержащей данный сополимер с монотонным изменением состава по цепи, сшитой каучуковой композиции, полученной в результате сшивания данной каучуковой композиции, и покрышке, изготовленной при использовании данной
10 каучуковой композиции или данной сшитой каучуковой композиции.

Уровень техники

По меньшей мере два различных мономера могут быть заподимеризованы в одной и той же полимеризационной системе для получения сополимера, содержащего данные различные мономерные звенья, расположенные в виде повторяющихся звеньев в одной
15 полимерной цепи, и таким образом полученный сополимер при классификации можно отнести к категориям статистического сополимера, чередующегося сополимера, блок-сополимера или привитого сополимера, в зависимости от компоновки мономерных звеньев. Однако отсутствуют какие-либо сообщения о компоновке мономерных звеньев при реакции полимеризации сопряженного диенового соединения и несопряженного
20 олефина.

Например, в публикации JP 2000-154210 A (источнике патентной литературы 1) описывается катализатор полимеризации сопряженного диена, при этом катализатор содержит соединение переходного металла из группы IV, которое включает циклопентадиеновую кольцевую структуру, где в качестве примера мономера,
25 сополимеризуемого с сопряженным диеном, приводится α -олефин, такой как этилен. Однако к компоновке мономерных звеньев в сополимере не обращаются. Кроме того, в публикации JP 2006-249442 A (источнике патентной литературы 2) описывается сополимер α -олефина и сопряженного диенового соединения, но к компоновке мономерных звеньев в сополимере не обращаются. Кроме того, в публикации JP 2006-
30 503141 A (источнике патентной литературы 3) описывается этилен/бутадиеновый сополимер, синтезированный при использовании каталитической системы, состоящей из специфического металлоорганического комплекса, но описывается просто то, что в сополимер бутадиен в качестве мономера вставляется в форме транс-1,2-циклогексана без какого-либо обращения к компоновке мономерных звеньев в сополимере. Само
35 собой разумеется, что никакого обращения или указания не делается в отношении изготовления каучука, который содержит мономерные звенья, расположенные в структуре с монотонным изменением состава по цепи в сополимере для получения, тем самым, превосходных теплостойкости и изгибной усталостной прочности.

В дополнение к этому, в публикации JP 11-228743 A (источнике патентной литературы
40 4) описывается ненасыщенная эластомерная композиция, образованная из сополимера на основе ненасыщенного олефина и каучука, но описывается просто то, что мономерные звенья в сополимере расположены случайным образом. Само собой разумеется, что никакого обращения или указания не делается в отношении изготовления каучука, который содержит мономерные звенья, расположенные в структуре с
45 монотонным изменением состава по цепи в сополимере для получения, тем самым, превосходных теплостойкости и изгибной усталостной прочности.

Краткое раскрытие изобретения

Техническая проблема

С учетом вышеизложенного цель настоящего изобретения заключается в предложении: сополимера сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина с монотонным изменением состава по цепи, который используют для изготовления каучука, характеризующегося превосходными теплостойкостью и изгибной усталостной прочностью; каучуковой композиции, содержащей данный сополимер с монотонным изменением состава по цепи; сшитой каучуковой композиции, полученной в результате сшивания данной каучуковой композиции; и покрышки, изготовленной при использовании данной каучуковой композиции или данной сшитой каучуковой композиции.

Решение проблемы

В результате проведения интенсивного исследования в связи с решением вышеупомянутых проблем изобретатели настоящего изобретения обнаружили нижеследующее и сделали настоящее изобретение. То есть в случае введения сопряженного диенового соединения в полимеризационную систему для сополимеризации сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина сопряженное диеновое соединение может быть введено в присутствии несопряженного олефина для контролируемого выдерживания компоновки мономерных звеньев в сополимере и получения, тем самым, сополимера с монотонным изменением состава по цепи.

То есть сополимером, соответствующим настоящему изобретению, является сополимер сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина, при этом сополимером является сополимер с монотонным изменением состава по цепи, включающий: по меньшей мере одного представителя, выбираемого из блочной последовательности, содержащей мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина; и статистическую (случайную) последовательность, содержащую статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и мономерные звенья несопряженного олефина.

В данном случае сополимер с монотонным изменением состава по цепи в настоящем документе относится к сополимеру, образованному из по меньшей мере одного представителя, выбираемого из блочной последовательности, содержащей мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина (при этом блочную последовательность также называют блочной структурой), и статистической последовательности (также называемой статистической структурой), содержащей статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и мономерные звенья несопряженного олефина. В соответствии с настоящим изобретением блочная структура относится к структуре, содержащей компоненты, имеющие абсолютную молекулярную массу, большую чем 10000; в то время как статистическая структура относится к структуре, содержащей компоненты, имеющие абсолютную молекулярную массу, составляющую 10000 или менее. Например, в случае содержания сополимером: бутадиенового звена *a*, имеющего абсолютную молекулярную массу, большую чем 10000; этиленового звена *b*, имеющего абсолютную молекулярную массу 3000; бутадиенового звена *c*, имеющего абсолютную молекулярную массу 2000; этиленового звена *d*, имеющего абсолютную молекулярную массу 5000; и бутадиенового звена *e*, имеющего абсолютную молекулярную массу 3000, при этом звенья от *a* до *e* сочленяются друг с другом в указанном порядке, блочная структура относится к бутадиеновому звену *a*, в то время как статистическая структура относится к части, где этиленовое

звено b, бутадиеновое звено c, этиленовое звено d и бутадиеновое звено e сочленяются друг с другом.

Другими словами, сополимер с монотонным изменением состава по цепи характеризуется непрерывным или дискретным распределением композиции, содержащей компонент сопряженного диенового соединения и компонент несопряженного олефина. В данном случае компонент несопряженного олефина предпочтительно включает структуру цепи, которая не содержит множества длинноцепочечных блочных компонентов несопряженного олефина (имеющих высокую молекулярную массу: абсолютную молекулярную массу, большую чем 10000), в то время как она содержит множество короткоцепочечных блочных компонентов несопряженного олефина (имеющих низкую молекулярную массу: абсолютную молекулярную массу, меньшую чем 10000).

В сополимере, соответствующем настоящему изобретению, уровень содержания цис-1,4-связей в звене сопряженного диенового соединения (звене, полученном из сопряженного диенового соединения) составляет предпочтительно по меньшей мере 30%, более предпочтительно составляет по меньшей мере 50%.

Уровень содержания 1,2-аддуктов (в том числе 3,4-аддуктов) в звене сопряженного диенового соединения (уровень содержания звеньев 1,2-аддуктов (в том числе звеньев 3,4-аддуктов) в звене, полученном из сопряженного диенового соединения) составляет предпочтительно 5% или менее.

В еще одном предпочтительном примере сополимера настоящего изобретения несопряженный олефин (звено, полученное из несопряженного олефина) составляет от более чем 0% (мол.) до 50% (мол.) и менее. В данном случае несопряженный олефин (звено, полученное из несопряженного олефина) предпочтительно составляет от более чем 0% (мол.) до 40% (мол.) и менее.

В еще одном предпочтительном примере сополимера, соответствующего настоящему изобретению, сополимер с монотонным изменением состава по цепи включает любую одну из структур $(A-B)_x$, $A-(B-A)_x$ и $B-(A-B)_x$ (где A представляет собой статистическую последовательность, содержащую статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина, B является одним представителем, выбираемым из блочной последовательности, содержащей мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина, а x представляет собой целое число, составляющее по меньшей мере 1).

Сополимер, соответствующий настоящему изобретению, предпочтительно имеет полистирольную эквивалентную средневесовую молекулярную массу в диапазоне от 10000 до 10000000.

Сополимер, соответствующий настоящему изобретению, предпочтительно характеризуется молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n), составляющим 10 или менее, которое более предпочтительно составляет 5 или менее.

В одном предпочтительном примере сополимера, соответствующего настоящему изобретению, несопряженным олефином является ациклический олефин.

В еще одном предпочтительном примере сополимера настоящего изобретения несопряженный олефин содержит от 2 до 10 атомов углерода.

В сополимере, соответствующем настоящему изобретению, несопряженный олефин предпочтительно является по меньшей мере одним олефином, который выбирают из группы, состоящей из этилена, пропилена и 1-бутена, и более предпочтительно несопряженный олефин представляет собой этилен.

В еще одном предпочтительном примере сополимера, соответствующего настоящему изобретению, сопряженное диеновое соединение является по меньшей мере одним, которое выбирают из группы, состоящей из 1,3-бутадиена и изопрена.

5 Каучуковая композиция, соответствующая настоящему изобретению, содержит сополимер настоящего изобретения.

Каучуковая композиция, соответствующая настоящему изобретению, предпочтительно содержит сополимер в каучуковом компоненте.

10 Каучуковая композиция, соответствующая настоящему изобретению, предпочтительно содержит, в расчете на 100 массовых частей каучукового компонента, армирующий наполнитель в количестве в диапазоне от 5 массовых частей до 200 массовых частей и сшиватель в количестве в диапазоне от 0,1 массовой части до 20 массовых частей.

Сшитую каучуковую композицию, соответствующую настоящему изобретению, получают в результате сшивания каучуковой композиции настоящего изобретения.

15 Покрышку, соответствующую настоящему изобретению, изготавливают при использовании каучуковой композиции настоящего изобретения или сшитой каучуковой композиции настоящего изобретения.

Достигаемые по изобретению преимущества

20 Настоящее изобретение способно обеспечить получение: сополимера сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина с монотонным изменением состава по цепи, который используют для изготовления каучука, характеризующегося превосходными теплостойкостью и изгибной усталостной прочностью; каучуковой композиции, содержащей данный сополимер с монотонным изменением состава по цепи; сшитой каучуковой композиции, полученной в результате сшивания данной каучуковой композиции; и покрышки, изготовленной при использовании данной каучуковой композиции или данной сшитой каучуковой композиции.

Краткое описание чертежей

Настоящее изобретение будет дополнительно описываться ниже со ссылками на прилагаемые чертежи, где:

30 фиг.1 представляет собой вид спектра ^{13}C -ЯМР для сополимера А;
фиг.2 демонстрирует кривую ДСК для сополимера А;

фиг.3 представляет собой вид спектра ^{13}C -ЯМР для сополимера В;
фиг.4 демонстрирует кривую ДСК для сополимера В;

35 фиг.5 демонстрирует кривую ДСК для сополимера С;
фиг.6 демонстрирует кривую ДСК для сополимера D; и
фиг.7 демонстрирует кривую ДСК для сополимера Е.

Раскрытие вариантов осуществления изобретения

Сополимер

40 Ниже в настоящем документе настоящее изобретение будет описываться подробно. Настоящее изобретение предлагает сополимер сопряженного диенового соединения и сополимер несопряженного олефина, который является сополимером с монотонным изменением состава по цепи, включающим: по меньшей мере, одного представителя, выбираемого из блочной последовательности, содержащей мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина; и статистическую последовательность, содержащую статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и мономерные звенья несопряженного олефина. Сополимер настоящего изобретения является сополимером с монотонным изменением состава по

цепи и, таким образом, характеризуется высоким разрушающим напряжением благодаря наличию блочной последовательности при одновременном выгодном использовании также и статистической последовательности.

5 В данном случае статистическая последовательность обеспечивает достижение выгоды, например, в результате обеспечения введения в основную цепь сополимера несопряженного олефина, демонстрирующего характеристики теплостойкости и тому подобное, не вызывая возникновения макрофазного разделения сополимера.

Сополимер с монотонным изменением состава по цепи, получаемый в соответствии с настоящим изобретением, идентифицируют в основном при использовании
10 дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В данном случае дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляет собой метод измерения, соответствующий документу JIS K 7121-1987. Говоря конкретно, когда в методе ДСК наблюдают температуру стеклования и температуру
15 кристаллизации, производных от блочной последовательности, содержащей мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и температуры кристаллизации, производной от блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина, это значит то, что сополимер включает блочную последовательность, содержащую мономерные звенья сопряженного диенового
20 соединения, или блочную последовательность, содержащую мономерные звенья несопряженного олефина, образованные в нем. Кроме того, при наблюдении в методе ДСК в дополнение к температуре кристаллизации, производной от блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина, широкого пика на стороне более низкотемпературной области, чем пик температуры
25 кристаллизации, это значит то, что сополимер включает статистическую последовательность, содержащую статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и мономерные звенья несопряженного олефина, образованную в нем, в дополнение к блочной последовательности (включающей блок, имеющий низкую молекулярную массу), содержащей мономерные звенья
30 несопряженного олефина. Однако когда в методе ДСК не наблюдается температуры кристаллизации, производной от блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина, это значит то, что сополимер имеет компоновку, которая включает только полностью статистическую компоновку мономерных звеньев несопряженного олефина без включения блочной последовательности, имеющей низкую
35 молекулярную массу.

Сополимеру настоящего изобретения не свойственна проблема в связи с уменьшением молекулярной массы, и на его средневесовую молекулярную массу (M_w) каких-либо конкретных ограничений не накладывают. Однако, с учетом применения полимерных материалов, полистирольная эквивалентная средневесовая молекулярная масса (M_w)
40 сополимера находится в диапазоне предпочтительно от 10000 до 10000000, более предпочтительно от 10000 до 1000000, а в особенности предпочтительно от 50000 до 600000. Кроме того, молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n), полученное в виде соотношения между средневесовой молекулярной массой (M_w) и среднечисленной молекулярной массой (M_n), составляет предпочтительно 10 и менее, а более
45 предпочтительно 5 и менее. В данном случае средняя молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение могут быть определены по методу гельпроникающей хроматографии (ГПХ) при использовании полистирола в качестве стандартного эталонного материала.

В соответствии с сополимером настоящего изобретения уровень содержания цис-1,4-связей в звене сопряженного диенового соединения (звене, полученном из сопряженного диенового соединения) составляет предпочтительно по меньшей мере 30%, более предпочтительно по меньшей мере 50%, а в особенности предпочтительно по меньшей мере 75%. Уровень содержания цис-1,4-связей в звене сопряженного диенового соединения (звене, полученном из сопряженного диенового соединения) составляет, кроме того, более предпочтительно по меньшей мере 80%, кроме того, еще более предпочтительно по меньшей мере 90%, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 95%. Уровень содержания цис-1,4-связей в звене сопряженного диенового соединения (звене, полученном из сопряженного диенового соединения), составляющий 30% и более, делает возможным выдерживание низкой температуры стеклования (T_g), что улучшает физическое свойство, такое как износостойкость.

Уровень содержания цис-1,4-связей соответствует количеству в звене, полученном из сопряженного диенового соединения, а не доле по отношению к совокупному сополимеру.

В соответствии с сополимером настоящего изобретения уровень содержания несопряженного олефина (звена, полученного из несопряженного олефина) находится в диапазоне предпочтительно от более чем 0% (мол.) до 50% (мол.), а, кроме того, более предпочтительно от более чем 0% (мол.) до 40% (мол.). Уровень содержания несопряженного олефина (звена, полученного из несопряженного олефина), попадающий в пределы указанных выше диапазонов, способен эффективно улучшить теплостойкость, не приводя к возникновению макрофазного разделения сополимера.

С другой стороны, в соответствии с сополимером настоящего изобретения уровень содержания сопряженного диенового соединения (звена, полученного из сопряженного диенового соединения) находится в диапазоне предпочтительно от 50% (мол.) до менее чем 100% (мол.), а, кроме того, более предпочтительно от 60% (мол.) до менее чем 100% (мол.). При попадании уровня содержания сопряженного диенового соединения (звена, полученного из сопряженного диенового соединения) в пределы указанных выше диапазонов, сополимер настоящего изобретения делает возможным однородное поведение как эластомера.

В соответствии с сополимером настоящего изобретения примеры структуры сополимера с монотонным изменением состава по цепи включают $(A-B)_x$, $A-(B-A)_x$ и $B-(A-B)_x$. В данном случае А представляет собой статистическую последовательность, содержащую статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина; В представляет собой блочную последовательность, содержащую мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и блочную последовательность, содержащую мономерные звенья несопряженного олефина; а x представляет собой целое число, составляющее по меньшей мере 1. В данном случае блочная последовательность также включает многоблочную последовательность. Кроме того, блок-сополимер, включающий множество структур $(X-Y)$ или $(Y-X)$, относится к многоблочной последовательности (в которой: X обозначает блочную последовательность, содержащую мономерные звенья несопряженного олефина; а Y обозначает блочную последовательность, содержащую мономерные звенья сопряженного диенового соединения).

Сопряженное диеновое соединение, используемое в качестве мономера, предпочтительно содержит от 4 до 12 атомов углерода. Конкретные примеры таких сопряженных диеновых соединений включают: 1,3-бутадиен; изопрен; 1,3-пентадиен; и 2,3-диметилбутадиен, при этом предпочтительными являются 1,3-бутадиен и изопрен.

Данные сопряженные диеновые соединения могут быть использованы индивидуально или в комбинации из двух и более представителей.

Для получения сополимера настоящего изобретения по одному и тому же механизму может быть использован любой из вышеупомянутых конкретных примеров сопряженных диеновых соединений.

С другой стороны, несопряженный олефин, используемый в качестве мономера, который является несопряженным олефином, отличным от сопряженного диенового соединения, характеризуется превосходной теплостойкостью и способен уменьшить долю двойных ковалентных связей в основной цепи сополимера в целях уменьшения его степени кристалличности, тем самым увеличивая свободу при проектировании в качестве эластомера. Кроме того, несопряженным олефином предпочтительно является ациклический олефин, и несопряженный олефин предпочтительно содержит от 2 до 10 атомов углерода. Поэтому предпочтительные примеры вышеупомянутого несопряженного олефина включают α -олефины, такие как: этилен; пропилен; 1-бутен; 1-пентен; 1-гексен; 1-гептен и 1-октен. В их числе более предпочтительными являются этилен, пропилен, 1-бутен, а в особенности предпочтительным является этилен. Данные несопряженные олефины могут быть использованы индивидуально или в комбинации из двух и более представителей. В данном случае олефин относится к ненасыщенному алифатическому углеводороду, который представляет собой соединение, содержащее по меньшей мере одну двойную ковалентную связь углерод-углерод.

В соответствии с сополимером настоящего изобретения уровень содержания 1,2-аддуктов (в том числе 3,4-аддуктов) в сопряженном диеновом соединении (уровень содержания звеньев 1,2-аддуктов (в том числе звеньев 3,4-аддуктов) сопряженного диенового соединения в звене, производном от сопряженного диенового соединения) составляет предпочтительно 5% и менее, более предпочтительно 2,5% и менее, а, кроме того, более предпочтительно 1,0% и менее.

В случае уровня содержания 1,2-аддуктов (в том числе 3,4-аддуктов) в сопряженном диеновом соединении (уровня содержания звеньев 1,2-аддуктов (в том числе звеньев 3,4-аддуктов) сопряженного диенового соединения в звене, полученном из сопряженного диенового соединения), составляющего 5% и менее, сополимер настоящего изобретения может быть, кроме того, улучшен по теплостойкости и изгибной усталостной прочности.

Содержание звеньев 1,2-аддуктов (в том числе звеньев 3,4-аддуктов) соответствует количеству, содержащемуся в звене, полученном из сопряженного диенового соединения, а не доле по отношению к совокупному сополимеру.

В данном случае уровень содержания звеньев 1,2-аддуктов (в том числе звеньев 3,4-аддуктов) в звене сопряженного диенового соединения (уровень содержания звеньев 1,2-аддуктов (в том числе звеньев 3,4-аддуктов) сопряженного диенового соединения в звене, полученном из сопряженного диенового соединения) равен уровню содержания 1,2-винильных связей для сопряженного диенового соединения в виде бутадиена.

Далее будет подробно описываться способ изготовления сополимера, соответствующего настоящему изобретению. Однако способ изготовления, описанный ниже подробно, представляет собой просто пример. Сополимер настоящего изобретения может быть изготовлен в результате регулирования введения мономеров в полимеризационную систему для сополимеризации сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина. Говоря конкретно, способу изготовления сополимера, соответствующего настоящему изобретению, свойственен отличительный признак, заключающийся в том, что введение сопряженного диенового соединения регулируют в присутствии несопряженного олефина для регулирования структуры цепи сополимера

и, тем самым, для контролирования компоновки мономерных звеньев в сополимере. В соответствии с настоящим изобретением термин «полимеризационная система» в настоящем документе относится к местоположению, где сополимеризуют сопряженное диеновое соединение и несопряженный олефин, и ее конкретный пример включает

5

реакционный контейнер и тому подобное. В данном случае введение сопряженного диенового соединения может быть либо непрерывным введением, либо разделенным введением. Кроме того, непрерывное введение и разделенное введение могут быть использованы в комбинации. Непрерывное введение в настоящем документе относится, например, к добавлению сопряженного

10

диенового соединения при определенной дозировке в течение определенного периода. Введение сопряженного диенового соединения в полимеризационную систему для сополимеризации сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина делает возможным регулирование соотношения концентраций мономеров в полимеризационной системе, результатом чего является возможность определения

15

структуры цепи (то есть компоновки мономерных звеньев) в получаемом сополимере. Кроме того, сопряженное диеновое соединение вводят в присутствии несопряженного олефина в полимеризационной системе, тем самым подавляя образование гомополимера из сопряженного диенового соединения. Полимеризация несопряженного олефина может быть начата до введения сопряженного диенового соединения. Говоря конкретно, в качестве примера вышеупомянутого способа изготовления сополимера с монотонным изменением состава по цепи могут быть представлены

20

следующие далее способы: (1) способ, включающий: введение сопряженного диенового соединения в полимеризационную систему, в которой заранее начинают полимеризацию несопряженного олефина, в присутствии несопряженного олефина; и новое введение сопряженного диенового соединения по меньшей мере один раз и/или непрерывно в

25

полимеризационную систему, которая содержит сополимер, являющийся результатом полимеризации несопряженного олефина и сопряженного диенового соединения; (2) способ, включающий: введение сопряженного диенового соединения по меньшей мере один раз или непрерывно в присутствии несопряженного олефина; а после этого

30

непрерывное введение сопряженного диенового соединения в полимеризационную систему, содержащую сополимер, являющийся результатом полимеризации несопряженного олефина и сопряженного диенового соединения. Кроме того, оба данных способа могут быть использованы в комбинации для полимеризации при синтезе сополимера с монотонным изменением состава по цепи. На вышеупомянутый способ изготовления каких-либо конкретных ограничений не

35

накладывают до тех пор, пока введение мономеров в полимеризационную систему задается в соответствии с описанным выше, и при этом может быть использован любой способ полимеризации, включающий, например, растворную полимеризацию, суспензионную полимеризацию, жидкофазную полимеризацию в массе, эмульсионную

40

полимеризацию, парофазную полимеризацию и твердотельную полимеризацию. В вышеупомянутом способе изготовления необходимо регулировать введение сопряженного диенового соединения. Говоря конкретно, предпочитается регулировать количество вводимого сопряженного диенового соединения и число раз введения сопряженного диенового соединения. Примеры способа регулирования введения сопряженного диенового соединения могут включать нижеследующее, но не ограничиваются только этим: способ регулирования на основе компьютерной программы и тому подобного; и способ аналогового регулирования при использовании таймера и тому подобного. Кроме того, как описывалось выше, на способ введения

45

сопряженного диенового соединения каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и его примерами могут быть непрерывное введение или разделенное введение. В данном случае при разделенном введении сопряженного диенового соединения на число раз введения сопряженного диена каких-либо конкретных

ограничений не накладывают.

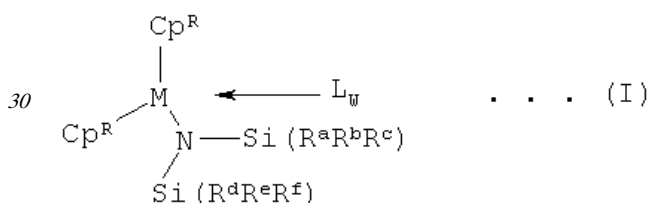
Кроме того, вышеупомянутый способ изготовления требует присутствия несопряженного олефина при введении сопряженного диенового соединения, и, таким образом, предпочтительной является непрерывная подача несопряженного олефина в полимеризационную систему. В данном случае на то, как подавать несопряженный олефин, каких-либо конкретных ограничений не накладывают.

В соответствии со способом изготовления сополимера настоящего изобретения, с точки зрения эффективного улучшения полимеризации, сопряженное диеновое соединение и несопряженный олефин предпочитается полимеризовать в присутствии следующих далее катализатора полимеризации или композиции катализатора полимеризации. В случае использования растворителя для полимеризации может быть использован любой растворитель, который является неактивным при полимеризации, в том числе, например, толуол, гексан, циклогексан и их смесь.

Первая композиция катализатора полимеризации

Пример вышеупомянутой композиции катализатора полимеризации предпочтительно включает композицию катализатора полимеризации (ниже в настоящем документе также называемую первой композицией катализатора полимеризации), содержащую по меньшей мере один комплекс, выбираемый из группы, состоящей из: металлоценового комплекса, представленного следующей далее общей формулой (I); металлоценового комплекса, представленного следующей далее общей формулой (II); и полуметаллоценового катионного комплекса, представленного следующей далее общей формулой (III):

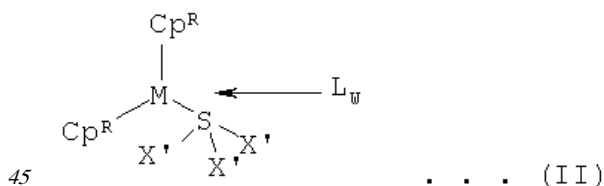
Формула 1



В формуле (I) М представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий;

каждый из Cp^{R} независимо представляет собой незамещенную или замещенную инденильную группу; каждый из $\text{R}^{\text{a}}\text{-R}^{\text{f}}$ независимо представляет собой атом водорода или алкильную группу, содержащую от 1 до 3 атомов углерода; L представляет собой нейтральное основание Льюиса; и w представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 3.

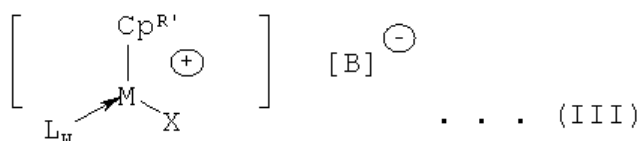
Формула 2



В формуле (II) М представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий; каждый из Cp^{R} независимо представляет собой незамещенную или замещенную инденильную группу; X' представляет собой атом водорода, атом галогена,

алкоксигруппу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу или углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; L представляет собой нейтральное основание Льюиса; и w представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 3.

5 Формула 3



10 В формуле (III) M представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий; каждый из $\text{Cp}^{\text{R}'}$ независимо представляет собой незамещенную или замещенную цикlopентадиенильную, инденильную, флуоренильную группу; X представляет собой атом водорода, атом галогена, алкоксигруппу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу или углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; L представляет собой нейтральное основание Льюиса; w представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 3; а $[\text{B}]^-$ представляет собой некоординирующийся анион. Первая композиция катализатора полимеризации может, кроме того, содержать еще один компонент, такой как сокатализатор, который содержится в обычной композиции катализатора полимеризации, содержащей металлоценовый комплекс. В данном случае металлоценовый комплекс представляет собой комплексное соединение, имеющее одну или несколько цикlopентадиенильных групп или производных цикlopентадиенильных групп, связанных с центральным металлом. В частности, металлоценовый комплекс может быть назван полуметаллоценовым комплексом в случае, когда число цикlopентадиенильных групп или их производных, связанных с центральным металлом, равно единице.

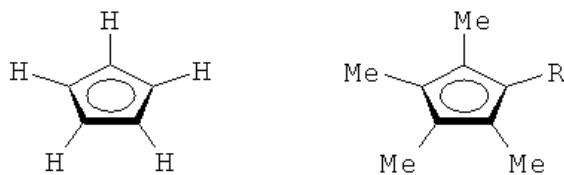
В полимеризационной системе концентрация комплекса, содержащегося в первой композиции катализатора полимеризации, предпочтительно определяется как попадающая в пределы диапазона от 0,1 моль/л до 0,0001 моль/л.

30 В металлоценовом комплексе, представленном приведенными выше общими формулами (I) и (II), Cp^{R} в формулах представляет собой незамещенную или замещенную инденильную группу. Cp^{R} , имеющий инденильное кольцо в качестве базового каркаса, может представлять собой $\text{C}_9\text{H}_{7-x}\text{R}_x$ или $\text{C}_9\text{H}_{11-x}\text{R}_x$. В данном случае x представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 7 или от 0 до 11. Каждый из R независимо предпочтительно представляет собой гидрокарбильную группу или металлоидную группу. Гидрокарбильная группа предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, а еще более предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода. Предпочтительные конкретные примеры гидрокарбильной группы включают металльную группу, этильную группу, фенильную группу и бензильную группу. С другой стороны, примеры металлоида в металлоидной группе включают гермил (Ge), станнил (Sn) и силлил (Si). В дополнение к этому, металлоидная группа предпочтительно имеет гидрокарбильную группу, которая является подобной описанной выше гидрокарбильной группе. Конкретные примеры металлоидной группы включают триметилсилильную группу. Конкретные примеры замещенной инденильной группы включают 2-фенилинденильную, 2-метиллинденильную и 1-метил-2-фенилинденильную группу. Два Cp^{R} в общих формулах (I) и (II) могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

В полуметаллоценовом катионном комплексе, представленном общей формулой (III), $\text{Cp}^{\text{R}'}$ в формуле представляет собой замещенную или незамещенную цикlopентадиенильную, инденильную или флуоренильную группу, при этом

предпочтительной является замещенная или незамещенная инденильная группа. $\text{Cp}^{\text{R}'}$, имеющий цикlopентадиенильное кольцо в качестве базового каркаса, представляет собой $\text{C}_5\text{H}_{5-x}\text{R}_x$. В данном случае x представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 5. Кроме того, каждый из R независимо предпочтительно представляет собой гидрокарбильную группу или металлоидную группу. Гидрокарбильная группа предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, а еще более предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода. Предпочтительные конкретные примеры гидрокарбильной группы включают металльную группу, этильную группу, пропильную группу, фенильную группу и бензильную группу. Примеры металлоида в металлоидной группе включают гермил (Ge), станнил (Sn) и силл (Si). В дополнение к этому, металлоидная группа предпочтительно имеет гидрокарбильную группу, которая является аналогичной описанной выше гидрокарбильной группе. Конкретные примеры металлоидной группы включают триметилсилильную группу. Говоря конкретно, пример $\text{Cp}^{\text{R}'}$, имеющего цикlopентадиенильное кольцо в качестве базового каркаса, представляет собой нижеследующее.

Формула 4



В формуле R представляет собой атом водорода, метильную группу или этильную группу.

В общей формуле (III) $\text{Cp}^{\text{R}'}$, имеющий инденильное кольцо в качестве базового каркаса, определяют так же, как и Cp^{R} в общей формуле (I), а его предпочтительные примеры также представляют собой то же самое, что и в случае Cp^{R} в общей формуле (I).

В общей формуле (III) $\text{Cp}^{\text{R}'}$, имеющий вышеупомянутое флуоренильное кольцо в качестве базового каркаса, может представлять собой $\text{C}_{13}\text{H}_{9-x}\text{R}_x$ или $\text{C}_{13}\text{H}_{17-x}\text{R}_x$. В данном случае x представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 9 или от 0 до 17. R независимо предпочтительно представляет собой гидрокарбильную группу или металлоидную группу. Гидрокарбильная группа предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, а еще более предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода. Предпочтительные конкретные примеры гидрокарбильной группы включают метильную группу, этильную группу, фенильную группу и бензильную группу. С другой стороны, примеры металлоида в металлоидной группе включают гермил (Ge), станнил (Sn) и силл (Si). В дополнение к этому, металлоидная группа предпочтительно имеет гидрокарбильную группу, которая является аналогичной описанной выше гидрокарбильной группе. Конкретный пример металлоидной группы включает триметилсилильную группу.

Центральный металл, представляемый символом M в общих формулах (I), (II) и (III), представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий. Лантаноидные элементы

включают 15 элементов, имеющих атомные номера в диапазоне от 57 до 71, и могут быть любым из них. Предпочтительные примеры центрального металла, представляемого символом М, включают самарий (Sm), неодим (Nd), празеодим (Pr), гадолиний (Gd), церий (Ce), гольмий (Ho), скандий (Sc) и иттрий (Y).

5 Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (I), включает силиламидный лиганд, представленный формулой $[-N(SiR_3)_2]$. Каждая из групп, представленных символом R (от R^a до R^f в общей формуле (I)) в силиламидном лиганде, независимо представляет собой атом водорода или алкильную группу, содержащую
10 от 1 до 3 атомов углерода, и предпочтительно, чтобы по меньшей мере один из R^a-R^f представлял собой атом водорода. В случае, когда по меньшей мере, один из R^a-R^f , представляет собой атом водорода, катализатор может быть легко синтезирован, и высота в окрестности кремния может быть уменьшена, тем самым обеспечивая легкое введение несопряженного олефина. Исходя из той же самой цели, кроме того,
15 предпочитается, чтобы по меньшей мере один из R^a-R^c представлял бы собой атом водорода и по меньшей мере один из R^d-R^f представлял собой атом водорода. В качестве алкильной группы предпочтительной является метильная группа.

Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (II), включает
20 силильный лиганд, представленный формулой $[-SiX'_3]$. X' в силильном лиганде, представленный формулой $[-SiX'_3]$, представляет собой группу, определенную так же, как и X в представленной выше формуле (III), и его предпочтительные примеры представляют собой то же самое, что и в случае X в общей формуле (III).

В общей формуле (III) X представляет собой группу, выбираемую из группы,
25 состоящей из атома водорода, атома галогена, алкоксигруппы, тиолатной группы, амидной группы, силильной группы и углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода. В общей формуле (III) алкоксигруппа, представленная символом X, может быть любой одной из алифатических алкоксигрупп, таких как метоксигруппа, этоксигруппа, пропоксигруппа, н-бутоксигруппа, изобутоксигруппа, втор-бутоксигруппа
30 и трет-бутоксигруппа; и арилоксидных групп (ароматических алкоксигрупп), таких как феноксигруппа, 2,6-ди-трет-бутилфеноксигруппа, 2,6-диизопропилфеноксигруппа, 2,6-динеопентилфеноксигруппа, 2-трет-бутил-6-изопропилфеноксигруппа, 2-трет-бутил-6-неопентилфеноксигруппа и 2-изопропил-6-неопентилфеноксигруппа, при этом предпочтительной является 2,6-ди-трет-бутилфеноксигруппа.

35 В общей формуле (III) тиолатная группа, представляемая символом X, может быть любой одной из: алифатических тиолатных групп, таких как тиометоксигруппа, тиоэтоксигруппа, тиопропоксигруппа, тио-н-бутоксигруппа, тиоизобутоксигруппа, тио-втор-бутоксигруппа и тио-трет-бутоксигруппа; и арильных тиолатных групп, таких как тиофеноксигруппа, 2,6-ди-трет-бутилтиофеноксигруппа, 2,6-
40 диизопропилтиофеноксигруппа, 2,6-динеопентилтиофеноксигруппа, 2-трет-бутил-6-изопропилтиофеноксигруппа, 2-трет-бутил-6-тионеопентилфеноксигруппа, 2-изопропил-6-тионеопентилфеноксигруппа и 2,4,6-триизопропилтиофеноксигруппа, при этом предпочтительной является 2,4,6-триизопропилтиофеноксигруппа.

В общей формуле (III) амидная группа, представляемая символом X, может быть
45 любой одной из: алифатических амидных групп, таких как диметиламидная группа, диэтиламидная группа и диизопропиламидная группа; ариламидных групп, таких как фениламидная группа, 2,6-ди-трет-бутилфениламидная группа, 2,6-диизопропилфениламидная группа, 2,6-динеопентилфениламидная группа, 2-трет-бутил-

6-изопропилфениламидная группа, 2-трет-бутил-6-неопентилфениламидная группа, 2-изопропил-6-неопентилфениламидная группа и 2,4,6-три-трет-бутилфениламидная группа; и бис-триалкилсилиламинных групп, таких как бис-триметилсилиламинная группа, при этом предпочтительной является бис-триметилсилиламинная группа.

5 В общей формуле (III) силильная группа, представляемая символом X, может быть любой одной из триметилсилильной группы, трис-(триметилсилил)силильной группы, бис-(триметилсилил)метилсилильной группы, триметилсилил(диметил)силильной группы и триизопропилсилил(бис-триметилсилил)силильной группы, при этом предпочтительной является трис-(триметилсилил)силильная группа.

10 В общей формуле (III) атом галогена, представляемый символом X, может быть любым одним из фтора, хлора, брома и иода, при этом предпочтительными являются хлор и иод. Конкретные примеры углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, включают: линейные или разветвленные алифатические углеводородные группы, такие как метильная группа, этильная группа, н-пропильная
15 группа, изопропильная группа, н-бутильная группа, изобутильная группа, втор-бутильная группа, трет-бутильная группа, неопентильная группа, гексильная группа и октильная группа; ароматические углеводородные группы, такие как фенильная группа, толильная группа и нафтильная группа; аралкильные группы, такие как бензильная группа; и углеводородные группы, такие как триметилсилилметильная
20 группа и бис-триметилсилилметильная группа, каждая из которых содержит атом кремния, при этом предпочтительными являются метильная группа, этильная группа, изобутильная группа, триметилсилилметильная группа и тому подобное.

В общей формуле (III) предпочтительными в качестве X являются бис-триметилсилиламинная группа и углеводородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов
25 углерода.

В общей формуле (III) примеры некоординирующегося аниона, представляемого символом $[V]^-$, включают четырехвалентные борсодержащие анионы. Примеры четырехвалентного борсодержащего аниона включают тетрафенилборат, тетракис-
30 (монофторфенил)борат, тетракис-(дифторфенил)борат, тетракис-(трифторфенил)борат, тетракис-(тетрафторфенил)борат, тетракис-(пентафторфенил)борат, тетракис-(тетрафторметилфенил)борат, тетра(толил)борат, тетра(ксилил)борат, (трифенилпентафторфенил)борат, [трис-(пентафторфенил)фенил]борат и тридекагидрид-7,8-дикарбаундекаборат, при этом предпочтительным является тетракис
(пентафторфенил)борат.

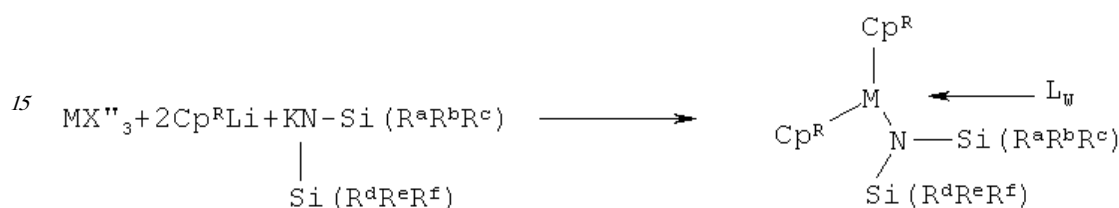
35 Металлоценовые комплексы, описываемые общими формулами (I) и (II), и полуметаллоценовый катионный комплекс, описываемый общей формулой (III), могут включать от 0 до 3, предпочтительно 0 или 1, нейтральных оснований Льюиса, представляемых символом L. Примеры нейтрального основания Льюиса L включают
40 тетрагидрофуран, диэтиловый эфир, диметиланилин, триметилфосфин, хлорид лития, нейтральные олефины и нейтральные диолефины. В случае включения множества нейтральных оснований Льюиса, представляемых символом L, соответствующие L могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

Каждый из металлоценовых комплексов, представленных общими формулами (I) и (II), и полуметаллоценового катионного комплекса, представленного общей формулой
45 (III), может присутствовать в виде мономера или в виде димера или мультимера, содержащего больше мономеров.

Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (I), может быть получен, например, в результате проведения для трис-галогенида лантаноида, трис-

галогенида скандия или трис-галогенида иттрия в растворителе реакции с солью инденила (например, калиевой солью или литиевой солью) и солью бис-(триалкилсилил) амида (например, калиевой солью или литиевой солью). Температура реакции должна быть приблизительно комнатной температурой, и, таким образом, комплекс может
 5 быть изготовлен в мягких условиях. В дополнение к этому, время реакции является произвольным, но находится в диапазоне приблизительно от нескольких часов до нескольких десятков часов. На растворитель реакции каких-либо конкретных ограничений не накладывают, при этом предпочтительным является растворитель, который растворяет материал исходного сырья и продукт, и, например, может быть
 10 использован толуол. Далее описывается пример реакции получения комплекса, представленного общей формулой (I).

Формула 5

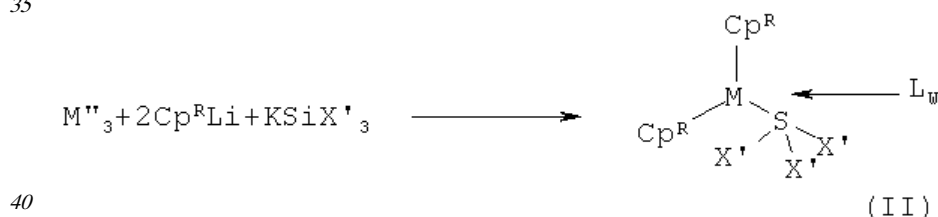


(I)

20 В формуле X'' представляет собой галогенид.

Металлоценовый комплекс, представленный общей формулой (II), может быть получен, например, в результате проведения для трисгалогенида лантаноида, трисгалогенида скандия или трисгалогенида иттрия в растворителе реакции с солью инденила (например, калиевой солью или литиевой солью) и солью силила (например,
 25 калиевой солью или литиевой солью). Температура реакции устанавливается приблизительно около комнатной температуры, и, таким образом, комплекс может быть изготовлен в мягких условиях. В дополнение к этому, время реакции является произвольным, но находится в диапазоне приблизительно от нескольких часов до нескольких десятков часов. На растворитель реакции каких-либо конкретных
 30 ограничений не накладывают, при этом предпочтительным является растворитель, который растворяет материал исходного сырья и продукт, и, например, может быть использован толуол. В последующем изложении описывается пример реакции получения комплекса, представленного общей формулой (II).

Формула 6



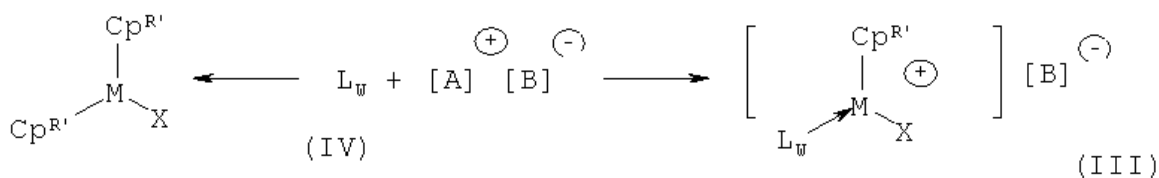
(II)

40 В формуле X'' представляет собой галогенид.

Полуметаллоценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III), может быть получен, например, в результате проведения следующей далее реакции:

Формула 7

45



В общей формуле (IV), представляющей соединение: М представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий; $\text{Cp}^{\text{R}'1}$ независимо представляет собой незамещенные или замещенные циклопентадиенил, инденил или флуоренил; X представляет собой атом водорода, галогена, алкоксигруппу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу или углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода; L представляет собой нейтральное основание Льюиса; и w представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 3. Кроме того, в общей формуле $[\text{A}]^{\oplus}[\text{B}]^{-}$, представляющей ионное соединение, $[\text{A}]^{\oplus}$ представляет собой катион, а $[\text{B}]^{-}$ представляет собой некоординирующийся анион.

Примеры катиона, представленного символом $[\text{A}]^{\oplus}$, включают карбониевый катион, оксониевый катион, аминовый катион, фосфониевый катион, циклогептатриенильный катион и ферроцениевый катион, содержащий переходный металл. Примеры карбониевого катиона включают тризамещенные карбониевые катионы, такие как трифенилкарбониевый катион и три(замещенный фенил)карбониевый катион. Конкретные примеры три(замещенный фенил)карбониевого катиона включают три(метилфенил)карбониевый катион. Примеры аминового катиона включают: триалкиламмониевые катионы, такие как триметиламмониевый катион, триэтиламмониевый катион, трипропиламмониевый катион и трибутиламмониевый катион; N,N-диалкиланилиниевые катионы, такие как N,N-диметилалиниевый катион, N,N-диэтилалиниевый катион и N,N-2,4,6-пентаметилалиниевый катион; и диалкиламмониевые катионы, такие как диизопропиламмониевый катион и дициклогексилламмониевый катион. Примеры фосфониевого катиона включают триарилфосфониевые катионы, такие как трифенилфосфониевый катион, три(метилфенил)фосфониевый катион и три(диметилфенил)фосфониевый катион. В числе данных катионов предпочтительными являются N,N-диалкиланилиниевые катионы или карбониевые катионы, а в особенности предпочтительными являются N,N-диалкиланилиниевые катионы.

Для общей формулы $[\text{A}]^{\oplus}[\text{B}]^{-}$, представляющей ионное соединение, используемое в вышеупомянутой реакции, соединение получают в результате объединения любого одного представителя, выбранного из описанных выше некоординирующихся анионов, и любого одного представителя, выбранного из описанных выше катионов. Их предпочтительные примеры включают тетракис(пентафторфенил)борат N,N-диметилалиния и тетракис(пентафторфенил)борат трифенилкарбония. Ионное соединение, представленное общей формулой $[\text{A}]^{\oplus}[\text{B}]^{-}$, добавляют в количестве предпочтительно с кратностью, находящейся в диапазоне от 0,1 до 10, а более предпочтительно с кратностью, составляющей приблизительно 1, в расчете на моли по отношению к количеству металлоценового комплекса. В случае использования в реакции полимеризации полуметаллоценового катионного комплекса, представленного общей формулой (III), полуметаллоценовый катионный комплекс, представленный общей формулой (III), может быть непосредственно подан в полимеризационную систему, или, в альтернативном варианте, соединение, представленное общей формулой

(IV), и ионное соединение, представленное общей формулой $[A]^+[B]^-$, могут быть
 раздельно поданы в полимеризационную систему, тем самым приводя к получению в
 реакционной системе полуметаллоценового катионного комплекса, представленного
 5 общей формулой (III). В дополнение к этому, полуметаллоценовый катионный комплекс,
 представленный общей формулой (III), может быть получен в реакционной системе при
 использовании металлоценового комплекса, представленного общей формулой (I) или
 (II), и ионного соединения, представленного общей формулой $[A]^+[B]^-$, в комбинации.

Структуры металлоценового комплекса, представленного общей формулой (I) или
 10 (II), и полуметаллоценового катионного комплекса, представленного общей формулой
 (III), предпочтительно определяют при использовании рентгеноструктурной
 кристаллографии.

Сокатализатор, который может содержаться в первой композиции катализатора
 полимеризации, может быть произвольным образом выбран из компонентов,
 15 использующихся в качестве сокатализатора для обычной композиции катализатора
 полимеризации, содержащей металлоценовый комплекс. Предпочтительные примеры
 сокатализатора включают алюмоксаны, алюминийорганические соединения и
 вышеупомянутые ионные соединения. Данные сокатализаторы могут содержаться
 индивидуально или в комбинации из двух и более представителей.

Алюмоксаном предпочтительно является алкилалюмоксан. Примеры
 20 алкилалюмоксана включают метилалюмоксан (MAO) и модифицированные
 метилалюмоксаны. В дополнение к этому, предпочтительные примеры
 модифицированного метилалюмоксана включают продукт MMAO-3A (изготовленный
 в компании Tosoh Finechem Corporation). Содержание алюмоксана в первой композиции
 25 катализатора полимеризации предпочтительно находится в диапазоне приблизительно
 от 10 до 1000, более предпочтительно составляет приблизительно 100, при выражении
 через соотношение количеств элементов (A1/M) между элементом алюминия A1
 алюмоксана и элементом центрального металла M в металлоценовом комплексе.

С другой стороны, один предпочтительный пример алюминийорганических
 30 соединений может включать алюминийорганическое соединение, представленное общей
 формулой $AlRR'R''$ (где каждый из R и R' независимо представляет собой углеводородную
 группу в диапазоне от C₁ до C₁₀ или атом водорода, а R'' представляет собой
 углеводородную группу в диапазоне от C₁ до C₁₀). Конкретные примеры
 35 алюминийорганического соединения включают триалкилалюминий,
 диалкилалюминийхлорид, алкилалюминийдихлорид и диалкилалюминийгидрид, при
 этом предпочтительным является триалкилалюминий. Кроме того, примеры
 триалкилалюминия включают триэтилалюминий и триизобутилалюминий. Содержание
 алюминийорганического соединения в первой композиции катализатора полимеризации
 40 является предпочтительно 1-50-кратным (в молях), а более предпочтительно 10-кратным,
 по отношению к количеству металлоценового комплекса.

В первой композиции катализатора полимеризации металлоценовый комплекс,
 представленный общими формулами (I) и (II), и полуметаллоценовый комплекс,
 представленный общей формулой (III), могут быть объединены с подходящим
 сокатализатором для увеличения, тем самым, содержания цис-1,4-связей и молекулярной
 45 массы получаемого сополимера.

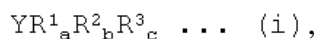
Вторая композиция катализатора полимеризации

Еще один предпочтительный пример вышеупомянутой композиции катализатора
 полимеризации может включать:

композицию катализатора полимеризации (ниже в настоящем документе также называемую второй композицией катализатора полимеризации), содержащую:

компонент (А): соединение редкоземельного элемента или реагент, получаемый из соединения редкоземельного элемента и основания Льюиса, при отсутствии связи, образованной между редкоземельным элементом и углеродом;

компонент (В): по меньшей мере, один представитель, выбираемый из группы, состоящей из: ионного соединения (В-1), образованного из некоординирующегося аниона и катиона; алюмоксана (В-2); и по меньшей мере одного типа галогенсодержащего соединения (В-3) из числа кислоты Льюиса, комплексного соединения, получаемого из галогенида металла и основания Льюиса, и органического соединения, содержащего активный галоген. Кроме того, в случае содержания композицией катализатора полимеризации по меньшей мере одного типа соединения, выбираемого из ионного соединения (В-1) и галогенсодержащего соединения (В-3), композиция катализатора полимеризации дополнительно содержит: компонент (С): металлоорганическое соединение, представленное следующей далее общей формулой (i):

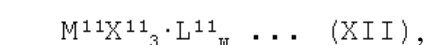
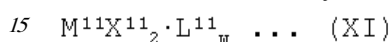


где Y представляет собой металл, выбираемый из группы 1, группы 2, группы 12 и группы 13 периодической таблицы; R^1 и R^2 представляют собой идентичные или различные углеводородные группы, каждая из которых содержит от 1 до 10 атомов углерода, или атом водорода; R^3 представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, где R^3 может быть идентичным или отличным в сопоставлении с вышеупомянутыми R^1 или R^2 ; при этом a равен 1, b и c равны 0, когда Y является металлом, выбранным из группы 1 периодической таблицы; a и b равны 1 и c равен 0, когда Y является металлом, выбранным из группы 2 и группы 12 периодической таблицы; a , b и c равны 1, когда Y является металлом, выбранным из группы 13 периодической таблицы. Ионное соединение (В-1) и галогенсодержащее соединение (В-3) не содержат атомов углерода, подаваемых в компонент (А), и, таким образом, в качестве источника подачи углерода в компонент (А) становится необходимым компонент (С). В данном случае композиция катализатора полимеризации может еще содержать и компонент (С) даже при содержании в композиции катализатора полимеризации алюмоксана (В-2). Кроме того, вторая композиция катализатора полимеризации может дополнительно содержать еще один компонент, такой как сокатализатор, который содержится в обычной композиции катализатора полимеризации на основе соединения редкоземельного элемента. В полимеризационной системе концентрация компонента (А), содержащегося во второй композиции катализатора полимеризации, предпочтительно находится в диапазоне от 0,1 моль/л до 0,0001 моль/л.

Компонент (А), содержащийся во второй композиции катализатора полимеризации, представляет собой соединение редкоземельного элемента или реагент, получаемый из соединения редкоземельного элемента и основания Льюиса. В данном случае соединение редкоземельного элемента или реагент, получаемый из соединения редкоземельного элемента и основания Льюиса, не имеют непосредственной связи, образовавшейся между редкоземельным элементом и углеродом. В случае отсутствия у соединения редкоземельного элемента или его реагента непосредственной связи, образовавшейся между редкоземельным элементом и углеродом, получающееся в результате соединения будет стабильным и легким в обращении. В данном случае

соединение редкоземельного элемента относится к соединению, содержащему лантаноидный элемент, скандий или иттрий. Лантаноидные элементы включают элементы, имеющие атомные номера в диапазоне от 57 до 71 периодической таблицы. Конкретные примеры лантаноидного элемента включают лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций. Данные компоненты (А) могут содержаться индивидуально или в комбинации из двух и более представителей.

Соединение редкоземельного элемента предпочтительно образовано из редкоземельного металла двухвалентной или трехвалентной соли или комплексного соединения, и, кроме того, более предпочтительно соединение редкоземельного элемента включает по меньшей мере один лиганд, выбираемый из атома водорода, атома галогена и остатка органического соединения. Кроме того, соединение редкоземельного элемента или реагент, получаемый из соединения редкоземельного элемента и основания Льюиса, описываются следующей далее общей формулой (XI) или (XII):



где M^{11} представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий; каждый из X^{11} независимо представляет собой атом водорода, атом галогена, алкоксигруппу, тиолатную группу, амидную группу, силильную группу, альдегидный остаток, кетоновый остаток, карбокислотный остаток, тиокарбокислотный остаток или остаток фосфорсодержащего соединения; L^{11} представляет собой основание Льюиса; и w находится в диапазоне от 0 до 3.

Конкретные примеры группы (лиганда) для образования связи с редкоземельным элементом соединения редкоземельного элемента включают: атом водорода; алифатические алкоксигруппы, такие как метоксигруппа, этоксигруппа, пропоксигруппа, н-бутоксигруппа, изобутоксигруппа, втор-бутоксигруппа и трет-бутоксигруппа; ароматические алкоксигруппы, такие как феноксигруппа, 2,6-ди-трет-бутилфеноксигруппа, 2,6-диизопропилфеноксигруппа, 2,6-динеопентилфеноксигруппа, 2-трет-бутил-6-изопропилфеноксигруппа, 2-трет-бутил-6-неопентилфеноксигруппа и 2-изопропил-6-неопентилфеноксигруппа; алифатические тиолатные группы, такие как тиометоксигруппа, тиоэтоксигруппа, тиопропоксигруппа, тио-н-бутоксигруппа, тиоизобутоксигруппа, тио-втор-бутоксигруппа и тио-трет-бутоксигруппа; арильные тиолатные группы, такие как тиофеноксигруппа, 2,6-ди-трет-бутилтиофеноксигруппа, 2,6-диизопропилтиофеноксигруппа, 2,6-динеопентилтиофеноксигруппа, 2-трет-бутил-6-изопропилтиофеноксигруппа, 2-трет-бутил-6-тионеопентилфеноксигруппа, 2-изопропил-6-тионеопентилфеноксигруппа и 2,4,6-триизопропилтиофеноксигруппа; алифатические амидные группы, такие как диметиламидная группа, диэтиламидная группа и диизопропиламидная группа; ариламидные группы, такие как фениламидная группа, 2,6-ди-трет-бутилфениламидная группа, 2,6-диизопропилфениламидная группа, 2,6-динеопентилфениламидная группа, 2-трет-бутил-6-изопропилфениламидная группа, 2-трет-бутил-6-неопентилфениламидная группа, 2-изопропил-6-неопентилфениламидная группа и 2,4,6-трет-бутилфениламидная группа; бис-триалкилсилиламидные группы, такие как бис-триметилсилиламидная группа; силильные группы, такие как триметилсилильная группа, трис(триметилсилил)силильная группа, бис-(триметилсилил)метилсилильная группа, триметилсилил(диметил)силильная группа и триизопропилсилил (бис-триметилсилил)силильная группа; атомы галогена, такие как атом фтора, атом хлора, атом брома и атом иода. Другие примеры могут включать: остатки альдегида,

такого как салициловый альдегид, 2-гидрокси-1-нафтойный альдегид и 2-гидрокси-3-нафтойный альдегид; остатки гидроксифенона, такого как 2'-гидроксиацетофенон, 2'-гидроксибутирофенон и 2'-гидроксипропиофенон; остатки дикетона, такого как ацетилацетон, бензоилацетон, пропионилацетон, изобутилацетон, валерилацетон и этилацетилацетон; остатки карбоновой кислоты, такой как изовалериановая кислота, каприловая кислота, октановая кислота, лауриновая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, изостеариновая кислота, олеиновая кислота, линолевая кислота, циклопентанкарбоновая кислота, нафтенная кислота, этилгексановая кислота, пивалиновая кислота, кислота «Версатик» (торговое наименование продукта, изготовленного в компании Shell Chemicals Japan Ltd., синтетическая кислота, образованная из смеси изомеров C10 монокарбоновых кислот), фенилуксусная кислота, бензойная кислота, 2-нафтойная кислота, малеиновая кислота и янтарная кислота; остатки тиокарбоновой кислоты, такой как гексантиоловая кислота, 2,2-диметилбутантиоловая кислота, декантиоловая кислота и тиобензойная кислота; остатки сложного эфира фосфорной кислоты, такого как дибутиловый эфир фосфорной кислоты, дипентиловый эфир фосфорной кислоты, дигексиловый эфир фосфорной кислоты, дигептиловый эфир фосфорной кислоты, диоктиловый эфир фосфорной кислоты, бис-(2-этилгексиловый) эфир фосфорной кислоты, бис-(1-метилгептиловый) эфир фосфорной кислоты, дилауриловый эфир фосфорной кислоты, диолеиловый эфир фосфорной кислоты, дифениловый эфир фосфорной кислоты, бис-(п-нонилфениловый) эфир фосфорной кислоты, бис-(полиэтиленгликоль-п-нонилфениловый) эфир фосфорной кислоты, (бутил)(2-этилгексиловый) эфир фосфорной кислоты, (1-метилгептил)(2-этилгексиловый) эфир фосфорной кислоты и (2-этилгексил)(п-нонилфениловый) эфир фосфорной кислоты; остатки сложного эфира фосфоновой кислоты, такого как монобутиловый эфир 2-этилгексилфосфоной кислоты, моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, моно-2-этилгексиловый эфир фенилфосфоновой кислоты, моно-п-нонилфениловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, моно-2-этилгексиловый эфир фосфоновой кислоты, моно-1-метилгептиловый эфир фосфоновой кислоты и моно-п-нонилфениловый эфир фосфоновой кислоты; остатки фосфиновой кислоты, такой как дибутилфосфиновая кислота, бис-(2-этилгексил)фосфиновая кислота, бис-(1-метилгептил)фосфиновая кислота, дилаурилфосфиновая кислота, диолеилфосфиновая кислота, дифенилфосфиновая кислота, бис-(п-нонилфенил)фосфиновая кислота, бутил(2-этилгексил)фосфиновая кислота, (2-этилгексил)(2-метилгексил)(1-метилгептил)фосфиновая кислота, (2-этилгексил)(п-нонилфенил)фосфиновая кислота, бутилфосфиновая кислота, 2-этилгексилфосфиновая кислота, 1-метилгептилфосфиновая кислота, олеилфосфиновая кислота, лаурилфосфиновая кислота, фенилфосфиновая кислота и п-нонилфенилфосфиновая кислота. Данные лиганды могут быть использованы индивидуально или в комбинации из двух и более представителей. В их числе предпочтительными являются амидные группы, которые легко образуют активные частицы в результате прохождения реакции с сокатализатором.

Что касается компонента (А), использующегося во второй композиции катализатора полимеризации, то примеры основания Льюиса, вступающего в реакцию с соединением редкоземельного элемента, могут включать: тетрагидрофуран; диэтиловый эфир; диметиланилин; триметилфосфин; хлорид лития, нейтральные олефины и нейтральные диолефины. В данном случае тогда, когда соединение редкоземельного элемента вступает в реакцию с множеством оснований Льюиса (в случае, когда w составляет 2 или 3 в формулах (XI) и (XII)), основание Льюиса L^{11} в каждой из формул может быть идентичным или отличным в сопоставлении друг с другом.

Компонент (В), содержащийся во второй композиции катализатора полимеризации, представляет собой, по меньшей мере, одно соединение, выбираемое из группы, состоящей из: ионного соединения (В-1); алюминоксана (В-2); и галогенсодержащего соединения (В-3). Совокупный уровень содержания компонента (В), содержащегося во второй композиции катализатора полимеризации, предпочтительно определяется как попадающий в пределы диапазона с кратностью от 0,1 до 50 в расчете на моли по отношению к количеству компонента (А).

Ионное соединение, представленное формулой (В-1), получают из некоординирующегося аниона и катиона, и его пример включает: ионное соединение, которое вступает в реакцию с соединением редкоземельного элемента в качестве компонента (А) или с реагентом, получающимся в результате из основания Льюиса и соединения редкоземельного элемента, с образованием катионного соединения переходного металла. В данном случае примеры некоординирующегося аниона включают: тетрафенилборат, тетраakis(монофторфенил)борат, тетраakis(дифторфенил)борат, тетраakis(трифторфенил)борат, тетраakis(тетрафторфенил)борат, тетраakis(пентафторфенил)борат, тетраakis(тетрафторметилфенил)борат, тетра(толил)борат, тетра(ксилил)борат, (трифенилпентафторфенил)борат, [трис(пентафторфенил)фенил]борат и тридекагидрид-7,8-дикарбаундекаборат.

Между тем, примеры катиона могут включать карбониевый катион, оксониевый катион, аммониевый катион, фосфониевый катион, циклогептатриенильный катион и ферроцениевый катион, содержащий переходный металл. Конкретные примеры карбониевого катиона включают тризамещенные карбониевые катионы, такие как трифенилкарбониевый катион и три(замещенный фенил)карбониевый катион, а более конкретные примеры три(замещенный фенил)карбониевого катиона включают три(метилфенил)карбониевый катион и три(диметилфенил)карбониевый катион. Примеры аммониевого катиона включают: триалкиламмониевые катионы, такие как триметиламмониевый катион, триэтиламмониевый катион, трипропиламмониевый катион и трибутиламмониевый катион (такой как три(н-бутил)аммониевый катион); N,N-диалкиланилиниевые катионы, такие как N,N-диметиланилиниевый катион, N,N-диэтиланилиниевый катион и N,N-2,4,6-пентаметиланилиниевый катион; и диалкиламмониевые катионы, такие как диизопропиламмониевый катион и дициклогексилламмониевый катион. Конкретные примеры фосфониевого катиона включают триарилфосфониевые катионы, такие как трифенилфосфониевый катион, три(метилфенил)фосфониевый катион и три(диметилфенил)фосфониевый катион. Поэтому ионным соединением предпочтительно может быть соединение, полученное в результате объединения любого одного представителя, выбираемого из описанных выше некоординирующихся анионов, и любого одного представителя, выбираемого из описанных выше катионов. Его конкретные примеры предпочтительно включают тетраakis(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилиния и тетраakis(пентафторфенил)борат трифенилкарбония. Данные ионные соединения могут содержаться индивидуально или в комбинации из двух и более представителей. Содержание ионного соединения во второй композиции катализатора полимеризации является предпочтительно 0,1-10-кратным (в молях), а более предпочтительно 1-кратным по отношению к количеству компонента (А).

Алюмоксан, представленный формулой (В-2), представляет собой соединение, полученное в результате введения алюминийорганического соединения в контакт с конденсирующим агентом, и его примеры включают: алюмоксан цепного типа или циклический алюмоксан, оба из которых содержат повторяющееся звено, представленное

общей формулой (-Al(R')O-) (где R' представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, и может быть отчасти замещенной атомом галогена и/или алкоксигруппой, а степень полимеризации повторяющегося звена составляет предпочтительно по меньшей мере 5, более предпочтительно по меньшей мере 10). В данном случае конкретные примеры R' включают метильную группу, этильную группу, пропильную группу и изобутильную группу, при этом предпочтительной является метильная группа. Кроме того, примеры алюминийорганического соединения, используемого в качестве материала исходного сырья для алюмоксана, могут включать: производные триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий, триизобутилалюминий и тому подобное; и их смеси, при этом в особенности предпочтительным является триметилалюминий. Например, в подходящем случае может быть использован алюмоксан, полученный при использовании в качестве материала исходного сырья смеси из триметилалюминия и трибутилалюминия. Содержание алюмоксана во второй композиции катализатора полимеризации предпочтительно находится в диапазоне приблизительно от 10 до 1000 при выражении через соотношение количеств элементов (Al/M) между элементом алюминием Al алюмоксана и редкоземельным элементом M, образующим компонент (A).

Галогенсодержащее соединение, представленное формулой (B-3), включает по меньшей мере одного представителя, выбираемого из: кислоты Льюиса; комплексного соединения, получаемого из галогенида металла и основания Льюиса; и органического соединения, содержащего активный галоген, и способно вступать в реакцию, например, с соединением редкоземельного элемента в качестве компонента (A) или с реагентом, получающимся в результате из основания Льюиса и соединения редкоземельного элемента, с образованием катионного соединения переходного металла. Содержание галогенсодержащего соединения во второй композиции катализатора полимеризации является предпочтительно 1-5-кратным (в молях) по отношению к количеству компонента (A).

Примеры кислоты Льюиса могут включать: борсодержащее галогенсодержащее соединение, такое как $B(C_6F_5)_3$, и алюминийсодержащее галогенсодержащее соединение, такое как $Al(C_6F_5)_3$, а также могут включать галогенсодержащее соединение, содержащее элемент из группы III, группы IV, группы V, группы VI и группы VIII периодической таблицы. Предпочтительные примеры включают галогенид алюминия или металлоорганический галогенид. Предпочтительные примеры элемента галогена включают хлор и бром. Конкретные примеры кислоты Льюиса включают: дибромид метилалюминия; дихлорид метилалюминия; дибромид этилалюминия; дихлорид этилалюминия; дибромид бутилалюминия; дихлорид бутилалюминия; бромид диметилалюминия; хлорид диметилалюминия; бромид диэтилалюминия; хлорид диэтилалюминия; бромид дибутилалюминия; хлорид дибутилалюминия; сесквибромид метилалюминия; сесквихлорид метилалюминия; сесквибромид этилалюминия; сесквихлорид этилалюминия; дихлорид дибутилолова; трибромид алюминия; трихлорид сурьмы; пентахлорид сурьмы; трихлорид фосфора; пентахлорид фосфора; тетрахлорид олова; тетрахлорид титана; и гексахлорид вольфрама, при этом в особенности предпочтительными являются хлорид диэтилалюминия, сесквихлорид этилалюминия, дихлорид этилалюминия, бромид диэтилалюминия, сесквибромид этилалюминия и дибромид этилалюминия.

Предпочтительные примеры галогенида металла, образующего комплексное соединение, получаемое из галогенида металла и основания Льюиса, включают: хлорид

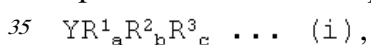
бериллия, бромид бериллия; иодид бериллия; хлорид магния; бромид магния; иодид магния; хлорид кальция; бромид кальция; иодид кальция; хлорид бария; бромид бария; иодид бария; хлорид цинка; бромид цинка; иодид цинка; хлорид кадмия; хлорид кадмия; бромид кадмия; иодид кадмия; хлорид ртути; бромид ртути; иодид ртути; хлорид марганца; бромид марганца; иодид марганца; хлорид рения; бромид рения; иодид рения; хлорид меди; бромид меди; иодид меди; хлорид серебра; бромид серебра; иодид серебра; хлорид золота; иодид золота; и бромид золота, при этом предпочтительными являются хлорид магния, хлорид кальция, хлорид бария, хлорид марганца, хлорид цинка и хлорид меди, а в особенности предпочтительными являются хлорид магния, хлорид марганца, хлорид цинка и хлорид меди.

Предпочтительные примеры основания Льюиса, образующего комплексное соединение, получаемое из галогенида металла и основания Льюиса, включают: фосфорсодержащее соединение; карбонильное соединение; азотное соединение; производное простого эфира; и спирт. Его конкретные примеры включают: трибутилфосфат; три-2-этилгексилфосфат; трифенилфосфат; трикрезилфосфат; триэтилфосфин; трибутилфосфин; трифенилфосфин; диэтилфосфиноэтан; ацетилацетон; бензоилацетон; пропионитрилацетон; валерилацетон; этилацетилацетон; метилацетоацетат; этилацетоацетат; фенилацетоацетат; диметилмалонат; дифенилмалонат; уксусную кислоту; октановую кислоту; 2-этилгексановую кислоту; олеиновую кислоту; стеариновую кислоту; бензойную кислоту; нафтеновую кислоту; кислоту «Версатик»; триэтиламин; N,N-диметилацетамид; тетрагидрофуран; дифениловый эфир; 2-этилгексильный спирт; олеиловый спирт; стеариловый спирт; фенол; бензиловый спирт; 1-деканол; и лауриловый спирт, при этом предпочтительными являются три-2-этилгексилфосфат, трикрезилфосфат; ацетилацетон, 2-этилгексановая кислота, кислота «Версатик», 2-этилгексильный спирт; 1-деканол; и лауриловый спирт.

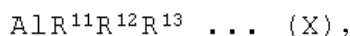
Основание Льюиса подвергают реакции с галогенидом металла с пропорцией в диапазоне от 0,01 моль до 30 моль, предпочтительно от 0,5 моль до 10 моль, в расчете на 1 моль галогенида металла. Использование реагента, полученного в результате реакции основания Льюиса, может уменьшить количество остаточного металла в полимере.

Пример органического соединения, содержащего активный галоген, включает бензилхлорид.

Компонент (C), содержащийся во второй композиции катализатора полимеризации, представляет собой органическое соединение, представленное общей формулой (i):



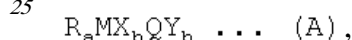
где Y представляет собой металл, выбираемый из группы 1, группы 2, группы 12 и группы 13 периодической таблицы; R^1 и R^2 представляют собой идентичные или различные углеводородные группы, каждая из которых содержит от 1 до 10 атомов углерода, или атом водорода; R^3 представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, где R^3 может быть идентичным или отличным в сопоставлении с вышеупомянутыми R^1 или R^2 ; при этом a равен 1, и каждый из b и c равен 0, когда Y является металлом, выбранным из группы 1 периодической таблицы; a и b равны 1 и c равен 0, когда Y является металлом, выбранным из группы 2 и группы 12 периодической таблицы; все a , b , и c равны 1, когда Y является металлом, выбранным из группы 13 периодической таблицы. Предпочтительно указанное соединение представляет собой алюминийорганическое соединение, представленное общей формулой (X):



где R^{11} и R^{12} представляют собой идентичные или различные углеводородные группы, каждая из которых содержит от 1 до 10 атомов углерода, или атом водорода; а R^{13} представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, где R^{13} могут быть идентичными или различными в сопоставлении с вышеупомянутыми R^{11} или R^{12} . Примеры алюминийорганического соединения формулы (X) включают: триметилалюминий, триэтилалюминий, три-н-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три-н-бутилалюминий, триизобутилалюминий, три-трет-бутилалюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий; диэтилалюминийгидрид, ди-н-пропилалюминийгидрид, ди-н-бутилалюминийгидрид, диизобутилалюминийгидрид, дигексилалюминийгидрид; диизогексилалюминийгидрид, диоктилалюминийгидрид, диизооктилалюминийгидрид; этилалюминийдигидрид, н-пропилалюминийдигидрид и изобутилалюминийдигидрид, при этом предпочтительными являются триэтилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминийгидрид и диизобутилалюминийгидрид. Металлоорганические соединения в качестве компонента (C) могут содержаться индивидуально или в комбинации из двух и более представителей. Содержание алюминийорганического соединения во второй композиции катализатора полимеризации является предпочтительно 1-50-кратным (в молях), а более предпочтительно 10-кратным по отношению к количеству компонента (A).

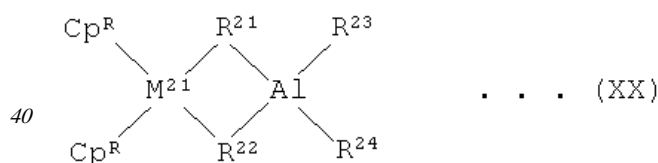
Катализатор полимеризации

Примеры катализатора полимеризации в подходящем случае включают: композитный катализатор на металлоценовой основе, представленный общей формулой (A):



где каждый из R независимо представляет собой незамещенную или замещенную инденильную группу, при этом R координируется с M; M представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий; каждый из X независимо представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, при этом X μ -координируется с M и Q; Q представляет собой элемент из группы 13 в периодической таблице; каждый из Y независимо представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или атом водорода, при этом Y координируется с Q; и каждый из a и b составляет 2. Более предпочтительно указанный катализатор включают композитный катализатор на металлоценовой основе, представленный следующей далее общей формулой (XX):

Формула 8



где M^{21} представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий; каждый из Cp^R независимо представляет собой незамещенную или замещенную инденильную группу; каждый из R^{21} - R^{22} независимо представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, при этом R^{21} и R^{22} μ -координируются с M^{21} и Al; и каждый из R^{23} и R^{24} независимо представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или атом водорода. В данном случае

компози́тный катализатор на металлоценовой основе представляет собой соединение, содержащее: редкоземельный элемент, такой как лантаноидный элемент, скандий или иттрий; и элемент из группы 13 в периодической таблице. Использование данных компози́тных соединений на металлоценовой основе, таких как катализатор на 5 алюминиевой основе, может уменьшить или исключить количество алкилалюминия, используемого на стадии синтеза сополимера. Между тем, использование обычной системы катализатора требует большого количества алкилалюминия, используемого при синтезе сополимера. Например, обычная система катализатора требует алкилалюминия, составляющего по меньшей мере 10 эквивалентов по отношению к 10 количеству металлического катализатора, в то время как компози́тный катализатор на металлоценовой основе настоящего изобретения может демонстрировать превосходный каталитический эффект в результате добавления алкилалюминия, составляющего только приблизительно 5 эквивалентов, μ -координация относится к состоянию координации, которое формирует сшитую структуру.

15 В компози́тном катализаторе на металлоценовой основе металл, представляемый символом М в формуле (А), представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий. Лантаноидные элементы включают 15 элементов, имеющих атомные номера в диапазоне от 57 до 71, и могут быть любым одним из них. Предпочтительные примеры металла, представляемого символом М, включают самарий (Sm), неодим (Nd), празеодим 20 (Pr), гадолиний (Gd), церий (Ce), гольмий (Ho), скандий (Sc) и иттрий (Y).

В формуле (А) каждый из R независимо представляет собой незамещенный или замещенный инденил, при этом R координируется с металлом М. Конкретные примеры замещенной инденильной группы включают 1,2,3-триметилинденильную группу, гептаметилинденильную группу и 1,2,4,5,6,7-гексаметилинденильную группу.

25 В формуле (А) Q представляет собой элемент из группы 13 в периодической таблице. Его конкретные примеры включают: бор, алюминий, галлий, индий и таллий.

В формуле (А) каждый из X независимо представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, при этом X μ -координируется с М и Q. В 30 данном случае примеры углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, включают: метильную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октильную группу, децильную группу, додецильную группу, тридецильную группу, тетрадецильную группу, пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу.

35 В формуле (А) каждый из Y независимо представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или атом водорода, при этом Y координируется с Q. В данном случае примеры углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, включают метильную группу, этильную группу, пропильную группу, 40 бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октильную группу, децильную группу, додецильную группу, тридецильную группу, тетрадецильную группу, пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу.

С другой стороны, в компози́тном катализаторе на металлоценовой основе, описываемом формулой (XX), металл, представляемый символом M^{21} в формуле 45 (XX), представляет собой лантаноидный элемент, скандий или иттрий. Лантаноидные элементы включают 15 элементов, имеющих атомные номера в диапазоне от 57 до 71, и могут быть любым одним из них. Предпочтительные примеры металла, представляемого символом M^1 , включают самарий (Sm), неодим (Nd), празеодим (Pr),

гадолиний (Gd), церий (Ce), гольмий (Ho), скандий (Sc) и иттрий (Y).

В формуле (XX) Cp^{R} представляет собой незамещенный или замещенный инденил.

Cp^{R} , включающий инденильное кольцо в качестве базового каркаса, может представлять собой $\text{C}_9\text{H}_{7-x}\text{R}_x$ или $\text{C}_9\text{H}_{11-x}\text{R}_x$. В данном случае x представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 7 или от 0 до 11. Каждый из R независимо предпочтительно представляет собой гидрокарбильную группу или металлоидную группу.

Гидрокарбильная группа предпочтительно содержит от 1 до 20 атомов углерода, более предпочтительно от 1 до 10 атомов углерода, а еще более предпочтительно от 1 до 8 атомов углерода. Конкретные примеры гидрокарбильной группы в подходящем случае включают метильную группу, этильную группу, фенильную группу и бензильную группу. Между тем, примеры металлоида в металлоидной группе включают гермил (Ge), станил (Sn) и силил (Si). В дополнение к этому, металлоидная группа предпочтительно имеет гидрокарбильную группу, которая является подобной описанной выше гидрокарбильной группе. Одним конкретным примером металлоидной группы является триметилсилильная группа. Конкретные примеры замещенной инденильной группы включают 2-фенилинденильную и 2-метилинденильную группу. Два Cp^{R} в формуле (XX) могут быть идентичными или различными в сопоставлении друг с другом.

В формуле (XX) каждый из R^{21} и R^{22} независимо представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или атом водорода, при этом R^{21} и R^{22} μ -координируются с M^{21} и Al. В данном случае примеры углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, включают: метильную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октильную группу, децильную группу, додецильную группу, тридецильную группу, тетрадецильную группу, пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу.

В формуле (XX) каждый из R^{23} и R^{24} независимо представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 20 атомов углерода, или атом водорода, В данном случае примеры углеводородной группы, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, включают: метильную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, пентильную группу, гексильную группу, гептильную группу, октильную группу, децильную группу, додецильную группу, тридецильную группу, тетрадецильную группу, пентадецильную группу, гексадецильную группу, гептадецильную группу и стеарильную группу.

Композитный катализатор на металлоценовой основе может быть получен, например, в результате проведения в растворителе реакции с алюминийорганическим соединением, описываемым формулой $\text{AlR}^{25}\text{R}^{26}\text{R}^{27}$, для металлоценового комплекса, представленного формулой (1) и описанного в первой композиции катализатора полимеризации. Реакция может быть проведена при температурах в области комнатной температуры, и, таким образом, композитный катализатор на металлоценовой основе может быть изготовлен в мягких условиях. Время реакции является произвольным и может находиться в диапазоне приблизительно от нескольких часов до нескольких десятков часов. На растворитель реакции каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и предпочтительно может быть использован любой растворитель, включающий, например, толуол и гексан, которые способны растворять материал исходного сырья и продукт. Структура композитного катализатора на металлоценовой

основе предпочтительно может быть определена по методу ^1H -ЯМР.

Конкретные примеры алюминийорганического соединения включают: триметилалюминий, триэтилалюминий, три-*n*-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три-*n*-бутилалюминий, триизобутилалюминий, три-трет-бутилалюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий; диэтилалюминийгидрид, ди-*n*-пропилалюминийгидрид, ди-*n*-бутилалюминийгидрид, диизобутилалюминийгидрид, дигексилалюминийгидрид; диизогексилалюминийгидрид, диоктилалюминийгидрид, диизооктилалюминийгидрид; этилалюминийдигидрид, *n*-пропилалюминийдигидрид и изобутилалюминийдигидрид, при этом предпочтительными являются триэтилалюминий, триизобутилалюминий, диэтилалюминийгидрид и диизобутилалюминийгидрид. Данные алюминийорганические соединения могут содержаться индивидуально или в комбинации из двух и более представителей. Содержание алюминийорганического соединения, используемого для получения композитного катализатора на металлоценовой основе, является предпочтительно 2-50-кратным (в молях), а более предпочтительно 3-10-кратным по отношению к количеству металлоценового комплекса.

Третья композиция катализатора полимеризации

Предпочтительные примеры композиции катализатора полимеризации могут, кроме того, включать соединение сополимеризации, содержащее композитный катализатор на металлоценовой основе и борсодержащий анион (ниже в настоящем документе данная композиция катализатора полимеризации также называется третьей композицией катализатора полимеризации). Третья композиция катализатора полимеризации может, кроме того, содержать еще один компонент, такой как сокатализатор, который содержится в обычной композиции катализатора полимеризации, содержащей металлоценовый комплекс. В данном случае третья композиция катализатора полимеризации также называется двухкомпонентным катализатором, который содержит композитный катализатор на металлоценовой основе и борсодержащий анион. Третья композиция катализатора полимеризации, подобно композитному катализатору на металлоценовой основе, способна приводить к получению сополимера сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина. В дополнение к этому, третья композиция катализатора полимеризации дополнительно содержит борсодержащий анион, который делает возможным произвольно контролировать содержание каждого мономерного компонента в сополимере.

В третьей композиции катализатора полимеризации один конкретный пример борсодержащего аниона, образующего двухкомпонентный катализатор, включает четырехвалентный борсодержащий анион. Его примеры могут включать: тетрафенилборат, тетракис(монофторфенил)борат, тетракис(дифторфенил)борат, тетракис(трифторфенил)борат, тетракис(тетрафторфенил)борат, тетракис(пентафторфенил)борат, тетракис(тетрафторметилфенил)борат, тетра(толил)борат, тетра(ксилил)борат, (трифенилпентафторфенил)борат, [трис(пентафторфенил)фенил]борат и тридекагидрид-7,8-дикарбаундекаборат, при этом предпочтительным является тетракис(пентафторфенил)борат.

Борсодержащий анион может быть использован в качестве ионного соединения, объединенного с катионом. Примеры катиона включают карбониевый катион, оксониевый катион, аммониевый катион, аминовый катион, фосфониевый катион, циклогептатриенильный катион и ферроцениевый катион, содержащий переходный металл. Примеры карбониевого катиона включают тризамещенные карбониевые катионы, такие как трифенилкарбониевый катион и три(замещенный фенил)карбониевый

катион, а, говоря более конкретно, один пример три(замещенный фенил)карбониевого катиона включает три(метилфенил)карбониевый катион. Примеры аминного катиона включают: триалкиламмониевые катионы, такие как триметиламмониевый катион, триэтиламмониевый катион, трипропиламмониевый катион и трибутиламмониевый катион; N,N-диалкиланилиниевые катионы, такие как N,N-диметиланилиниевый катион, N,N-диэтиланилиниевый катион и N,N-2,4,6-пентаметиланилиниевый катион; и диалкиламмониевые катионы, такие как диизопропиламмониевый катион и дициклогексилламмониевый катион. Конкретные примеры фосфониевого катиона включают триарилфосфониевые катионы, такие как трифенилфосфониевый катион, три(метилфенил)фосфониевый катион и три(диметилфенил)фосфониевый катион. В числе данных катионов предпочтительными являются N,N-диалкиланилиниевые катионы или карбониевые катионы, а в особенности предпочтительными являются N,N-диалкиланилиниевые катионы. Поэтому предпочтительные примеры ионного соединения включают тетракис(пентафторфенил)борат N,N-диметиланилиния и тетракис(пентафторфенил)борат трифенилкарбония. Уровень содержания ионного соединения, содержащего борсодержащий анион и катион, могут добавлять в количестве предпочтительно с кратностью, находящейся в диапазоне от 0,1 до 10, а более предпочтительно с кратностью, составляющей приблизительно 1, в расчете на моли по отношению к количеству композитного катализатора на металлоценовой основе.

Предпочтительные примеры сокатализатора, который может содержаться в третьей композиции катализатора полимеризации, могут включать алюминийорганическое соединение, представленное формулой $AlR^{25}R^{26}R^{27}$, а также включают алюмоксаны. Алюмоксан подобен тем, которые описывались для первой композиции катализатора полимеризации и второй композиции катализатора полимеризации.

В случае использования катализатора полимеризации или композиции катализатора полимеризации, описанных выше в способе изготовления сополимера, соответствующего настоящему изобретению, способ может быть реализован подобно обычному способу изготовления сополимера в результате проведения реакции полимеризации при использовании катализатора полимеризации на основе координационного иона. В данном случае при реализации способа изготовления сополимера настоящего изобретения с использованием композиции катализатора полимеризации способ может быть реализован по любому одному из следующих далее вариантов. То есть, например, (1) компоненты, образующие композицию катализатора полимеризации, могут быть отдельно поданы в систему реакции полимеризации, содержащую в качестве мономеров сопряженное диеновое соединение и сопряженный олефин, для получения, тем самым, в реакционной системе композиции катализатора полимеризации, или (2) в систему реакции полимеризации может быть подана композиция катализатора полимеризации, полученная заранее. Кроме того, способ (2) также включает получение металлоценового комплекса (активной частицы), активированного под действием сокатализатора. Количество металлоценового комплекса, содержащегося в композиции катализатора полимеризации, предпочтительно задается попадающим в пределы диапазона с кратностью от 0,0001 до 0,01 в расчете на моли по отношению к совокупному количеству сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина.

Кроме того, в способе изготовления сополимера, соответствующего настоящему изобретению, для прекращения полимеризации может быть использован агент обрыва цепи, такой как этанол и изопропанол.

Кроме того, реакция полимеризации предпочтительно может быть проведена в атмосфере инертного газа, а предпочтительно в атмосфере азота или аргона. На

температуру полимеризации для реакции полимеризации каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и предпочтительно она находится в диапазоне, например, от - 100°C до 200°C, а также может быть задана равной температурам в области комнатной температуры. Увеличение температуры полимеризации может привести к
5 уменьшению цис-1,4-селективности в реакции полимеризации. Реакцию полимеризации предпочтительно проводят под давлением в диапазоне от 0,1 МПа до 10 МПа для обеспечения достаточной степени введения в полимеризационную систему сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина. Кроме того, на время реакции для реакции полимеризации каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и
10 предпочтительно оно может находиться в диапазоне, например, от 1 секунды до 10 дней, что может быть выбрано надлежащим образом в зависимости от условий, таких как тип полимеризуемых мономеров, тип катализатора и температура полимеризации.

Кроме того, в соответствии со способом изготовления сополимера настоящего изобретения при полимеризации сопряженного диенового соединения и несопряженного
15 олефина концентрация сопряженного диенового соединения (моль/л) и концентрация несопряженного олефина (моль/л) в начале сополимеризации предпочтительно удовлетворяют следующему далее соотношению:

концентрация несопряженного олефина/концентрация сопряженного диенового соединения $\geq 1,0$;

20 кроме того, более предпочтительно удовлетворяют следующему далее соотношению: концентрация несопряженного олефина/концентрация сопряженного диенового соединения $\geq 1,3$; и

кроме того, еще более предпочтительно удовлетворяют следующему далее соотношению:

25 концентрация несопряженного олефина/концентрация сопряженного диенового соединения $\geq 1,7$.

Соотношение между концентрацией несопряженного олефина и концентрацией сопряженного диенового соединения определяется как составляющее по меньшей мере 1, что обеспечивает, тем самым, эффективное введение несопряженного олефина в
30 реакционную смесь.

В случае полимеризации сопряженного диенового соединения совместно с несопряженным олефином в присутствии катализатора полимеризации и третьей композиции катализатора полимеризации, мономерные звенья сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина будут расположены нерегулярным образом с
35 образованием статистической последовательности, что делает возможным получение сополимера с монотонным изменением состава по цепи даже без использования вышеупомянутого способа введения сопряженного диенового соединения в присутствии несопряженного олефина.

Каучуковая композиция

40 На каучуковую композицию настоящего изобретения каких-либо конкретных ограничений не накладывают до тех пор, пока будет содержаться сополимер настоящего изобретения, и она может быть выбрана надлежащим образом в зависимости от области ее применения. Каучуковая композиция предпочтительно содержит каучуковые компоненты, отличные от сополимера настоящего изобретения, такие как
45 неорганический наполнитель, технический углерод и сшиватель.

Сополимер

На уровень содержания сополимера настоящего изобретения в каучуковых компонентах каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и он может быть

выбран надлежащим образом в зависимости от области его применения.

Предпочтительный уровень содержания сополимера составляет по меньшей мере 3% (масс.).

5 Уровень содержания сополимера в каучуковых компонентах, не достигающий 3% (масс.), может привести к уменьшению эффекта настоящего изобретения или совершенно не привести к развитию данного эффекта.

Каучуковые компоненты

На каучуковые компоненты каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и они могут быть выбраны надлежащим образом в зависимости от области их
10 применения. Их примеры включают: сополимер настоящего изобретения, натуральный каучук, различные типы бутадиенового каучука, различные типы бутадиенового каучука, различные типы стирол-бутадиенового сополимерного каучука, изопреновый каучук, бутилкаучук, бромид сополимера изобутилена и п-метилстирола, галогенированный бутилкаучук, акрилонитрил-бутадиеновый каучук, хлоропреновый
15 каучук, этилен-пропиленовый сополимерный каучук, этилен-пропилен-диеновый сополимерный каучук, стирол-изопреновый сополимерный каучук, стирол-изопрен-бутадиеновый сополимерный каучук, изопрен-бутадиеновый сополимерный каучук, хлорсульфированный полиэтиленовый каучук, акриловый каучук, эпихлоргидриновый каучук, полисульфидный каучук, силиконовый каучук, фторкаучук и уретановый каучук.
20 Данные каучуковые компоненты могут быть использованы индивидуально или в комбинации из двух и более представителей.

Каучуковая композиция по мере надобности может быть перемешана с армирующим наполнителем. Примеры армирующего наполнителя включают технический углерод и неорганический наполнитель, а предпочтительно по меньшей мере один, выбранный
25 из технического углерода и неорганического наполнителя.

Неорганический наполнитель

На неорганический наполнитель каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и он может быть выбран надлежащим образом в зависимости от области его применения. Его примеры включают диоксид кремния, гидроксид алюминия, глину,
30 оксид алюминия, тальк, слюду, каолин, стеклянные шарики, стеклянную дробь, карбонат кальция, карбонат магния, гидроксид магния, оксид магния, диоксид титана, титанат калия и сульфат бария. Данные каучуковые компоненты могут быть использованы индивидуально или в комбинации из двух и более представителей. При использовании неорганического наполнителя надлежащим образом также может быть использован
35 и силановый аппрет.

На уровень содержания армирующего наполнителя каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и он может быть выбран надлежащим образом в зависимости от области его применения. Его предпочтительный уровень содержания находится в диапазоне от 5 массовых частей до 200 массовых частей в расчете на 100
40 массовых частей каучукового компонента.

Армирующий наполнитель, добавленный в количестве меньшем чем 5 массовых частей, может продемонстрировать незначительный эффект от своего добавления, в то время как содержание, превышающее 200 массовых частей, приводит к проблемам при примешивании армирующего наполнителя к каучуковому компоненту, что может
45 ухудшить эксплуатационные характеристики каучуковой композиции.

Сшиватель

На сшиватель каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и он может быть выбран надлежащим образом в зависимости от области его применения. Его

примеры включают серосодержащий сшиватель, сшиватель, содержащий органический пероксид, неорганический сшиватель, полиаминовый сшиватель, смоляной сшиватель, сшиватель на основе серосодержащего соединения, сшиватель на основе оксима-нитрозамина и серу, при этом в качестве каучуковой композиции для покрышки более предпочтительным является серосодержащий сшиватель,

На содержание сшивателя каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и оно может быть выбрано надлежащим образом в зависимости от области применения. Предпочтительно содержание находится в диапазоне от 0,1 массовой части до 20 массовых частей в расчете на 100 массовых частей каучукового компонента.

Сшиватель, добавляемый в количестве меньшем чем 0,1 массовых частей, едва ли сможет развивать сшивание, в то время как содержание, превосходящее 20 массовых частей, приводит к развитию сшивания частью сшивателя во время перемешивания или к ухудшению физического свойства вулканизата.

Другие компоненты

Помимо вышеизложенного также может содержаться и ускоритель вулканизации. Примеры соединений, которые могут быть использованы в качестве ускорителя вулканизации, включают: соединения на гуанидиновой основе, соединения на альдегид-аминовой основе, соединения на альдегид-аммиачной основе, соединения на тиазольной основе, соединения на сульфенамидной основе, соединения на тиомочевинной основе, соединения на тиурамной основе, соединения на дитиокарбаматной основе и соединения на ксантогенатной основе.

Кроме того, при необходимости, в соответствии с назначением своего использования, может быть использован любой известный агент, такой как армирующий агент, мягчитель, соагент, краситель, антипирен, смазка, пенообразователь, пластификатор, технологическая добавка, антиоксидант, противостаритель, замедлитель подвулканизации, средство защиты от ультрафиолетового излучения, антистатик, средство защиты окраски и другой агент для составления рецептуры смеси.

Сшитая каучуковая композиция

На сшитую каучуковую композицию, соответствующую настоящему изобретению, каких-либо конкретных ограничений не накладывают, до тех пор пока она будет получаться в результате сшивания каучуковой композиции настоящего изобретения, и она может быть выбрана надлежащим образом в зависимости от области ее применения.

На условия сшивания каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и они могут быть выбраны надлежащим образом в зависимости от области их применения. Предпочтительные условия по температуре и времени нагревания для сшивания предпочтительно могут находиться в диапазоне от 120°C до 200°C в течение от 1 минуты до 900 минут.

Покрышка

На покрышку настоящего изобретения каких-либо конкретных ограничений не накладывают, до тех пор пока она будет изготавливаться при использовании каучуковой композиции настоящего изобретения или сшитой каучуковой композиции настоящего изобретения, и она может быть выбрана надлежащим образом в зависимости от области ее применения. Каучуковая композиция настоящего изобретения или сшитая каучуковая композиция настоящего изобретения могут быть использованы, например, в протекторе, подпротекторе, боковине, каучуке, армирующем борте, и наполнительном шнуре для покрышки без ограничения применения только этим.

Покрышка может быть изготовлена по обычному способу. Например, на барабан

для формования покрывки последовательно наслаивают слой каркаса, слой брекера, слой протектора, которые образованы из невулканизированного каучука, и другие элементы, используемые при изготовлении обычных покрывок, после этого барабан извлекают, получая невулканизированную покрывку. Затем невулканизированную покрывку нагревают и вулканизируют в соответствии с обычным способом, тем самым получая желательную покрывку.

Области применения, отличные от покрывок

Каучуковая композиция настоящего изобретения или сшитая каучуковая композиция настоящего изобретения могут быть использованы для областей применения, отличных от покрывок, таких как противовибрационная резина, сейсмоизоляционная резина, транспортер (ленточный транспортер), резиновая гусеничная цепь, различные типы шлангов и не только.

Примеры

В последующем изложении изобретение настоящего изобретения описывается со ссылками на примеры. Однако настоящее изобретение следующими далее примерами никоим образом не ограничивается.

Пример 1

В работающий под давлением стеклянный реактор на 400 мл, который в достаточной степени высушивали, при 0,8 МПа вводили этилен, а после этого сюда же добавляли 160 мл толуольного раствора, содержащего 9,14 г (0,17 моль) 1,3-бутадиена. Между тем, в герметизированном рабочем боксе в атмосфере азота в стеклянном контейнере размещали 28,5 мкмоль бис-(диметилсилиламида) бис-(2-фенилинденил)гадолиния [(2-PhC₉H₆)₂GdN(SiHMe₂)₂], 34,2 мкмоль тетраakis(пентафторфенил)бората диметиланилина [Me₂NHPhB(C₆F₅)₄] и 1,43 ммоль гидроксида диизобутилалюминия, что растворяли в 8 мл толуола, получая тем самым раствор катализатора. После этого раствор катализатора извлекали из герметизированного рабочего бокса и добавляли в количестве 28,2 мкмоль гадолиниевого эквивалента к раствору мономера, который затем подвергали полимеризации при комнатной температуре в течение 60 минут. После этого с расходом 1,0 мл/мин вновь добавляли 60 мл толуольного раствора, содержащего 9,14 г (0,17 моль) 1,3-бутадиена, при одновременном уменьшении давления ввода этилена со скоростью 0,1 МПа/мин и затем полимеризацию проводили дальше в течение еще 60 минут. По завершении полимеризации для прекращения реакции добавляли 1 мл изопропанольного раствора, содержащего 5% (масс.) 2,2'-метиленбис-(4-этил-6-трет-бутилфенола) (NS-5). После этого дополнительно добавили большое количество метанола для выделения сополимера, и сополимер высушивали в вакууме при 70°C, получая сополимер А. Выход таким образом полученного сополимера А составлял 16,30 г. В данном случае фиг. 1 представляет собой вид спектра ¹³C-ЯМР для сополимера А, а фиг. 2 демонстрирует кривую ДСК для сополимера А.

Синтез (2-PhC₉H₆)₂Nd(μ-Me)₂AlMe₂

В атмосфере азота к 50 мл толуольного раствора, содержащего 2,00 г (3,03 ммоль) (2-PhC₉H₆)₂Nd[N(SiHMe₂)₂], медленно по каплям добавляли 4,5 мл толуольного раствора, содержащего AlMe₃ (9,0 ммоль) (производство компании Aldrich), что перемешивали при комнатной температуре в течение 16 часов. После этого толуол отгоняли в вакууме, а остаток несколько раз промывали при использовании гексана, получая тем самым (2-PhC₉H₆)₂Nd(μ-Me)₂AlMe₂ (1,60 г, 86%) в форме зеленого порошка. Структуру таким образом полученного композитного катализатора на металлоценовой основе

исследовали по методу ^1H -ЯМР. В данном случае измерение по методу ^1H -ЯМР проводили при 20°C с использованием толуола- d_8 в виде раствора.

Пример 2

5 В работающий под давлением стеклянный реактор на 400 мл, который в достаточной степени высушивали, добавляли 300 мл толуольного раствора, содержащего 9,25 г (0,171 моль) 1,3-бутадиена, а после этого сюда же при 0,8 МПа вводили этилен. Между тем, в герметизированном рабочем боксе в атмосфере азота в стеклянном контейнере размещали 204,0 мкмоль диметилалюминий(μ -диметил)бис-(2-фенилинденил)неодима
10 [(2-PhC₉H₆)₂Nd(μ -Me)₂AlMe₂] и 195,0 мкмоль тетраakis(пентафторфенил)бората трифенилкарбония [Ph₃CB(C₆F₅)₄], что растворяли в 20 мл толуола, получая тем самым раствор катализатора. После этого раствор катализатора извлекали из герметизированного рабочего бокса и добавляли к раствору мономера, который затем подвергали полимеризации при комнатной температуре в течение 150 минут. По
15 завершении полимеризации для прекращения реакции добавляли 1 мл изопропанольного раствора, содержащего 5% (масс.) 2,2'-метиленбис-(4-этил-6-трет-бутилфенола) (NS-5). После этого дополнительно добавляли большое количество метанола для выделения сополимера, а сополимер высушивали в вакууме при 70°C , получая сополимер В. Выход таким образом полученного сополимера В составлял 14,25 г. В данном случае фиг. 3
20 представляет собой вид спектра ^{13}C -ЯМР для сополимера В, а фиг.4 демонстрирует кривую ДСК для сополимера В.

Пример 3

Эксперимент проводили подобно примеру 1 за исключением того, что сначала вводили этилен при давлении 1,5 МПа, получая тем самым сополимер С. Выход таким
25 образом полученного сополимера С составлял 17,55 г. Фиг. 5 демонстрирует кривую ДСК для сополимера С.

Сравнительный пример 1

В качестве образца из сравнительного примера получали бутадиеновый каучук (BR01, производство компании JSR).

30 Сравнительный пример 2

В нержавеющей реактор на 2 л, который в достаточной степени высушивали, добавляли 700 мл толуольного раствора, содержащего 28,0 г (0,52 моль) 1,3-бутадиена, а после этого сюда же при 0,8 МПа вводили этилен. Между тем, в герметизированном рабочем боксе в атмосфере азота в стеклянном контейнере размещали 400,0 мкмоль
35 диметилалюминий(μ -диметил)бис-(2-фенилинденил)неодима [(2-PhC₉H₆)₂Nd(μ -Me)₂AlMe₂] и 200,0 мкмоль тетраakis(пентафторфенил)бората трифенилкарбония [Ph₃CB(C₆F₅)₄], что растворяли в 80 мл толуола, получая тем самым раствор катализатора. После этого раствор катализатора извлекали из герметизированного
40 рабочего бокса и раствор катализатора в количестве 390,0 мкмоль неодимового эквивалента добавляли к раствору мономера, который затем подвергали полимеризации при комнатной температуре в течение 120 минут. По завершении полимеризации для прекращения реакции добавляли 1 мл изопропанольного раствора, содержащего 5% (масс.) 2,2'-метиленбис-(4-этил-6-трет-бутилфенола) (NS-5). После этого дополнительно
45 добавляли большое количество метанола для выделения сополимера, а сополимер высушивали в вакууме при 70°C , получая сополимер D (статистический сополимер). Выход таким образом полученного сополимера D составлял 18,00 г. Фиг.6 демонстрирует кривую ДСК для сополимера D.

Сравнительный пример 3

Как это проиллюстрировано в варианте получения 1 публикации JP 2000-86857, в запечатанной герметизированной стеклянной ампуле, имеющей внутреннюю емкость 150 мл, в азотной атмосфере размещали толуольный раствор (производство компании Tosoh Akzo Corporation), содержащий 26,0 г толуола и 6,7 ммоль метилалюмоксана. В ампулу, которую выдерживали при температуре созревания (25°C) в течение времени созревания 5 минут, покапельно добавляли толуольный раствор, содержащий 0,0067 ммоль 2-метоксикарбонилметилциклопентадиенилтрихлортитана (MeO(CO)CH₂CrTiCl₃) (TiES). После этого температуру уменьшали до -25°C и добавляли раствор, содержащий 2,0 г бутадиена и 6,0 г толуола, что после этого подвергали полимеризации при данной температуре в течение 30 минут. Впоследствии в контейнер подавали этилен для получения давления 5 кгс/см² (490 кПа) и реакцию проводили в течение приблизительно 1 часа. После этого для прекращения реакции полимеризации добавляли небольшое количество кислого метанольного раствора, а затем полимеризационный раствор выливали в большое количество кислого раствора для сбора в результате фильтрации и высушивания осажденного белого твердого вещества, получая сополимер E. Фиг.7 демонстрирует кривую ДСК для сополимера E.

Каждый из материалов, выбираемых из сополимеров от А до С из примеров от 1 до 3, бутадиенового каучука из сравнительного примера 1 и сополимеров D и E из сравнительных примеров от 2 до 3, подвергали измерению и оценке по следующему далее методу для исследования микроструктуры, уровня содержания этилена, средневесовой молекулярной массы (Mw), молекулярно-массового распределения (Mw/Mn) и кривой ДСК.

(1) Микроструктура (содержание 1,2-винильных связей, содержание цис-1,4-связей) Микроструктуру (содержание 1,2-винильных связей) бутадиенового звена в сополимере определяют по интегральному соотношению между количествами компонента с 1,2-винильными связями (в диапазоне от 5,0 м.д. до 5,1 м.д.) и компонента с бутадиеновыми связями (в диапазоне от 5 м.д. до 5,6 м.д.) в целом на основании спектра ¹H-ЯМР (100°C, d-тетрахлорэтановый стандарт: 6 м. д.), а микроструктуру (содержание цис-1,4-связей) бутадиенового звена в сополимере определяют по интегральному соотношению между количествами компонента с цис-1,4-связями (в диапазоне от 26,5 м.д. до 27,5 м.д.) и компонента с бутадиеновыми связями (в диапазоне от 26,5 м.д. до 27,5 м.д. + от 31,5 м.д. до 32,5 м.д.) в целом на основании спектра ¹³C-ЯМР (100°C, d-тетрахлорэтановый стандарт: 73,8 м.д.). Рассчитанные значения содержания 1,2-винильных связей (%) и содержания цис-1,4-связей (%) продемонстрированы в таблице 1.

Необходимо отметить то, что результаты измерения, продемонстрированные на Фиг.1 и 3, получали при использовании в качестве образцов для измерения каучуковых компонентов, полученных в результате погружения каждого сополимера в большое количество тетрагидрофурана на 48 часов для удаления всего количества бутадиенового гомополимера и индивидуального полимера в виде этилен-бутадиенового статистического сополимера, растворенных в тетрагидрофуране, а после этого высушивания сополимера для избегания эффекта, создаваемого смесью бутадиенового гомополимера или гомополимера в виде этилен-бутадиенового статистического сополимера.

(2) Содержание этилена

Содержание (% (мол.)) этиленового звена в сополимере определяют по интегральному

соотношению между количествами компонента с этиленовыми связями (в диапазоне от 28,5 м.д. до 30,0 м.д.) в целом и компонента с бутадиеновыми связями (в диапазоне от 26,5 м.д. до 27,5 м.д. + от 31,5 м.д. до 32,5 м.д.) в целом на основании спектра ^{13}C -ЯМР (100°C, d-тетрахлорэтановый стандарт: 7,38 м.д.). Содержание (% (мол.)) этиленового звена продемонстрировано в таблице 1.

(3) Средневесовая молекулярная масса (Mw) и молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn)

Полистирольную эквивалентную средневесовую молекулярную массу (MM) и молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn) для каждого сополимера получали по методу гельпроникающей хроматографии [ГПХ: HLC-8121GPC/HT (производство компании Tosoh Corporation), колонка: две GMH_{HR}-H(S)HT (производство компании Tosoh Corporation), детектор: дифференциальный рефрактометр (RI)] при использовании монодисперсного полистирола в качестве эталона. Температура измерения составляла 140°C.

(4) Кривая ДСК

Кривую ДСК для каждого сополимера получали по методу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в соответствии с документом JIS K7121-1987. При измерении в качестве образцов для измерения использовали каучуковые компоненты, полученные в результате погружения каждого сополимера в большое количество тетрагидрофурана на 48 часов для удаления всего количества бутадиенового гомополимера и индивидуального полимера в виде этилен-бутадиенового статистического сополимера, растворенных в тетрагидрофуране, а после этого высушивания сополимера для избегания эффекта, создаваемого смесью бутадиенового гомополимера или гомополимера в виде этилен-бутадиенового статистического сополимера.

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	Сравнительный пример 3
Сополимер	A	B	C	Бутадиеновый каучук	D	E
Mw ($\times 10^3$)	295	102	247	454	263	230
Mw/Mn	2,50	1,50	1,93	3,45	1,58	1,32
Содержание цис-1,4-звеньев (%)	98	84	97	97	91	92
Содержание этилена (% (мол.))	15	34	37		15	16
Содержание 1,2-аддуктов (% (мол.))	0,8	2,4	2,4	2,2	2,1	6,0

Кроме того, распределение последовательностей в сополимере А проанализировали при использовании измерений по методу озонлиза-ГПХ, описанных в документе («Polymer Preprints, Japan, Vol.42, No.4, pp. 1347»). Полистирольную эквивалентную средневесовую молекулярную массу (MM) и молекулярно-массовое распределение (Mw/Mn) для каждого сополимера получали по методу гельпроникающей хроматографии [ГПХ: HLC-8121GPC/HT (производство компании Tosoh Corporation), колонка: две GPC HT-803 (производство компании Showa Denko К. К.), детектор: дифференциальный рефрактометр (RI)] при использовании монодисперсного полистирола в качестве

эталона, при температуре измерения 140°C. Как продемонстрировал результат, совокупный компонент этилена содержал от 30% (масс.) до 80% (масс.) компонента блочного этилена, то есть компонента полиэтилена, имеющего среднечисленную молекулярную массу (Mn), составляющую 1000 и более, при одновременном содержании 20% (масс.) и менее компонента длинноцепочечного полиэтилена, имеющего среднечисленную молекулярную массу (Mn), составляющую 40000 и более.

Кроме того, как демонстрирует вид спектра ^{13}C -ЯМР для сополимера А на фиг. 1, в качестве пиков производных от этилена, в диапазоне от 27,5 м.д. до 33 м.д. наблюдали пик, отличный от пика в области 29,4 м.д., указывающего на по меньшей мере четырехцепочечный этилен (указывающего на блочную последовательность), что означает, что в бутадиене также расположены и этиленовые звенья, включающие три и менее цепи, и поэтому измерение приводило к получению результата, указывающего на образование статистической последовательности.

Как демонстрирует кривая ДСК для сополимера А на фиг. 2, в том что касается совокупной площади эндотермического пика, производной от этиленовой цепи в температурном диапазоне от 40°C до 140°C, помимо эндотермического пика в температурном диапазоне, составляющем 120°C и более, производного от температуры кристаллизации длинноцепочечной блочной последовательности, включающей мономерные звенья этилена, в температурном диапазоне от 40°C до 120°C наблюдался широкий эндотермический пик, что указывает на образование статистической последовательности, которая включает статистически расположенные мономерные звенья бутадиена и этилена (в том числе блок, имеющий низкую молекулярную массу).

Как выявили вышеупомянутые измерения, сополимером А являлся сополимер 1,3-бутадиена и этилена с монотонным изменением состава по цепи.

Подобным образом было подтверждено то, что сополимерами В и С являлись сополимеры 1,3-бутадиена и этилена с монотонным изменением состава по цепи.

На кривой ДСК для сополимера D на фиг.6 температуру кристаллизации, составляющую 120°C и более и производную от блочной последовательности, содержащей мономерные звенья этилена, в температурном диапазоне от 40°C до 140°C наблюдать было невозможно. Кроме того, как продемонстрировали измерения по методу озонлиза-ГПХ для сополимера D, совокупный компонент этилена содержал 30% (масс.) и менее компонента блочного этилена, то есть компонента полиэтилена, имеющего среднечисленную молекулярную массу (Mn), составляющую 1000 и более, при одновременном содержании 1% (масс.) и менее компонента длинноцепочечного полиэтилена, имеющего среднечисленную молекулярную массу (Mn), составляющую 40000 и менее, и, таким образом, сополимером D являлся статистический сополимер.

На кривой ДСК для сополимера E на фиг.7 температуры кристаллизации, производные от статистической последовательности, содержащей мономерные звенья этилена, едва ли наблюдались в температурном диапазоне от 40°C до 120°C. Кроме того, как продемонстрировали измерения по методу озонлиза-ГПХ для сополимера E, совокупный компонент этилена содержал 90% (масс.) и более компонента блочного этилена, то есть компонента полиэтилена, имеющего среднечисленную молекулярную массу (Mn), составляющую 1000 и более, при одновременном содержании 70% (масс.) и более компонента длинноцепочечного полиэтилена, имеющего среднечисленную молекулярную массу (Mn), составляющую 40000 и менее, и, таким образом, сополимером E, как было установлено, являлся блок-сополимер.

Полимер не должен содержать избыточные количества блочных компонентов или статистических компонентов или высокомолекулярного полиэтилена. В противном

случае, превосходные эксплуатационные характеристики настоящего изобретения получены быть не могут.

В качестве примеров 1, 3 и сравнительных примеров от 1 до 3 получали каучуковые композиции, составленные рецептуры которых продемонстрированы в таблице 2, и которые вулканизовали при 160°C в течение 20 минут. Таким образом полученные вулканизованные каучуковые композиции подвергали измерениям теплостойкости и изгибной усталостной прочности в соответствии со следующим далее методом.

Таблица 2	
Массовые части	
Сополимер	100
Стеариновая кислота	2
Технический углерод (класс быстро-экструдированной сажи)	50
Противостаритель *1	1
Оксид цинка	3
Соагент CZ-G *2	0,4
Соагент DM-P *3	0,2
Сера	1,4
*1: N-(1,3-диметилбутил)-N'-п-фенилендиамин (NOCRAC 6C), производство компании OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.	
*2: N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (NOCCELER CZ-G), производство компании OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.	
*3: Дибензотиазилдисульфид (NOCCELER DM-P), производство компании OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.	

Испытание на теплостойкость

Для каждого из образцов для испытаний добивались ухудшения эксплуатационных характеристик в печи при 100°C в течение 48 часов. После этого каждый образец, извлеченный из печи, подвергали испытанию на растяжение в соответствии с документом JIS K 6251 при комнатной температуре, получая тем самым растягивающее напряжение при 300%-ной деформации (Md 300%). Таблица 3 демонстрирует его результат в качестве вариации Md (%), что приводит к показателю 100, представляющему значение Md 300%, полученное в испытании на растяжение, проведенное для образцов, не подвергавшихся термическому разложению. Меньшая вариация (%) демонстрирует более высокую степень превосходной теплостойкости.

Испытание на изгибную усталостную прочность Трещинообразование рассматривали в испытании на трещинообразование при изгибе в соответствии с документом JIS-K6260 при использовании устройства для испытания на усталость при изгибе DeMattia.

Получали предварительно определенную трещину и для каждого образца подсчитывали количество изгибов, которое для него требовалось при росте трещины на 1 мм. Результаты испытания продемонстрированы как приведенные к показателю 100, представляющему сравнительный пример 1. Что касается бутадиенового соединения, то результаты, полученные для сравнительных примеров и примеров, продемонстрированы как приведенные к показателю 100, представляющему сравнительный пример 1. Большее значение приведенной величины демонстрирует более высокую степень превосходной изгибной усталостной прочности. В таблице 3 представлено «>200» обозначает отсутствие для трещины продемонстрированного роста в 1 мм несмотря на в два раза большее неоднократное приложение усталостного воздействия в сопоставлении с его приложением в сравнительном примере 1.

Таблица 3						
	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2	Сравнительный пример 3
Сополимер	A	B	C	Бутадиеновый каучук	D	E

	Mw ($\times 10^3$)	295	102	247	454	263	230
	Mw/Mn	2,50	1,50	1,93	3,45	1,58	1,32
	Содержание цис-1,4-звеньев (%)	98	84	97	97	91	92
5	Содержание этилена (%) (мол.)	15	34	37		15	16
	Изгибная устойчивость	>200		>200	100	112	148
10	Теплостойкость (вариация Md (%))	134		131	158	125	155

Промышленная применимость

Сополимер настоящего изобретения в общем случае может быть использован для эластомерных продуктов, в частности элементов покрышки.

15

Формула изобретения

1. Сополимер сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина, содержащий сополимер с монотонным изменением состава по цепи, включающий: по меньшей мере одного представителя, выбранного из блочной последовательности, содержащей мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина; и статистическую последовательность, содержащую статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и мономерные звенья несопряженного олефина,

при этом компонент несопряженного олефина включает структуру цепи, которая не содержит множества длинноцепочечных блочных компонентов несопряженного олефина с абсолютной молекулярной массой большей чем 10000, в то время как она содержит множество короткоцепочечных блочных компонентов несопряженного олефина с абсолютной молекулярной массой меньшей чем 10000.

2. Сополимер по п.1, где мономерные звенья сопряженного диенового соединения характеризуются уровнем содержания цис-1,4-связей, составляющим по меньшей мере 30%.

3. Сополимер по п.2, где мономерные звенья сопряженного диенового соединения характеризуются уровнем содержания цис-1,4-связей, составляющим по меньшей мере 50%.

4. Сополимер по п.1, где мономерные звенья сопряженного диенового соединения характеризуются уровнем содержания 1,2-аддуктов, которое включает также 3,4-аддукты, составляющим 5% и менее.

5. Сополимер по п.1, где несопряженный олефин составляет от более чем 0% (мол.) до 50% (мол.) и менее.

6. Сополимер по п.5, где несопряженный олефин содержится в количестве от более чем 0% (мол.) до 40% (мол.).

7. Сополимер по п.1, где сополимер с монотонным изменением состава по цепи имеет любую одну из структур $(A-B)_x$, $A-(B-A)_x$ и $B-(A-B)_x$, где А представляет собой статистическую последовательность, содержащую статистически расположенные мономерные звенья сопряженного диенового соединения и несопряженного олефина, В является одним представителем, выбранным из блочной последовательности, содержащей мономерные звенья сопряженного диенового соединения, и блочной последовательности, содержащей мономерные звенья несопряженного олефина, а х

представляет собой целое число, равное по меньшей мере 1.

8. Сополимер по п.1, содержащий сополимер, имеющий полистирольную эквивалентную средневесовую молекулярную массу в диапазоне от 10000 до 10000000.

9. Сополимер по п.1, содержащий сополимер, характеризующийся молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n), составляющим 10 или менее.

10. Сополимер по п.1, где несопряженным олефином является ациклический олефин.

11. Сополимер по п.1, где несопряженный олефин содержит от 2 до 10 атомов углерода.

12. Сополимер по п.10, где несопряженный олефин является, по меньшей мере, тем, который выбирают из группы, состоящей из этилена, пропилена и 1-бутена.

13. Сополимер по п.12, где несопряженный олефин представляет собой этилен.

14. Сополимер по п.1, где сопряженное диеновое соединение является, по меньшей мере, тем, которое выбирают из группы, состоящей из 1,3-бутадиена и изопрена.

15. Каучуковая композиция, содержащая сополимер по п.1, при этом каучуковую композицию используют по меньшей мере для одного, выбранного из группы: покрышки, элементы покрышки, транспортер, шланги, резиновая гусеничная цепь, противовибрационная резина и сейсмоизоляционная резина.

16. Каучуковая композиция по п.15, содержащая сополимер в каучуковом компоненте.

17. Покрышка, изготовленная при использовании каучуковой композиции по п.15.

20

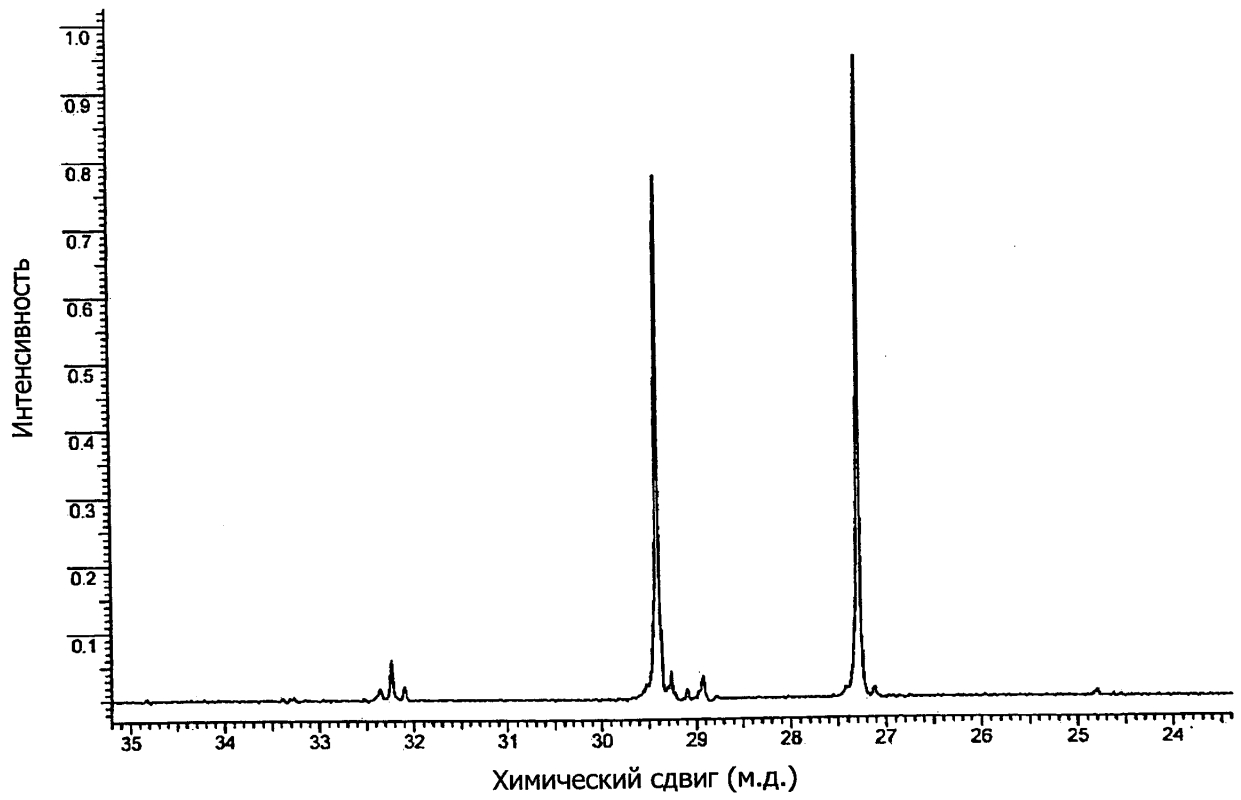
25

30

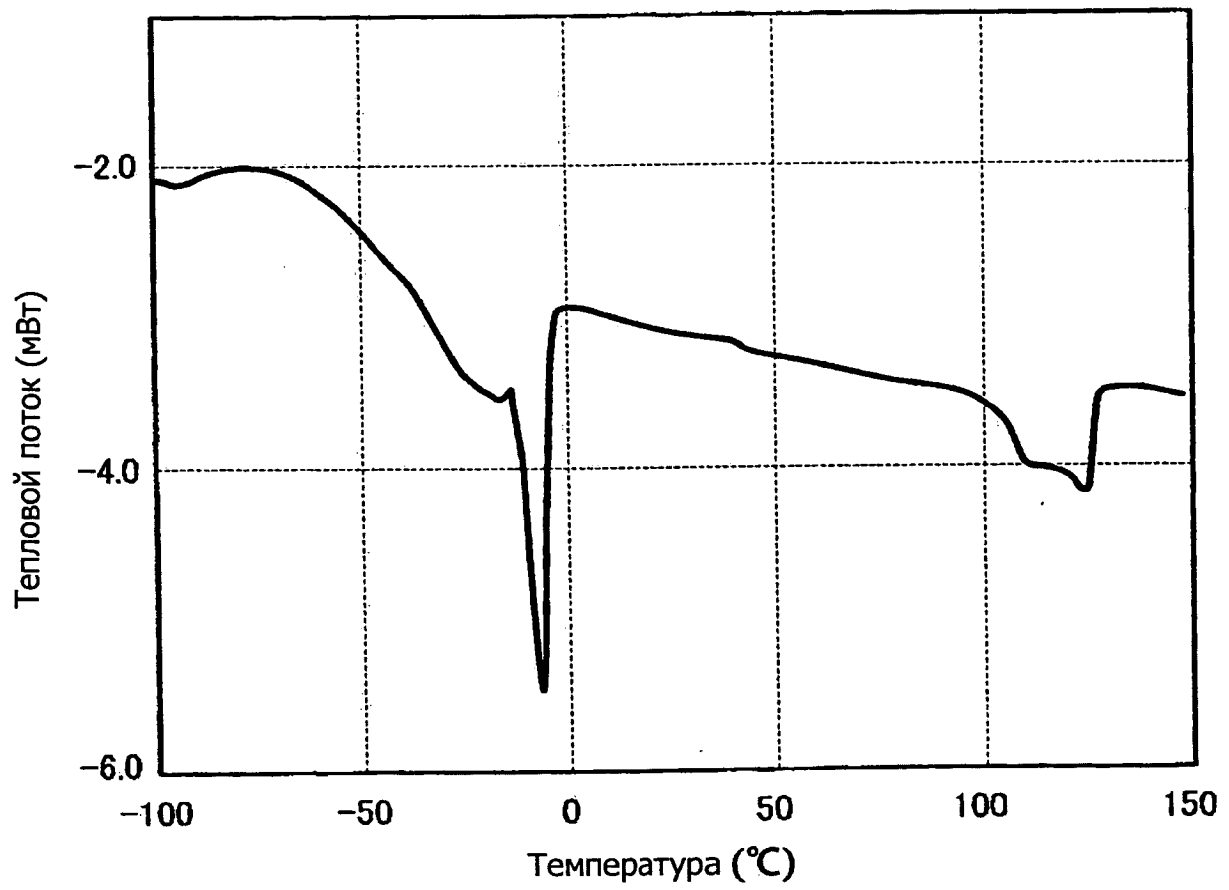
35

40

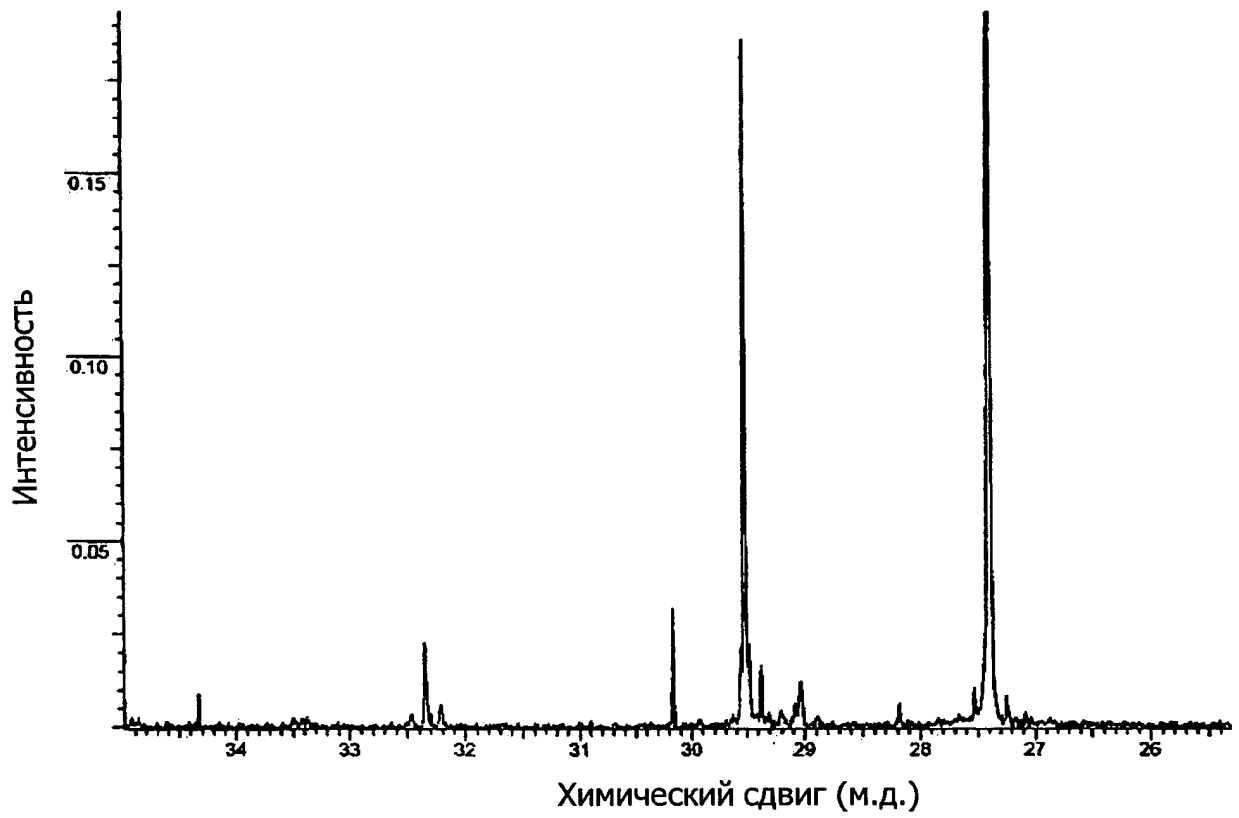
45



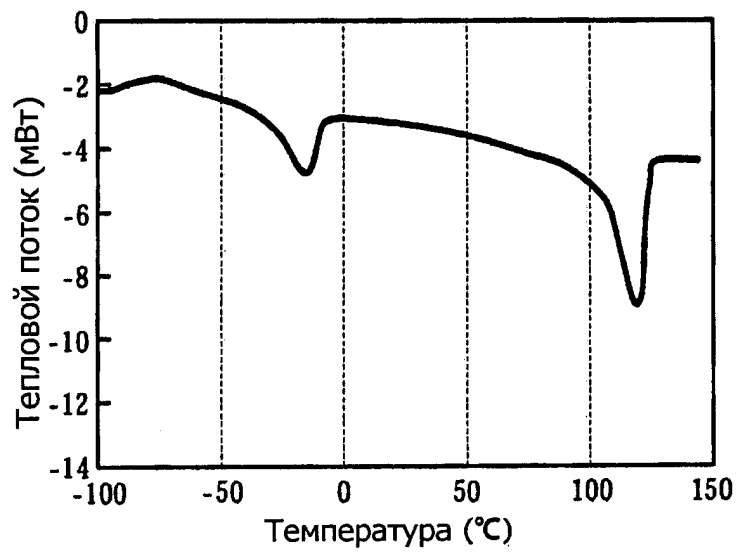
ФИГ. 1



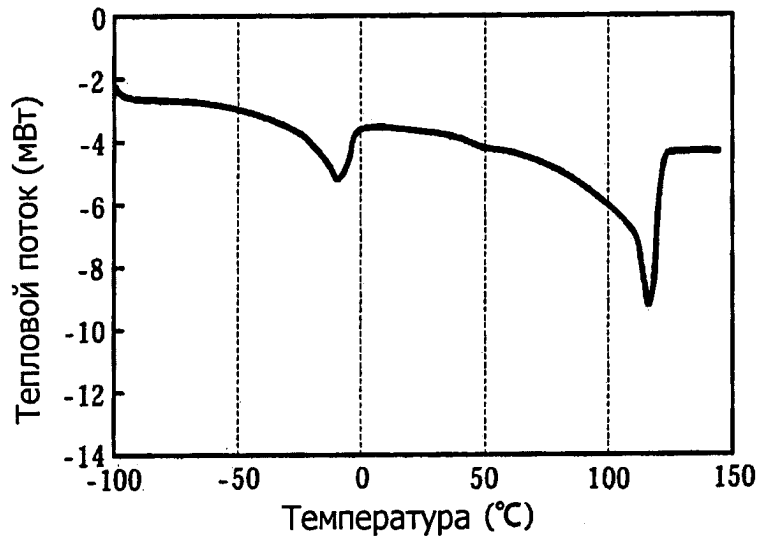
ФИГ. 2



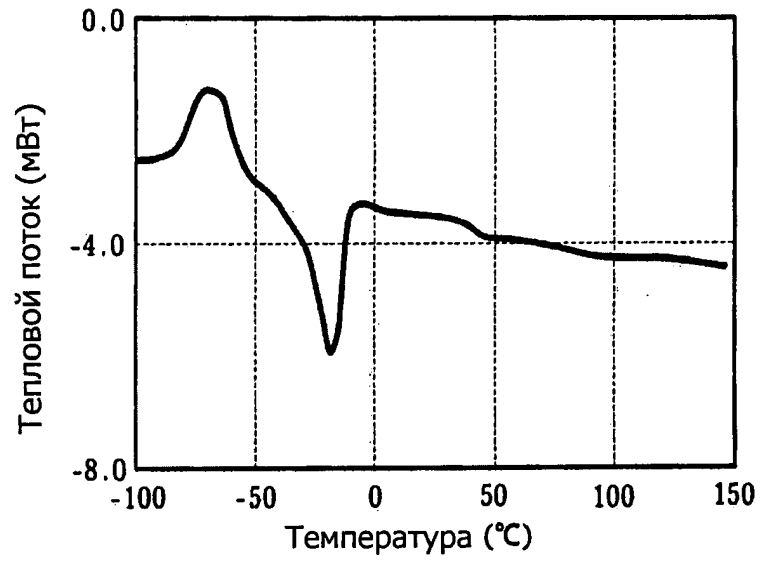
ФИГ. 3



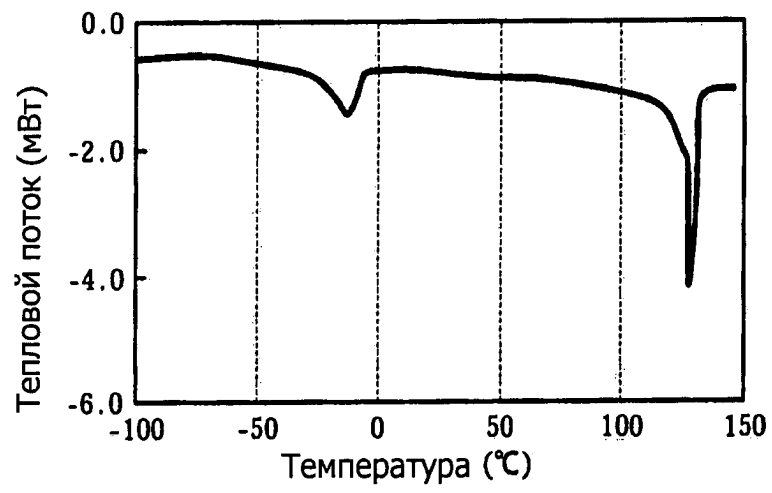
ФИГ. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



ФИГ. 7