



(51) МПК  
*C08F 36/00* (2006.01)  
*C08F 36/06* (2006.01)  
*C08F 8/30* (2006.01)  
*C08C 19/22* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2010119024/04, 14.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 14.10.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 12.10.2007 US 60/998.674  
 19.10.2007 US 60/999,679  
 31.12.2007 US 61/017,845  
 23.06.2008 US 12/144,504

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2011 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 27.09.2013 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: US 4927887 A, 22.05.1990. US 5310798 A,  
 10.05.1994. US 6977281 B1, 20.12.2005. EP  
 0510410 A, 28.10.1992. RU 2260600 C1,  
 20.09.2005. SU 675871 A1, 28.02.1992. SU  
 249639 A1, 05.08.1969.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
 национальной фазе: 12.05.2010

(86) Заявка РСТ:  
 US 2008/011725 (14.10.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2009/051702 (23.04.2009)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО  
 "Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

ЛУО Стивен (US),  
 ТАНАКА Риоудзи (JP),  
 ТАНИ Куичиру (JP)

(73) Патентообладатель(и):

БРИДЖСТОУН КОРПОРЕЙШН (JP),  
 Джей Эс А КОРПОРЕЙШН (JP)

**(54) ПОЛИМЕРЫ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ  
 НИТРИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

(57) Реферат:

Изобретение имеет отношение к способу получения функционализованного цис-1,4-полидиенового полимера. Способ включает стадии: (i) получение полимера, в котором содержание цис-1,4-соединительных звеньев составляет более 60%, и имеющего реакционно-способную концевую группу, полимеризацией сопряженного диенового мономера и

необязательно мономера, сополимеризуемого с ним, с использованием системы катализатора на основе лантаноида; и (ii) проведение реакции между реакционно-способной концевой группой полимера и гетероциклическим нитрильным соединением. Гетероциклическое нитрильное соединение описывается формулой  $\theta-C\equiv N$  или  $\theta-R-C\equiv N$ , где  $\theta$  содержит одну или несколько цианогрупп

и представляет собой гетероциклическую группу, а R представляет собой гидрокарбиленовую группу или замещенную гидрокарбиленовую группу. Замещенная гидрокарбиленовая группа включает гидрокарбиленовую группу, у которой один или несколько атомов водорода замещены заместителем, таким как алкильная группа.

Гидрокарбиленовые группы или замещенные гидрокарбиленовые группы могут содержать один или несколько гетероатомов. Технический результат - получение функционализированных полимеров, характеризующихся пониженным гистерезисом и пониженной хладотекучестью. 5 з.п. ф-лы, 6 табл., 4 ил., 31 пр.

RU 2 4 9 4 1 1 4 C 2

RU 2 4 9 4 1 1 4 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 36/00* (2006.01)  
*C08F 36/06* (2006.01)  
*C08F 8/30* (2006.01)  
*C08C 19/22* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010119024/04, 14.10.2008**

(24) Effective date for property rights:  
**14.10.2008**

Priority:

(30) Convention priority:  
**12.10.2007 US 60/998.674**  
**19.10.2007 US 60/999,679**  
**31.12.2007 US 61/017,845**  
**23.06.2008 US 12/144,504**

(43) Application published: **20.11.2011 Bull. 32**

(45) Date of publication: **27.09.2013 Bull. 27**

(85) Commencement of national phase: **12.05.2010**

(86) PCT application:  
**US 2008/011725 (14.10.2008)**

(87) PCT publication:  
**WO 2009/051702 (23.04.2009)**

Mail address:  
**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO**  
**"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):

**LUO Stiven (US),**  
**TANAKA Rioudzi (JP),**  
**TANI Kuichiru (JP)**

(73) Proprietor(s):

**BRIDZhSTOUN KORPOREJShN (JP),**  
**Dzhej Ehs A KORPOREJShN (JP)**

**(54) POLYMERS FUNCTIONALISED WITH HETEROCYCLIC NITRILE COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing a functionalised cis-1,4-polydiene polymer. The method comprises the following steps: (i) obtaining a polymer in which content of cis-1,4-links is higher than 60%, and having a reactive terminal group, by polymerising a conjugated diene monomer and an optional monomer, copolymerisable with said diene monomer, using a lanthanide-based catalyst system; and (ii) reacting the reactive terminal group of the polymer with a heterocyclic nitrile compound. The heterocyclic nitrile compound is described by the

formula  $\theta-C\equiv N$  or  $\theta-R-C\equiv N$ , where  $\theta$  contains one or more cyano groups and is a heterocyclic group, and R is a hydrocarbylene group or a substituted hydrocarbylene group. The substituted hydrocarbylene group includes a hydrocarbylene in which one or more hydrogen atoms are substituted with substitutes such as an alkyl group. The hydrocarbylene groups or substituted hydrocarbylene groups can contain one or more heteroatoms.

EFFECT: obtaining functionalised polymers that are characterised by low hysteresis and low cold flow.

6 cl, 6 tbl, 4 dwg, 31 ex

Область техники, к которой относится изобретение

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

Уровень техники

5 В современном уровне техники изготовления покрышек желательным является использование вулканизатов каучуков, которые характеризуются пониженным гистерезисом, то есть, меньшими потерями механической энергии на нагревание. Например, вулканизаты каучуков, которые характеризуются пониженным  
10 гистерезисом, в выгодном варианте используют в компонентах покрышки, таких как боковины и протекторы, для изготовления покрышек, характеризующихся желательным низким сопротивлением качению. Гистерезис у вулканизата каучука зачастую приписывают свободным концам полимерных цепей в сетке сшитого каучука, а также диссоциации агломератов наполнителя. Для уменьшения гистерезиса  
15 у вулканизатов каучуков использовали функционализированные полимеры. Функциональная группа функционализованного полимера может уменьшить количество свободных концов полимерных цепей в результате взаимодействия с частицами наполнителя. Кроме того, функциональная группа может уменьшить  
20 агломерирование наполнителя. Тем не менее, зачастую невозможно предсказать то, сможет ли конкретная функциональная группа, введенная в полимер, уменьшить гистерезис;

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

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

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

цепи. Высокая хладотекучесть приводит к возникновению проблем во время хранения и транспортирования полимеров, а также препятствует использованию автоматического дозирующего оборудования в смесительных устройствах для каучуковых композиций.

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

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

25 Раскрытие изобретения

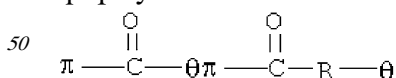
Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения относятся к способу получения функционализованного полимера, при этом способ включает стадии получения реакционно-способного полимера и проведения реакции между  
30 реакционно-способным полимером и гетероциклическим нитрильным соединением.

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения относятся к способу получения функционального полимера, при этом способ включает стадии введения сопряженного диенового мономера, необязательно мономера, сополимеризуемого с ним, и катализатора или инициатора для получения  
35 полимеризационной смеси; и добавления к полимеризационной смеси гетероциклического нитрильного соединения.

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения относятся к способу получения полимера, при этом способ включает получение активной  
40 полимеризационной смеси и добавление к активной полимеризационной смеси гетероциклического нитрильного соединения.

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения относятся к функционализованному полимеру, полученному по стадиям полимеризации мономера до получения реакционно-способного полимера и проведения реакции между  
45 реакционно-способным полимером и гетероциклическим нитрильным соединением.

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения относятся к функционализованному полимеру, описываемому, по меньшей мере, одной из формул:



где л представляет собой полимерную цепь, θ представляет собой гетероциклическую группу, а R представляет собой двухвалентную органическую

группу.

Один или несколько вариантов реализации настоящего изобретения относятся к способу получения полимера, при этом способ включает получение активной полимеризационной смеси, добавление к активной полимеризационной смеси гетероциклического нитрильного соединения и добавление к активной полимеризационной смеси софункционализующего агента.

Краткое описание чертежей

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

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

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

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

Осуществление изобретения

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

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

диенов.

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

5 В одном или нескольких вариантах реализации реакционно-способный полимер получают в результате проведения координационной полимеризации, где мономер полимеризуют при использовании системы координационного катализатора. Ключевые признаки механизма координационной полимеризации обсуждались в 10 книгах (например, Kuran, W., Principles of Coordination Polymerization; John Wiley & Sons: New York, 2001) и обзорных статьях (например, Mulhaupt, R., Macromolecular Chemistry and Physics 2003, volume 204, pages 289-327). Координационные катализаторы, как представляется, инициируют полимеризацию мономера по механизму, включающему 15 перед вставлением мономера в растущую полимерную цепь координирование или комплексообразование мономера на металлсодержащем активном центре. Выгодным признаком координационных катализаторов является их способность обеспечивать получение стереохимического контроля полимеризаций и, тем самым, приводить к получению стереорегулярных полимеров. Как известно на современном уровне 20 техники, существует множество способов создания координационных катализаторов, но все способы, в конечном счете, приводят к получению активного промежуточного соединения, которое способно координировать с мономером и обеспечивать вставку мономера в ковалентную связь между металлсодержащим активным центром и растущей полимерной цепью. Координационная полимеризация 25 сопряженных диенов, как представляется, протекает через  $\pi$ -аллильные комплексы в качестве промежуточных соединений. Координационные катализаторы могут представлять собой одно-, двух-, трех- или многокомпонентные системы. В одном или нескольких вариантах реализации координационный катализатор может быть получен 30 в результате объединения соединения тяжелого металла (например, соединения переходного металла или соединения лантаноида), алкилирующего агента (например, алюминийорганического соединения) и необязательно других компонентов сокатализатора (например, кислоты Льюиса или основания Льюиса).

35 Для получения координационных катализаторов могут быть использованы различные методики. В одном или нескольких вариантах реализации координационный катализатор может быть получен «in situ» в результате раздельного либо постадийного, либо одновременного добавления компонентов катализатора к полимеризуемому мономеру. В других вариантах реализации координационный 40 катализатор может быть получен предварительно. То есть, компоненты катализатора предварительно перемешивают вне полимеризационной системы либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества мономера. Получающаяся в результате композиция предварительно полученного катализатора при желании может быть подвергнута старению, а после этого добавлена к мономеру, 45 который предполагается заподимеризовать.

Подходящие системы координационных катализаторов включают системы катализаторов на основе лантаноидов. Данные системы катализатора выгодным образом могут приводить к получению цис-1,4-полидиенов, которые перед гашением 50 активных центров имеют реакционно-способные концевые группы цепей и могут рассматриваться в качестве псевдо-живых полимеров. Несмотря на возможность использования также и других систем координационных катализаторов, как было установлено, в особенности выгодными являются катализаторы на основе

лантаноидов, и поэтому без ограничения объема настоящего изобретения они будут обсуждаться более подробно.

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

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

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

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



лантаноидорганические соединения.

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

Карбоксилаты неодима включают формиат неодима, ацетат неодима, акрилат неодима, метакрилат неодима, валерат неодима, глюконат неодима, цитрат неодима, фумарат неодима, лактат неодима, малеинат неодима, оксалат неодима, 2-этилгексаноат неодима, неоеканоат неодима (также известный под наименованием версатат неодима), нафтенат неодима, стеарат неодима, олеинат неодима, бензоат неодима и пиколинат неодима.

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

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

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

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

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

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

$\beta$ -дикетонаты неодима включают ацетилацетонат неодима, трифторацетилацетонат неодима, гексафторацетилацетонат неодима, бензоилацетонат неодима и 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат неодима.

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

Галогениды неодима включают фторид неодима, хлорид неодима, бромид неодима и иодид неодима. Подходящие псевдогалогениды неодима включают цианид неодима, цианат неодима, тиоцианат неодима, азид неодима и ферроцианид неодима.

Подходящие оксигалогениды неодима включают оксифторид неодима, оксихлорид неодима и оксибромид неодима. В случае использования галогенидов неодима, оксигалогенидов неодима или других соединений неодима, содержащих подвижные атомы галогенов, неодимсодержащее соединение также может быть использовано и в качестве галогенсодержащего соединения. В качестве добавки, содействующей солюбилизации данного класса соединений неодима в инертных органических растворителях, может быть использовано основание Льюиса, такое как тетрагидрофуран (ТГФ).

Термин «лантаноидорганическое соединение» может обозначать любое соединение лантаноида, включающее, по меньшей мере, одну связь лантаноид-углерод. Данными соединениями преимущественно, хотя не исключительно, являются те соединения, которые содержат циклопентадиенильный (Cp), замещенный циклопентадиенильный, аллильный и замещенный аллильный лиганды. Подходящие лантаноидорганические соединения включают  $Cp_3Ln$ ,  $Cp_2LnR$ ,  $Cp_2LnCl$ ,  $CpLnCl_2$ ,  $CpLn$ (циклооктатетраен),  $(C_5Me_5)_2LnR$ ,  $LnR_3$ ,  $Ln$ (аллил) $_3$  и  $Ln$ (аллил) $_2Cl$ , где Ln представляет собой атом лантаноида, а R представляет собой гидрокарбильную группу.

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

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

В одном или нескольких вариантах реализации алюминийорганические соединения включают те соединения, которые описываются формулой  $AlR_nX_{3-n}$ , где каждый R, который может быть идентичным другим или отличным от них, представляет собой

одновалентную органическую группу, которая присоединена к атому алюминия через атом углерода, где каждый X, который может быть идентичным другим или отличным от них, представляет собой атом водорода, атом галогена, карбоксилатную группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу, и где n представляет собой целое  
 5 число в диапазоне от 1 до 3. В одном или нескольких вариантах реализации одновалентные органические группы могут включать гидрокарбильные группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкильная, циклоалкильная, замещенная циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная,  
 10 замещенная циклоалкенильная, арильная, замещенная арильная, аралкильная, алкарильная, аллильная и алкинильная группы. Данные гидрокарбильные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы, олова и фосфора.

Типы алюминийорганических соединений, описываемых формулой  $AlR_nX_{3-n}$ ,  
 15 включают производные тригидрокарбилалюминия, дигидрокарбилалюминийгидрида, гидрокарбилалюминийдигидрида, дигидрокарбилалюминийкарбоксилата, гидрокарбилалюминийбис(карбоксилата), дигидрокарбилалюминийалкоксида, гидрокарбилалюминийдиалкоксида, дигидрокарбилалюминийгалогенида,  
 20 гидрокарбилалюминийдигалогенида, дигидрокарбилалюминийарилоксида и гидрокарбилалюминийдиарилоксида.

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

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

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

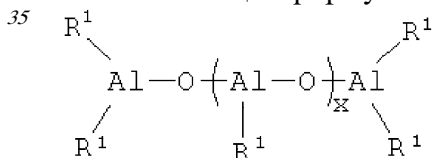
Производные дигидрокарбилалюминийгалогенида включают диэтилалюминийхлорид, ди-н-пропилалюминийхлорид, диизопропилалюминийхлорид, ди-н-бутилалюминийхлорид, диизобутилалюминийхлорид, ди-н-октилалюминийхлорид, дифенилалюминийхлорид, ди-п-толилалюминийхлорид,  
 50

дибензилалюминийхлорид, фенилэтилалюминийхлорид, фенил-н-пропилалюминийхлорид, фенилизопропилалюминийхлорид, фенил-н-бутилалюминийхлорид, фенилизобутилалюминийхлорид, фенил-н-октилалюминийхлорид, п-толилэтилалюминийхлорид, п-толил-н-пропилалюминийхлорид, п-толилизопропилалюминийхлорид, п-толил-н-бутилалюминийхлорид, п-толилизобутилалюминийхлорид, п-толил-н-октилалюминийхлорид, бензилэтилалюминийхлорид, бензил-н-пропилалюминийхлорид, бензилизопропилалюминийхлорид, бензил-н-бутилалюминийхлорид, бензилизобутилалюминийхлорид и бензил-н-октилалюминийхлорид.

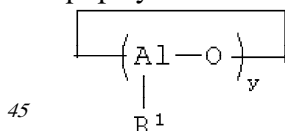
Производные гидрокарбилалюминийдигалогенида включают этилалюминийдихлорид, н-пропилалюминийдихлорид, изопропилалюминийдихлорид, н-бутилалюминийдихлорид, изобутилалюминийдихлорид и н-октилалюминийдихлорид.

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

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



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



где x может представлять собой целое число в диапазоне от 1 до приблизительно 100, а в других вариантах реализации от приблизительно 10 до приблизительно 50; y может представлять собой целое число в диапазоне от 2 до приблизительно 100, а в других вариантах реализации от приблизительно 3 до приблизительно 20; и где каждый  $R^1$ , который может быть идентичным другим или отличным от них, может представлять собой одновалентную органическую группу, которая присоединена к атому алюминия через атом углерода. Одновалентные

органические группы были определены ранее. Необходимо отметить то, что количество молей алюмоксана, использующееся в данной заявке, относится к количеству молей атомов алюминия, а не количеству молей олигомерных молекул алюмоксана. Данная условность широко используется на современном уровне

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

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

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

35 Термин «магнийорганическое соединение» может обозначать любое соединение магния, которое включает, по меньшей мере, одну связь магний-углерод. Магнийорганические соединения могут быть растворимыми в углеводородном растворителе. Один класс магнийорганических соединений, которые могут быть  
 40 использованы, может быть описан формулой  $MgR_2$ , где каждый R, который может быть идентичным другим или отличным от них, представляет собой одновалентную органическую группу при том условии, что данная группа будет присоединена к атому магния через атом углерода. В одном или нескольких вариантах реализации каждый R может представлять собой гидрокарбильную группу, а получающиеся в  
 45 результате магнийорганические соединения представляют собой производные дигидрокарбилмагния. Примеры гидрокарбильных групп включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: алкильная, циклоалкильная, замещенная циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, замещенная циклоалкенильная, арильная, аллильная, замещенная арильная, аралкильная, алкарильная и алкинильная  
 50 группы. Данные гидрокарбильные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атом азота, кислорода, кремния, серы, олова и фосфора.

Примеры подходящих производных дигидрокарбилмагния включают диэтилмагний, ди-н-пропилмагний, диизопропилмагний, дибутилмагний, дигексилмагний, дифенилмагний и дибензилмагний.

5 Еще один класс магнийорганических соединений, которые могут быть использованы, включает те соединения, которые могут быть описаны формулой  $R\text{MgX}$ , где R представляет собой одновалентную органическую группу при том условии, что данная группа будет присоединена к атому магния через атом углерода, а X представляет собой атом водорода, атом галогена, карбоксилатную 10 группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу. Одновалентные группы были определены ранее. В одном или нескольких вариантах реализации X представляет собой карбоксилатную группу, алкоксидную группу или арилоксидную группу.

Примеры типов магнийорганических соединений, описываемых формулой  $R\text{MgX}$ , 15 включают гидрокарбилмагнийгидрид, гидрокарбилмагнийгалогенид, гидрокарбилмагнийкарбоксилат, гидрокарбилмагнийалкоксид и гидрокарбилмагнийарилоксид.

Конкретные примеры магнийорганических соединений, описываемых формулой  $R\text{MgX}$ , включают метилмагнийгидрид, этилмагнийгидрид, 20 бутилмагнийгидрид, гексилмагнийгидрид, фенилмагнийгидрид, бензилмагнийгидрид, метилмагнийхлорид, этилмагнийхлорид, бутилмагнийхлорид, гексилмагнийхлорид, фенилмагнийхлорид, бензилмагнийхлорид, метилмагнийбромид, этилмагнийбромид, бутилмагнийбромид, гексилмагнийбромид, фенилмагнийбромид, бензилмагнийбромид, метилмагнийгексаноат, этилмагнийгексаноат, 25 бутилмагнийгексаноат, гексилмагнийгексаноат, фенилмагнийгексаноат, бензилмагнийгексаноат, метилмагнийэтоксид, этилмагнийэтоксид, бутилмагнийэтоксид, гексилмагнийэтоксид, фенилмагнийэтоксид, бензилмагнийэтоксид, метилмагнийфеноксид, этилмагнийфеноксид, 30 бутилмагнийфеноксид, гексилмагнийфеноксид, фенилмагнийфеноксид и бензилмагнийфеноксид.

Могут быть использованы различные галогенсодержащие соединения или их смеси, которые содержат один или несколько подвижных атомов галогенов. Примеры атомов галогенов включают нижеследующие, но не ограничиваются только этими: 35 фтор, хлор, бром и иод. Также может быть использована и комбинация двух и более галогенсодержащих соединений, содержащих различные атомы галогенов. В одном или нескольких вариантах реализации галогенсодержащие соединения могут быть растворимыми в углеводородном растворителе. В других вариантах реализации 40 подходящими для использования могут оказаться нерастворимые в углеводородах галогенсодержащие соединения, которые могут быть суспендированы в полимеризационной среде до получения каталитически активных структур.

Подходящие типы галогенсодержащих соединений включают элементарные галогены, смешанные галогены, галогениды водорода, органические галогениды, 45 неорганические галогениды, галогениды металлов и металлоорганические галогениды.

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

Галогениды водорода включают фторид водорода, хлорид водорода, бромид 50 водорода и иодид водорода.

Органические галогениды включают трет-бутилхлорид, трет-бутилбромиды, аллилхлорид, аллилбромид, бензилхлорид, бензилбромид, хлордифенилметан, бромдифенилметан, трифенилметилхлорид, трифенилметилбромид, бензилиденхлорид,

бензилиденбромид, метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан, дифенилдихлорсилан, триметилхлорсилан, бензоилхлорид, бензоилбромид, пропионилхлорид, пропионилбромид, метилхлорформиат и метилбромформиат.

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

Галогениды металлов включают тетрахлорид олова, тетрабромид олова, трихлорид алюминия, трибромид алюминия, трихлорид сурьмы, пентахлорид сурьмы, трибромид сурьмы, трииодид алюминия, трифторид алюминия, трихлорид галлия, трибромид галлия, трииодид галлия, трифторид галлия, трихлорид индия, трибромид индия, трииодид индия, трифторид индия, тетрахлорид титана, тетрабромид титана, тетраиодид титана, дихлорид цинка, дибромид цинка, диiodид цинка и дифторид цинка.

Металлоорганические галогениды включают диметилалюминийхлорид, диэтилалюминийхлорид, диметилалюминийбромид, диэтилалюминийбромид, диметилалюминийфторид, диэтилалюминийфторид, метилалюминийдихлорид, этилалюминийдихлорид, метилалюминийдибромид, этилалюминийдибромид, метилалюминийдифторид, этилалюминийдифторид, метилалюминийсесквихлорид, этилалюминийсесквихлорид, изобутилалюминийсесквихлорид, метилмагнийхлорид, метилмагнийбромид, метилмагнийиодид, этилмагнийхлорид, этилмагнийбромид, бутилмагнийхлорид, бутилмагнийбромид, фенилмагнийхлорид, фенилмагнийбромид, бензилмагнийхлорид, триметилоловохлорид, триметилоловобромид, триэтилоловохлорид, триэтилоловобромид, ди-трет-бутилоловодихлорид, ди-трет-бутилоловодибромид, дибутилоловодихлорид, дибутилоловодибромид, трибутилоловохлорид и трибутилоловобромид.

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

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

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

Вышеупомянутая композиция катализатора на основе лантаноида может обладать высокой каталитической активностью при проведении полимеризации сопряженных диенов до получения цис-1,4-полидиенов в широком диапазоне концентраций катализатора и соотношений между количествами ингредиентов катализатора. На оптимальную концентрацию любого одного из ингредиентов катализатора влияние могут оказывать несколько факторов. Например, вследствие возможного взаимодействия ингредиентов катализатора с образованием активной структуры оптимальная концентрация любого одного ингредиента катализатора может зависеть от концентраций других ингредиентов катализатора.

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

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

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

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



приблизительно 0,75:1 до приблизительно 10:1, а в других вариантах реализации от приблизительно 1:1 до приблизительно 6:1.

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

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

15 В еще одном варианте реализации композиция катализатора на основе лантаноида может быть получена предварительно. То есть, ингредиенты катализатора предварительно перемешивают вне полимеризационной системы либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества, по меньшей мере, одного сопряженного диенового мономера при подходящей температуре, которая может находиться в диапазоне от приблизительно - 20°C до приблизительно 80°C. Количество сопряженного диенового мономера, которое может быть использовано для предварительного получения катализатора, может находиться в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 500 молей, в других вариантах реализации от приблизительно 5 до приблизительно 250 молей, а в других вариантах реализации от 25 приблизительно 10 до приблизительно 100 молей, на один моль соединения лантаноида. Получающаяся в результате композиция катализатора перед добавлением к мономеру, который предполагается заполимеризовать, при желании может быть подвергнута старению.

30 В еще одном другом варианте реализации композиция катализатора на основе лантаноида может быть получена при использовании двухстадийной методики. Первая стадия может включать объединение алкилирующего агента с соединением лантаноида либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества, по меньшей мере, одного сопряженного диенового мономера при 35 подходящей температуре, которая может находиться в диапазоне от приблизительно - 20°C до приблизительно 80°C. Количество мономера, использующегося на первой стадии, может быть подобным тому, которое было приведено ранее для предварительного получения катализатора. На второй стадии смесь, полученная на первой стадии, и галогенсодержащее соединение, 40 некоординирующий анион или предшественник некоординирующего аниона либо постадийно, либо одновременно могут быть загружены в мономер, который предполагается заполимеризовать.

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

дальнейшего роста цепи или вступать в реакцию с определенными функционализирующими агентами для получения функционализированных полимеров.

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

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

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

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

бутилдиметилпропоксисилан. Данные и родственные подходящие инициаторы описываются в публикации США №2006/0241241, которая посредством ссылки включается в настоящий документ.

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

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

15 Соединения, подходящие для использования в качестве рандомизаторов, включают те, которые содержат гетероатом кислорода или азота и несвязанную пару электронов. Примеры включают линейные и циклические олигомерные оксоланилалканы; диалкиловые эфиры моно- и олигоалкиленгликолей (также известные под наименованием глимовых эфиров); «краун»-эфиры; третичные амины; 20 линейные олигомеры ТГФ; и тому подобное. Линейные и циклические олигомерные оксоланилалканы описываются в патенте США №4429091, который посредством ссылки включается в настоящий документ. Конкретные примеры соединений, подходящих для использования в качестве рандомизаторов, включают 2,2-бис(2'-тетрагидрофурил)пропан, 1,2-диметоксиэтан, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), тетрагидрофуран (ТГФ), 1,2-дипиперидилэтан, дипиперидилметан, 25 гексаметилфосфорамид, N,N'-диметилпиперазин, диазабициклооктан, диметиловый эфир, диэтиловый эфир, три-н-бутиламин и их смеси.

30 Количество используемого рандомизатора может зависеть от различных факторов, таких как желательная микроструктура полимера, количественное соотношение между мономером и сомономером, температура полимеризации, а также природа конкретного использованного рандомизатора. В одном или нескольких вариантах реализации количество использованного рандомизатора может находиться в 35 диапазоне от 0,05 до 100 молей на один моль анионного инициатора.

40 Анионный инициатор и рандомизатор в полимеризационную систему могут быть введены различными способами. В одном или нескольких вариантах реализации анионный инициатор и рандомизатор могут быть отдельно либо постадийно, либо одновременно добавлены к полимеризуемому мономеру. В других вариантах 45 реализации анионный инициатор и рандомизатор могут быть предварительно перемешаны вне полимеризационной системы либо в отсутствие какого-либо мономера, либо в присутствии небольшого количества мономера, а получающаяся в результате смесь при желании может быть подвергнута старению, а после этого 50 добавлена к мономеру, который предполагается запolyмеризовать.

Вне зависимости от того, будет ли реакционно-способный полимер получен при использовании координационного катализатора или анионного инициатора, в одном или нескольких вариантах реализации в качестве носителя может быть использован

растворитель либо для растворения, либо для суспендирования катализатора или инициатора в целях облегчения доставки катализатора или инициатора в полимеризационную систему. В других вариантах реализации в качестве носителя может быть использован мономер. В других еще вариантах реализации катализатор или инициатор могут быть использованы в своем беспримесном состоянии без какого-либо растворителя.

В одном или нескольких вариантах реализации подходящие растворители включают те органические соединения, которые не будут подвергаться полимеризации или введению в растущие полимерные цепи во время полимеризации мономера в присутствии катализатора или инициатора. В одном или нескольких вариантах реализации данные органические вещества являются жидкими при температуре и давлении окружающей среды. В одном или нескольких вариантах реализации данные органические растворители являются инертными по отношению к катализатору или инициатору. Примеры органических растворителей включают углеводороды, имеющие низкую или относительно низкую температуру кипения, такие как ароматические углеводороды, алифатические углеводороды и циклоалифатические углеводороды. Не ограничивающие примеры ароматических углеводородов включают бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, диэтилбензол и мезитилен. Не ограничивающие примеры алифатических углеводородов включают н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, н-нонан, н-декан, изопентан, изогексаны, изопентаны, изооктаны, 2,2-диметилбутан, петролейный эфир, керосин и уайт-спириты. А не ограничивающие примеры циклоалифатических углеводородов включают циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и метилциклогексан. Также могут быть использованы и смеси вышеупомянутых углеводородов. Как известно на современном уровне техники, по экологическим причинам желательным может оказаться использование алифатических и циклоалифатических углеводородов. По завершении полимеризации низкокипящие углеводородные растворители от полимера обычно отделяют.

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

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

каталитически эффективные количества катализатора или инициатора.

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

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

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

В других вариантах реализации использованная полимеризационная система в общем случае может рассматриваться в качестве системы полимеризации в массе, которая по существу не включает растворителя или включает минимальное количество растворителя. Специалисты в соответствующей области техники должны понимать преимущества способов полимеризации в массе (то есть, способов, в которых мономер выступает в роли растворителя), и поэтому полимеризационная система включает меньшее количество растворителя в сопоставлении с тем, которое будет оказывать негативное влияние на преимущества, получения которых добиваются при проведении полимеризации в массе. В одном или нескольких вариантах реализации уровень содержания растворителя в полимеризационной смеси может быть меньшим, чем приблизительно 20% (масс.), в других вариантах реализации меньшим, чем приблизительно 10% (масс.), а в других еще вариантах реализации меньшим, чем приблизительно 5% (масс.), при расчете на совокупную массу полимеризационной смеси. В другом еще одном варианте реализации полимеризационная смесь по существу лишена растворителя, что соответствует отсутствию того количества растворителя, которое в противном случае оказывало бы ощутимое влияние на процесс полимеризации. Полимеризационные системы, которые

по существу лишены растворителя, могут рассматриваться как по существу не включающие растворителя. В конкретных вариантах реализации полимеризационная смесь лишена растворителя.

5 Полимеризация может быть проведена в любых обычных полимеризационных емкостях, известных в современном уровне техники. В одном или нескольких вариантах реализации в обычном корпусном реакторе с перемешиванием может быть проведена растворная полимеризация. В других вариантах реализации в обычном корпусном реакторе с перемешиванием может быть проведена полимеризация в массе, 10 в особенности в случае степени превращения мономера, меньшей, чем приблизительно 60%. В других еще вариантах реализации, в особенности в случае степени превращения мономера в способе полимеризации в массе, большей, чем приблизительно 60%, что обычно в результате приводит к получению высоковязкого клея, полимеризация в массе может быть проведена в удлиненном реакторе, в котором 15 вязкий полимеризуемый клей приводится в движение при использовании поршня или по существу при использовании поршня. Например, подходящими для использования в данных целях являются экструдеры, в которых клей проталкивают вперед при использовании самоочищающегося одночервячного или двухчервячного перемешивающего устройства. Примеры подходящих способов полимеризации в массе описываются в публикации США №2005/0197474 A1, которая посредством 20 ссылки включается в настоящий документ.

В одном или нескольких вариантах реализации все ингредиенты, использованные для полимеризации, могут быть объединены в одной емкости (например, обычном 25 корпусном реакторе с перемешиванием), и все стадии способа полимеризации могут быть проведены в данной емкости. В других вариантах реализации два и более ингредиента могут быть предварительно объединены в одной емкости, а после этого переведены в другую емкость, в которой может быть проведена полимеризация 30 мономера (или, по меньшей мере, его основной части).

Полимеризация может быть проведена периодическим способом, непрерывным способом или полунепрерывным способом. В полунепрерывном способе мономер по мере надобности периодически загружают для замещения того мономера, который уже был заполимеризован. В одном или нескольких вариантах реализации можно 35 контролировать условия, в которых протекает полимеризация, выдерживая температуру полимеризационной смеси в диапазоне от приблизительно - 10°C до приблизительно 200°C, в других вариантах реализации от приблизительно 0°C до приблизительно 150°C, а в других вариантах реализации от приблизительно 20°C до 40 приблизительно 100°C. В одном или нескольких вариантах реализации теплота полимеризации может быть отведена в результате внешнего охлаждения при использовании терморегулируемой рубашки реактора, внутреннего охлаждения благодаря испарению и конденсации мономера при использовании дефлегматора, соединенного с реактором, или комбинирования двух способов. Кроме того, условия 45 проведения полимеризации можно контролировать, проводя полимеризацию под давлением в диапазоне от приблизительно 0,1 атмосферы до приблизительно 50 атмосфер, в других вариантах реализации от приблизительно 0,5 атмосферы до приблизительно 20 атмосфер, а в других вариантах реализации от приблизительно 1 50 атмосферы до приблизительно 10 атмосфер. В одном или нескольких вариантах реализации давления, при которых полимеризация может быть проведена, включают те, которые обеспечивают нахождение основной части мономера в жидкой фазе. В данных или других вариантах реализации полимеризационную смесь можно

выдерживать в анаэробных условиях.

Вне зависимости от того, будет ли полимеризация катализована или инициирована при использовании системы координационного катализатора (например, системы на основе лантаноида) или анионного инициатора (например, алкиллитиевого инициатора), до гашения активных центров полимеризационной смеси некоторое или все количество получающихся в результате полимерных цепей может иметь реакционно-способные концевые группы, которые являются либо псевдо-живыми, либо живыми. Как отмечалось ранее, реакционно-способный полимер может рассматриваться в качестве псевдо-живого полимера в случае использования координационного катализатора или в качестве живого полимера в случае использования анионного инициатора. Процентная доля полимерных цепей, имеющих реакционно-способные концевые группы, зависит от различных факторов, таких как тип катализатора или инициатора, тип мономера, степень чистоты ингредиентов, температура полимеризации, степень превращения мономера и множество других факторов. В одном или нескольких вариантах реализации реакционно-способную концевую группу имеют, по меньшей мере, приблизительно 20% полимерных цепей, в других вариантах реализации реакционно-способную концевую группу имеют, по меньшей мере, приблизительно 50% полимерных цепей, а в других еще вариантах реализации реакционно-способную концевую группу имеют, по меньшей мере, приблизительно 80% полимерных цепей. В любом случае реакционно-способный полимер может быть введен в реакцию с гетероциклическими нитрильными соединениями или их смесью для получения функционализованного полимера данного изобретения.

В одном или нескольких вариантах реализации гетероциклические нитрильные соединения имеют, по меньшей мере, одну группу  $-C\equiv N$  (то есть, цианогруппу или нитрильную группу) и, по меньшей мере, одну гетероциклическую группу. В конкретных вариантах реализации, по меньшей мере, одна цианогруппа присоединена к гетероциклической группе непосредственно. В данных или других вариантах реализации, по меньшей мере, одна цианогруппа присоединена к гетероциклической группе опосредованно.

В одном или нескольких вариантах реализации гетероциклические нитрильные соединения могут быть описаны формулой  $\theta-C\equiv N$ , где  $\theta$  представляет собой гетероциклическую группу. В других вариантах реализации гетероциклические нитрильные соединения могут быть описаны формулой  $\theta-R-C\equiv N$ , где  $\theta$  представляет собой гетероциклическую группу, а R представляет собой двухвалентную органическую группу.

В одном или нескольких вариантах реализации двухвалентные органические группы могут включать гидрокарбиленовые группы или замещенные гидрокарбиленовые группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкиленовая, циклоалкиленовая, замещенная алкиленовая, замещенная циклоалкиленовая, алкениленовая, циклоалкениленовая, замещенная алкениленовая, замещенная циклоалкениленовая, ариленовая и замещенная ариленовая группы. В одном или нескольких вариантах реализации каждая группа может содержать от 1 атома углерода или минимального количества атомов углерода, подходящего для получения группы, вплоть до приблизительно 20 атомов углерода. Замещенные гидрокарбиленовые группы включают гидрокарбиленовые группы, у которых один или несколько атомов водорода замещены заместителем, таким как алкильная группа. Двухвалентные органические группы также могут содержать один или несколько

гетероатомов, таких как нижеследующие, но не ограничивающихся только этими: атомы азота, кислорода, бора, кремния, серы, олова и фосфора.

В одном или нескольких вариантах реализации  $\theta$  может включать одну или несколько дополнительных цианогрупп (то есть,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ), и поэтому в результате гетероциклические нитрильные соединения могут иметь две и более цианогруппы. В

данных или других вариантах реализации гетероциклическая группа может содержать ненасыщенность и может быть ароматической или неароматической. Гетероциклическая группа может содержать один гетероатом или несколько гетероатомов, которые являются либо идентичными, либо различными. В конкретных вариантах реализации гетероатомы могут быть выбраны из группы, состоящей из атомов азота, кислорода, серы, бора, кремния, олова и фосфора. Кроме того, гетероциклическая группа может быть моноциклической, бициклической, трициклической или полициклической.

В одном или нескольких вариантах реализации гетероциклическая группа может быть замещенной гетероциклической группой, которая представляет собой гетероциклическую группу, где один или несколько атомов водорода гетероциклического кольца замещены заместителем, таким как одновалентная органическая группа. В одном или нескольких вариантах реализации одновалентные органические группы могут включать гидрокарбильные группы или замещенные гидрокарбильные группы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: алкильная, циклоалкильная, замещенная циклоалкильная, алкенильная, циклоалкенильная, замещенная циклоалкенильная, арильная, аллильная, замещенная арильная, аралкильная, алкарильная или алкинильная группы. В одном или нескольких вариантах реализации данные группы могут содержать от одного атома углерода или минимального количества атомов углерода, подходящего для получения группы, до 20 атомов углерода. Данные гидрокарбильные группы могут содержать гетероатомы, такие как нижеследующие, но не ограничивающиеся только этими: атомы азота, бора, кислорода, кремния, серы и фосфора.

Типичные примеры гетероциклических групп, содержащих один или несколько гетероатомов азота, включают 2-пиридильную, 3-пиридильную, 4-пиридильную, пиазанильную, 2-пиримидинильную, 4-пиримидинильную, 5-пиримидинильную, 3-пиридазинильную, 4-пиридазинильную, N-метил-2-пирролильную, N-метил-3-пирролильную, N-метил-2-имидазолильную, N-метил-4-имидазолильную, N-метил-5-имидазолильную, N-метил-3-пиазолильную, N-метил-4-пиазолильную, N-метил-5-пиазолильную, N-метил-1,2,3-триазол-4-ильную, N-метил-1,2,3-триазол-5-ильную, N-метил-1,2,4-триазол-3-ильную, N-метил-1,2,4-триазол-5-ильную, 1,2,4-триазин-3-ильную, 1,2,4-триазин-5-ильную, 1,2,4-триазин-6-ильную, 1,3,5-триазинильную, N-метил-2-пирролин-2-ильную, N-метил-2-пирролин-3-ильную, N-метил-2-пирролин-4-ильную, N-метил-2-пирролин-5-ильную, N-метил-3-пирролин-2-ильную, N-метил-3-пирролин-3-ильную, N-метил-2-имидазолин-2-ильную, N-метил-2-имидазолин-4-ильную, N-метил-2-имидазолин-5-ильную, N-метил-2-пиазолин-3-ильную, N-метил-2-пиазолин-4-ильную, N-метил-2-пиазолин-5-ильную, 2-хинолильную, 3-хинолильную, 4-хинолильную, 1-изохинолильную, 3-изохинолильную, 4-изохинолильную, N-метилиндол-2-ильную, N-метилиндол-3-ильную, N-метилизоиндол-2-ильную, N-метилизоиндол-3-ильную, 1-индолизинильную, 2-индолизинильную, 3-индолизинильную, 1-фалазинильную, 2-хиназолинильную, 4-хиназолинильную, 2-хиноксалинильную, 3-циннолининильную, 4-циннолининильную, 1-метилиндазол-3-ильную, 1,5-нафтиридин-2-ильную, 1,5-нафтиридин-3-ильную, 1,5-



нафтиридин-4-ильную, 1,8-нафтиридин-2-ильную, 1,8-нафтиридин-3-ильную, 1,8-нафтиридин-4-ильную, 2-птеридинильную, 4-птеридинильную, 6-птеридинильную, 7-птеридинильную, 1-метилбензимидазол-2-ильную, 6-фенантридинильную, N-метил-2-пуридинильную, N-метил-6-пуридинильную, N-метил-3-пуридинильную, N-метил-β-карболин-3-ильную, N-метил-β-карболин-3-ильную, N-метил-β-карболин-4-ильную, 9-акридинильную, 1,7-фенантролин-2-ильную, 1,7-фенантролин-3-ильную, 1,7-фенантролин-4-ильную, 1,10-фенантролин-2-ильную, 1,10-фенантролин-3-ильную, 1,10-фенантролин-4-ильную, 4,7-фенантролин-1-ильную, 4,7-фенантролин-2-ильную, 4,7-фенантролин-3-ильную, 1-феназинильную, 2-феназинильную группы, пирролидино- и пиперидиногруппы.

Типичные примеры гетероциклических групп, содержащих один или несколько гетероатомов кислорода, включают 2-фурильную, 3-фурильную, 2-бензо[b]фурильную, 3-бензо[b]фурильную, 1-изобензо[b]фурильную, 3-изобензо[b]фурильную, 2-нафто[2,3-b]фурильную и 3-нафто[2,3-b]фурильную группы.

Типичные примеры гетероциклических групп, содержащих один или несколько гетероатомов серы, включают 2-тиенильную, 3-тиенильную, 2-бензо[b]тиенильную, 3-бензо[b]тиенильную, 1-изобензо[b]тиенильную, 3-изобензо[b]тиенильную, 2-нафто[2,3-b]тиенильную и 3-нафто[2,3-b]тиенильную группы.

Типичные примеры гетероциклических групп, содержащих два и более различных гетероатома, включают 2-оксазолильную, 4-оксазолильную, 5-оксазолильную, 3-изоксазолильную, 4-изоксазолильную, 5-изоксазолильную, 2-тиазолильную, 4-тиазолильную, 5-тиазолильную, 3-изотиазолильную, 4-изотиазолильную, 5-изотиазолильную, 1,2,3-оксадиазол-4-ильную, 1,2,3-оксадиазол-5-ильную, 1,3,4-оксадиазол-2-ильную, 1,2,3-тиадиазол-4-ильную, 1,2,3-тиадиазол-5-ильную, 1,3,4-тиадиазол-2-ильную, 2-оксазолин-2-ильную, 2-оксазолин-4-ильную, 2-оксазолин-5-ильную, 3-изоксазолильную, 4-изоксазолильную, 5-изоксазолильную, 2-тиазолин-2-ильную, 2-тиазолин-4-ильную, 2-тиазолин-5-ильную, 3-изотиазолильную, 4-изотиазолильную, 5-изотиазолильную, 2-бензотиазолильную группы и морфолиногруппу.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых формулой  $\theta-C\equiv N$ , где  $\theta$  содержит один или несколько гетероатомов азота, включают 2-пиридинкарбонитрил, 3-пиридинкарбонитрил, 4-пиридинкарбонитрил, пиразинкарбонитрил, 2-пиримидинкарбонитрил, 4-пиримидинкарбонитрил, 5-пиримидинкарбонитрил, 3-пиридазинкарбонитрил, 4-пиридазинкарбонитрил, N-метил-2-пирролкарбонитрил, N-метил-3-пирролкарбонитрил, N-метил-2-имидазолкарбонитрил, N-метил-4-имидазолкарбонитрил, N-метил-5-имидазолкарбонитрил, N-метил-3-пиразолкарбонитрил, N-метил-2-пиразолкарбонитрил, N-метил-5-пиразолкарбонитрил, N-метил-1,2,3-триазол-4-карбонитрил, N-метил-1,2,3-триазол-5-карбонитрил, N-метил-1,2,4-триазол-3-карбонитрил, N-метил-1,2,4-триазол-5-карбонитрил, 1,2,4-триазин-3-карбонитрил, 1,2,4-триазин-5-карбонитрил, 1,2,4-триазин-6-карбонитрил, 1,3,5-триазинкарбонитрил, N-метил-2-пирролин-2-карбонитрил, N-метил-2-пирролин-3-карбонитрил, N-метил-2-пирролин-4-карбонитрил, N-метил-2-пирролин-5-карбонитрил, N-метил-3-пирролин-2-карбонитрил, N-метил-3-пирролин-3-карбонитрил, N-метил-2-имидазолин-2-карбонитрил, N-метил-2-имидазолин-4-карбонитрил, N-метил-2-имидазолин-5-карбонитрил, N-метил-2-пиразолин-3-карбонитрил, N-метил-2-пиразолин-4-карбонитрил, N-метил-2-пиразолин-5-карбонитрил, 2-хинолинкарбонитрил, 3-хинолинкарбонитрил, 4-хинолинкарбонитрил, 1-изохинолинкарбонитрил, 3-

изохинолинкарбонитрил, 4-изохинолинкарбонитрил, N-метилиндол-2-карбонитрил, N-метилиндол-3-карбонитрил, N-метилизоиндол-1-карбонитрил, N-метилизоиндол-3-карбонитрил, 1-индолизинкарбонитрил, 2-индолизинкарбонитрил, 3-индолизинкарбонитрил, 1-фталазинкарбонитрил, 2-хиназолинкарбонитрил, 4-хиназолинкарбонитрил, 2-хиноксалинкарбонитрил, 3-циннолинкарбонитрил, 4-циннолинкарбонитрил, 1-метилиндазол-3-карбонитрил, 1,5-нафтиридин-2-карбонитрил, 1,5-нафтиридин-3-карбонитрил, 1,5-нафтиридин-4-карбонитрил, 1,8-нафтиридин-2-карбонитрил, 1,8-нафтиридин-3-карбонитрил, 1,8-нафтиридин-4-карбонитрил, 2-птеридинкарбонитрил, 4-птеридинкарбонитрил, 6-птеридинкарбонитрил, 7-птеридинкарбонитрил, 1-метилбензимидазол-2-карбонитрил, фенантридин-6-карбонитрил, N-метил-2-пуринкарбонитрил, N-метил-6-пуринкарбонитрил, N-метил-8-пуринкарбонитрил, N-метил- $\beta$ -карболин-1-карбонитрил, N-метил- $\beta$ -карболин-3-карбонитрил, N-метил- $\beta$ -карболин-4-карбонитрил, 9-акридинкарбонитрил, 1,7-фенантролин-2-карбонитрил, 1,7-фенантролин-3-карбонитрил, 1,7-фенантролин-4-карбонитрил, 1,10-фенантролин-2-карбонитрил, 1,10-фенантролин-3-карбонитрил, 1,10-фенантролин-4-карбонитрил, 4,7-фенантролин-1-карбонитрил, 4,7-фенантролин-2-карбонитрил, 4,7-фенантролин-3-карбонитрил, 1-феназинкарбонитрил, 2-феназинкарбонитрил, 1-пирролидинкарбонитрил и 1-пиперидинкарбонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых формулой  $\theta-C\equiv N$ , где  $\theta$  содержит один или несколько гетероатомов кислорода, включают 2-фуронитрил, 3-фуронитрил, 2-бензо[b]фуранкарбонитрил, 3-бензо[b]фуранкарбонитрил, изобензо[b]фуран-1-карбонитрил, изобензо[b]фуран-3-карбонитрил, нафто[2,3-b]фуран-2-карбонитрил и нафто[2,3-b]фуран-3-карбонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых формулой  $\theta-C\equiv N$ , где  $\theta$  содержит один или несколько гетероатомов серы, включают 2-тиофенкарбонитрил, 3-тиофенкарбонитрил, бензо[b]тиофен-2-карбонитрил, бензо[b]тиофен-3-карбонитрил, изобензо[b]тиофен-1-карбонитрил, изобензо[b]тиофен-3-карбонитрил, нафто[2,3-b]тиофен-2-карбонитрил и нафто[2,3-b]тиофен-3-карбонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых формулой  $\theta-C\equiv N$ , где  $\theta$  содержит два и более различных гетероатома, включают 2-оксазолкарбонитрил, 4-оксазолкарбонитрил, 5-оксазолкарбонитрил, 3-изоксазолкарбонитрил, 4-изоксазолкарбонитрил, 5-изоксазолкарбонитрил, 2-тиазолкарбонитрил, 4-тиазолкарбонитрил, 5-тиазолкарбонитрил, 3-изотиазолкарбонитрил, 4-изотиазолкарбонитрил, 5-изотиазолкарбонитрил, 1,2,3-оксадиазол-4-карбонитрил, 1,2,3-оксадиазол-5-карбонитрил, 1,3,4-оксадиазол-2-карбонитрил, 1,2,3-тиадиазол-4-карбонитрил, 1,2,3-тиадиазол-5-карбонитрил, 1,3,4-тиадиазол-2-карбонитрил, 2-оксазолин-2-карбонитрил, 2-оксазолин-4-карбонитрил, 2-оксазолин-5-карбонитрил, 3-изоксазолинкарбонитрил, 4-изоксазолинкарбонитрил, 5-изоксазолинкарбонитрил, 2-тиазолин-2-карбонитрил, 2-тиазолин-4-карбонитрил, 2-тиазолин-5-карбонитрил, 3-изотиазолинкарбонитрил, 4-изотиазолинкарбонитрил, 5-изотиазолинкарбонитрил, бензотиазол-2-карбонитрил и 4-морфолинкарбонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых формулой  $\theta-C\equiv N$ , где  $\theta$  имеет одну или несколько цианогрупп, включают 2,3-пиридиндикарбонитрил, 2,4-пиридиндикарбонитрил, 2,5-пиридиндикарбонитрил, 2,6-пиридиндикарбонитрил, 3,4-пиридиндикарбонитрил, 2,4-пиримидиндикарбонитрил, 2,5-пиримидиндикарбонитрил, 4,5-пиримидиндикарбонитрил, 4,6-пиримидиндикарбонитрил, 2,3-пиразиндикарбонитрил, 2,5-пиразиндикарбонитрил, 2,6-

5 пиразиндикарбонитрил, 2,3-фурандикарбонитрил, 2,4-фурандикарбонитрил, 2,5-  
 фурандикарбонитрил, 2,3-тиофендикарбонитрил, 2,4-тиофендикарбонитрил, 2,5-  
 тиофендикарбонитрил, N-метил-2,3-пирролдикарбонитрил, N-метил-2,4-  
 пирролдикарбонитрил, N-метил-2,5-пирролдикарбонитрил, 1,3,5-триазин-2,4-  
 10 дикарбонитрил, 1,2,4-триазин-3,5-дикарбонитрил, 1,2,4-триазин-3,6-дикарбонитрил,  
 2,3,4-пиридинтрикарбонитрил, 2,3,5-пиридинтрикарбонитрил, 2,3,6-  
 пиридинтрикарбонитрил, 2,4,5-пиридинтрикарбонитрил, 2,4,6-  
 пиридинтрикарбонитрил, 3,4,5-пиридинтрикарбонитрил, 2,4,5-  
 15 пиримидинтрикарбонитрил, 2,4,6-пиримидинтрикарбонитрил, 4,5,6-  
 пиримидинтрикарбонитрил, пиразинтрикарбонитрил, 2,3,4-фурантрикарбонитрил,  
 2,3,5-фурантрикарбонитрил, 2,3,4-тиофентрикарбонитрил, 2,3,5-  
 тиофентрикарбонитрил, N-метил-2,3,4-пирролтрикарбонитрил, N-метил-2,3,5-  
 пирролтрикарбонитрил, 1,3,5-триазин-2,4,6-трикарбонитрил и 1,2,4-триазин-3,5,6-  
 20 трикарбонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых  
 формулой  $\theta\text{-R-C}\equiv\text{N}$ , где  $\theta$  содержит один или несколько гетероатомов азота,  
 включают 2-пиридилацетонитрил, 3-пиридилацетонитрил, 4-пиридилацетонитрил,  
 20 пиразинилацетонитрил, 2-пиримидинилацетонитрил, 4-пиримидинилацетонитрил, 5-  
 пиримидинилацетонитрил, 3-пиридазинилацетонитрил, 4-пиридазинилацетонитрил, N-  
 метил-2-пирролилацетонитрил, N-метил-3-пирролилацетонитрил, N-метил-2-  
 имидазолилацетонитрил, метил-4-имидазолилацетонитрил, N-метил-5-  
 имидазолилацетонитрил, N-метил-3-пиразолилацетонитрил, N-метил-4-  
 25 пиразолилацетонитрил, N-метил-5-пиразолилацетонитрил, 1,3,5-  
 триазирилацетонитрил, 2-хинолилацетонитрил, 3-хинолилацетонитрил, 4-  
 хинолилацетонитрил, 1-изохинолилацетонитрил, 3-изохинолилацетонитрил, 4-  
 изохинолилацетонитрил, 1-индолизинилацетонитрил, 2-индолизинилацетонитрил, 3-  
 30 индолизинилацетонитрил, 1-фталазинилацетонитрил, 2-хиназолинилацетонитрил, 4-  
 хиназолинилацетонитрил, 2-хиноксалинилацетонитрил, 3-циннолинилацетонитрил, 4-  
 циннолинилацетонитрил, 2-птеридинилацетонитрил, 4-птеридинилацетонитрил, 6-  
 птеридинилацетонитрил, 7-птеридинилацетонитрил, 6-фенантридинилацетонитрил, N-  
 метил-2-пуририлацетонитрил, N-метил-6-пуририлацетонитрил, N-метил-8-  
 35 пуририлацетонитрил, 9-акридинилацетонитрил, 1,7-фенантролин-2-илацетонитрил, 1,7-  
 фенантролин-3-илацетонитрил, 1,7-фенантролин-4-илацетонитрил, 1,10-фенантролин-2-  
 илацетонитрил, 1,10-фенантролин-3-илацетонитрил, 1,10-фенантролин-4-  
 илацетонитрил, 4,7-фенантролин-1-илацетонитрил, 4,7-фенантролин-2-илацетонитрил,  
 40 4,7-фенантролин-3-илацетонитрил, 1-феназинилацетонитрил, 2-феназинилацетонитрил,  
 пирролидиноацетонитрил и пиперидиноацетонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых  
 формулой  $\theta\text{-R-C}\equiv\text{N}$ , где  $\theta$  содержит один или несколько гетероатомов кислорода,  
 включают 2-фурилацетонитрил, 3-фурилацетонитрил, 2-бензо[b]фурилацетонитрил, 3-  
 45 бензо[b]фурилацетонитрил, 1-изобензо[b]фурилацетонитрил, 3-изобензо[b]  
 фурилацетонитрил, 2-нафто[2,3-b]фурилацетонитрил и 3-нафто[2,3-b]  
 фурилацетонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых  
 формулой  $\theta\text{-R-C}\equiv\text{N}$ , где  $\theta$  содержит один или несколько гетероатомов серы,  
 50 включают 2-тиенилацетонитрил, 3-тиенилацетонитрил, 2-бензо[b]тиенилацетонитрил,  
 3-бензо[b]тиенилацетонитрил, 1-изобензо[b]тиенилацетонитрил, 3-изобензо[b]  
 тиенилацетонитрил, 2-нафто[2,3-b]тиенилацетонитрил и 3-нафто[2,3-b]

тиенилацетонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых формулой  $\theta\text{-R-C}\equiv\text{N}$ , где  $\theta$  содержит два и более различных гетероатома, включают 2-оксазолилацетонитрил, 4-оксазолилацетонитрил, 5-оксазолилацетонитрил, 3-изоксазолилацетонитрил, 4-изоксазолилацетонитрил, 5-изоксазолилацетонитрил, 2-тиазолилацетонитрил, 4-тиазолилацетонитрил, 5-тиазолилацетонитрил, 3-изотиазолилацетонитрил, 4-изотиазолилацетонитрил, 5-изотиазолилацетонитрил, 3-изоксазолинилацетонитрил, 4-изоксазолинилацетонитрил, 5-изоксазолинилацетонитрил, 3-изотиазолинилацетонитрил, 4-изотиазолинилацетонитрил, 5-изотиазолинилацетонитрил, 2-бензотиазолилацетонитрил и морфолиноацетонитрил.

Типичные примеры гетероциклических нитрильных соединений, описываемых формулой  $\theta\text{-R-C}\equiv\text{N}$ , где  $\theta$  имеет одну или несколько цианогрупп, включают 2,3-пиридиндиацетонитрил, 2,4-пиридиндиацетонитрил, 2,5-пиридиндиацетонитрил, 2,6-пиридиндиацетонитрил, 3,4-пиридиндиацетонитрил, 2,4-пиримидиндиацетонитрил, 2,5-пиримидиндиацетонитрил, 4,5-пиримидиндиацетонитрил, 4,6-пиримидиндиацетонитрил, 2,3-пиразиндиацетонитрил, 2,5-пиразиндиацетонитрил, 2,6-пиразиндиацетонитрил, 2,3-фурандиацетонитрил, 2,4-фурандиацетонитрил, 2,5-фурандиацетонитрил, 2,3-тиофендиацетонитрил, 2,4-тиофендиацетонитрил, 2,5-тиофендиацетонитрил, N-метил-2,3-пирролдиацетонитрил, N-метил-2,4-пирролдиацетонитрил, N-метил-2,5-пирролдиацетонитрил, 1,3,5-триазин-2,4-диацетонитрил, 1,2,4-триазин-3,5-диацетонитрил, 1,2,4-триазин-3,6-диацетонитрил, 2,3,4-пиридинтриацетонитрил, 2,3,5-пиридинтриацетонитрил, 2,3,6-пиридинтриацетонитрил, 2,4,5-пиридинтриацетонитрил, 2,4,6-пиридинтриацетонитрил, 3,4,5-пиридинтриацетонитрил, 2,4,5-пиримидинтриацетонитрил, 2,4,6-пиримидинтриацетонитрил, 4,5,6-пиримидинтриацетонитрил, пиразинтриацетонитрил, 2,3,4-фурантриацетонитрил, 2,3,5-фурантриацетонитрил, 2,3,4-тиофентриацетонитрил, 2,3,5-тиофентриацетонитрил, N-метил-2,3,4-пирролтриацетонитрил, N-метил-2,3,5-пирролтриацетонитрил, 1,3,5-триазин-2,4,6-триацетонитрил и 1,2,4-триазин-3,5,6-триацетонитрил.

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

В других вариантах реализации, таких как в случае получения реакционно-способного полимера при использовании анионного инициатора, количество использованного гетероциклического нитрильного соединения может быть описано в связи с количеством катиона металла, ассоциированного с инициатором. Например, в случае использования литийорганического инициатора молярное соотношение между

гетероциклическим нитрильным соединением и металлом литием может находиться в диапазоне от приблизительно 0,3:1 до приблизительно 2:1, в других вариантах реализации от приблизительно 0,6:1 до приблизительно 1,5:1, а в других вариантах реализации от 0,8:1 до приблизительно 1,2:1.

5 В одном или нескольких вариантах реализации к полимеризационной смеси также может быть добавлен и софункционализирующий агент. Также может быть использована и смесь двух и более софункционализирующих агентов.

Софункционализирующий агент к полимеризационной смеси может быть добавлен до 10 введения, совместно с введением или после введения гетероциклического нитрильного соединения. В одном или нескольких вариантах реализации софункционализирующий агент к полимеризационной смеси добавляют по истечении, по меньшей мере, 5 минут, в других вариантах реализации, по меньшей мере, 10 минут, а в других вариантах реализации, по меньшей мере, 30 минут, после введения гетероциклического 15 нитрильного соединения.

В одном или нескольких вариантах реализации софункционализирующие агенты включают соединения или реагенты, которые могут вступать в реакцию с реакционно-способным полимером, полученным при использовании данного изобретения, и, 20 таким образом, приводить к получению полимера, имеющего функциональную группу, который является отличным от растущей цепи, которая не вступала в реакцию с софункционализирующим агентом. Функциональная группа может быть реагирующей или взаимодействующей с другими полимерными цепями (растущими и/или 25 нерастущими) или с другими компонентами, такими как армирующие наполнители (например, технический углерод), которые могут быть объединены с полимером. В одном или нескольких вариантах реализации реакция между софункционализирующим агентом и реакционно-способным полимером протекает по реакции присоединения или замещения.

30 Подходящие софункционализирующие агенты могут включать соединения, которые просто обеспечивают получение функциональной группы на конце полимерной цепи без соединения двух и более полимерных цепей друг с другом, а также соединения, которые могут обеспечивать сочетание или соединение двух и более полимерных 35 цепей друг с другом благодаря соединительному звену с образованием одной макромолекулы. Последний тип софункционализирующих агентов также может быть назван и агентами реакции сочетания.

В одном или нескольких вариантах реализации софункционализирующие агенты включают соединения, которые добавляют или вводят в полимерную цепь гетероатом.

40 В конкретных вариантах реализации софункционализирующие агенты включают те соединения, которые вводят в полимерную цепь функциональную группу с образованием функционализованного полимера, который уменьшает потери на гистерезис при 50°C для наполненных техническим углеродом вулканизатов, полученных из функционализованного полимера, в сопоставлении с 45 соответствующими характеристиками подобных наполненных техническим углеродом вулканизатов, полученных из нефункционализованного полимера. В одном или нескольких вариантах реализации данное уменьшение потерь на гистерезис составляет, по меньшей мере, 5%, в других вариантах реализации, по меньшей мере, 10%, а в других вариантах реализации, по меньшей мере, 15%. 50

В одном или нескольких вариантах реализации подходящие софункционализирующие агенты включают те соединения, которые имеют группы, которые могут вступать в реакцию с всеpseudo-живыми полимерами (например, теми, которые получают в

соответствии с данным изобретением). Примеры софункционализирующих агентов включают кетоны, хиноны, альдегиды, амиды, сложные эфиры, изоцианаты, изотиоцианаты, эпоксиды, имины, аминокетоны, аминотиокетоны и ангидриды кислот. Примеры данных соединений описываются в патентах США №№4906706, 4990573, 5064910, 5567784, 5844050, 6838526, 6977281 и 6992147; патентных публикациях США №№2006/0004131 A1, 2006/0025539 A1, 2006/0030677 A1 и 2004/0147694 A1; японских патентных заявках №№05-051406 A, 05-059103 A, 10-306113 A и 11-035633 A; которые посредством ссылки включаются в настоящий документ. Другие примеры софункционализирующих агентов включают азиновые соединения, описанные в документе U.S. Serial No. 11/640,711, гидробензамидные соединения, описанные в документе U.S. Serial No. 11/710,713, нитросоединения, описанные в документе U.S. Serial No. 11/710,845, и защищенные оксимные соединения, описанные в документе U.S. Serial No. 60/875,484, все из которых посредством ссылки включаются в настоящий документ.

В конкретных вариантах реализации софункционализирующие агенты включают галогениды металлов, галогениды металлоидов, алкоксисиланы, карбоксилаты гидрокарбилметаллов, комплексы сложный эфир-карбоксилат гидрокарбилметаллов и алкоксистаннаны.

В одном или нескольких вариантах реализации подходящие галогениды металлов или галогениды металлоидов могут быть выбраны из группы, состоящей из соединений, описываемых формулами (1)  $R^1_n M^1 X_{4-n}$ , (2)  $M^1 X_4$  и (3)  $M^2 X_3$ , где каждый  $R^1$  в формуле (1) индивидуально представляет собой одновалентную органическую группу, содержащую от 1 до приблизительно 20 атомов углерода,  $M^1$  в формулах (1) и (2) представляет собой атом олова, атом кремния или атом германия,  $M$  в формуле (3) представляет собой атом фосфора,  $X$  в формулах (1)-(3) представляет собой атом галогена, а  $n$  в формуле (1) представляет собой целое число в диапазоне от 0 до приблизительно 3.

Примеры соединений, описываемых формулой (1), могут включать галогенированные металлоорганические соединения, а соединения, описываемые формулами (2) и (3), могут включать галогенированные соединения металлов.

В том случае, когда  $M^1$  представляет собой атом олова, соединения, описываемые формулой (1), будут включать хлорид трифенилолова, хлорид трибутилолова, хлорид триизопропилолова, хлорид тригексиллолова, хлорид триоктилолова, дихлорид дифенилолова, дихлорид дибутилолова, дихлорид дигексиллолова, дихлорид диоктилолова, трихлорид фенилолова, трихлорид бутилолова и трихлорид октилолова. Кроме того, соединения, описываемые формулой (2), включают тетрахлорид олова, тетрабромид олова и тетраиодид олова.

В том случае, когда  $M^1$  представляет собой атом кремния, соединения, описываемые формулой (1), будут включать трифенилхлорсилан, тригексилхлорсилан, триоктилхлорсилан, трибутилхлорсилан, триметилхлорсилан, дифенилдихлорсилан, дигексильдихлорсилан, диоктилдихлорсилан, дибутилдихлорсилан, диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан, гексилтрихлорсилан, октилтрихлорсилан, бутилтрихлорсилан и метилтрихлорсилан. Кроме того, соединения, описываемые формулой (2), включают тетрахлорид кремния, тетрабромид кремния и тетраиодид кремния.

В том случае, когда  $M^1$  представляет собой атом германия, соединения, описываемые формулой (1), будут включать хлорид трифенилгермания, дихлорид

дибутилгермания, дихлорид дифенилгермания и трихлорид бутилгермания. Кроме того, соединения, описываемые формулой (2), включают тетрахлорид германия, тетрабромид германия и тетраиодид германия.

Соединения, описываемые формулой (3), включают трихлорид фосфора, трибромид фосфора и триодид фосфора.

В одном или нескольких вариантах реализации алкоксисиланы могут включать, по меньшей мере, одну группу, выбираемую из группы, состоящей из эпоксигруппы и изоцианатной группы.

Примеры алкоксисилановых соединений, имеющих эпоксигруппу, включают 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан, 3-глицидилоксипропилтриэтоксисилан, 3-глицидилоксипропилтрифеноксисилан, (3-глицидилоксипропил)метилдиметоксисилан, (3-глицидилоксипропил)метилдиэтоксисилан, (3-глицидилоксипропил)метилдифеноксисилан, продукт конденсации (3-глицидилоксипропил)метилдиметоксисилана, продукт конденсации (3-глицидилоксипропил)метилдиэтоксисилана, (3-(3,4-эпоксициклогексил)этилтриметоксисилан, продукт конденсации 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана и продукт конденсации 3-глицидилоксипропилтриметоксисилана.

Примеры алкоксисилановых соединений, имеющих изоцианатную группу, включают 3-изоцианатопропилтриметоксисилан, 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан, 3-изоцианатопропилтрифеноксисилан, (3-изоцианатопропил)метилдиметоксисилан, (3-изоцианатопропил)метилдиэтоксисилан, (3-изоцианатопропил)метилдифеноксисилан, продукт конденсации (3-изоцианатопропил)метилдиметоксисилана, продукт конденсации (3-изоцианатопропил)метилдиэтоксисилана,  $\beta$ -(изоцианатоциклогексил)этилтриметоксисилан, продукт конденсации (3-изоцианатопропил)триметоксисилана и продукт конденсации (3-изоцианатопропил)триэтоксисилана.

В одном или нескольких вариантах реализации карбоксилаты гидрокарбилметаллов могут быть описаны формулой (4)  $R^2_m M^3(OC(O)R^2)_{4-m}$ , где каждый  $R^2$  индивидуально представляет собой одновалентную органическую группу, содержащую от 1 до приблизительно 20 атомов углерода,  $M^3$  представляет собой атом олова, атом кремния или атом германия, а  $m$  в представляет собой целое число 0-2.

Примеры карбоксилатов гидрокарбилметаллов включают лауринат трифенилолова, 2-этилгексаноат трифенилолова, нафтенат трифенилолова, ацетат трифенилолова, акрилат трифенилолова, лауринат три-*n*-бутилолова, 2-этилгексаноат три-*n*-бутилолова, нафтенат три-*n*-бутилолова, ацетат три-*n*-бутилолова, акрилат три-*n*-бутилолова, лауринат три-*трет*-бутилолова, 2-этилгексаноат три-*трет*-бутилолова, нафтенат три-*трет*-бутилолова, ацетат три-*трет*-бутилолова, акрилат три-*трет*-бутилолова, лауринат триизобутилолова, 2-этилгексаноат триизобутилолова, нафтенат триизобутилолова, ацетат триизобутилолова, акрилат триизобутилолова, лауринат триизопропилолова, 2-этилгексаноат триизопропилолова, нафтенат триизопропилолова, ацетат триизопропилолова, акрилат триизопропилолова, лауринат тригексиллолова, 2-этилгексаноат тригексиллолова, ацетат тригексиллолова, акрилат тригексиллолова, лауринат триоктилолова, 2-этилгексаноат триоктилолова, нафтенат триоктилолова, ацетат триоктилолова, акрилат триоктилолова, лауринат три-2-этилгексиллолова, 2-этилгексаноат три-2-этилгексиллолова, нафтенат три-2-этилгексиллолова, ацетат три-2-этилгексиллолова, акрилат три-2-этилгексиллолова,

лауринат тристеарилолова, 2-этилгексаноат тристеарилолова, нафтенат тристеарилолова, ацетат тристеарилолова, акрилат тристеарилолова, лауринат трибензилолова, 2-этилгексаноат трибензилолова, нафтенат трибензилолова, ацетат трибензилолова, акрилат трибензилолова, дилауринат дифенилолова, ди-2-этилгексаноат дифенилолова, дистеарат дифенилолова, динафтенат дифенилолова, диацетат дифенилолова, диакрилат дифенилолова, дилауринат ди-н-бутилолова, ди-2-этилгексаноат ди-н-бутилолова, дистеарат ди-н-бутилолова, нафтенат ди-н-бутилолова, диацетат ди-н-бутилолова, диакрилат ди-н-бутилолова, дилауринат ди-трет-бутилолова, ди-2-этилгексаноат ди-трет-бутилолова, дистеарат ди-трет-бутилолова, динафтенат ди-трет-бутилолова, диацетат ди-трет-бутилолова, диакрилат ди-трет-бутилолова, дилауринат диизобутилолова, ди-2-этилгексаноат диизобутилолова, дистеарат диизобутилолова, динафтенат диизобутилолова, диацетат диизобутилолова, диакрилат диизобутилолова, дилауринат диизопропилолова, ди-2-этилгексаноат диизопропилолова, дистеарат диизопропилолова, динафтенат диизопропилолова, диацетат диизопропилолова, диакрилат диизопропилолова, дилауринат дигексиллолова, ди-2-этилгексаноат дигексиллолова, дистеарат дигексиллолова, динафтенат дигексиллолова, диацетат дигексиллолова, диакрилат дигексиллолова, дилауринат ди-2-этилгексиллолова, ди-2-этилгексаноат ди-2-этилгексиллолова, дистеарат ди-2-этилгексиллолова, динафтенат ди-2-этилгексиллолова, диацетат ди-2-этилгексиллолова, диакрилат ди-2-этилгексиллолова, дилауринат диоктилолова, ди-2-этилгексаноат диоктилолова, диацетат диоктилолова, диакрилат диоктилолова, дилауринат дистеарилолова, ди-2-этилгексаноат дистеарилолова, дистеарат дистеарилолова, динафтенат дистеарилолова, диацетат дистеарилолова, диакрилат дистеарилолова, дилауринат дибензилолова, ди-2-этилгексаноат дибензилолова, дистеарат дибензилолова, динафтенат дибензилолова, диацетат дибензилолова, диакрилат дибензилолова, трилауринат фенилолова, три-2-этилгексаноат фенилолова, тринафтенат фенилолова, триацетат фенилолова, триакрилат фенилолова, трилауринат н-бутилолова, три-2-этилгексаноат н-бутилолова, тринафтенат н-бутилолова, триацетат н-бутилолова, триакрилат н-бутилолова, трилауринат трет-бутилолова, три-2-этилгексаноат трет-бутилолова, тринафтенат трет-бутилолова, триацетат трет-бутилолова, триакрилат трет-бутилолова, трилауринат изобутилолова, три-2-этилгексаноат изобутилолова, тринафтенат изобутилолова, триацетат изобутилолова, триакрилат изобутилолова, трилауринат изопропилолова, три-2-этилгексаноат изопропилолова, тринафтенат изопропилолова, триацетат изопропилолова, триакрилат изопропилолова, трилауринат гексиллолова, три-2-этилгексаноат гексиллолова, тринафтенат гексиллолова, триацетат гексиллолова, триакрилат гексиллолова, трилауринат октилолова, три-2-этилгексаноат октилолова, тринафтенат октилолова, триацетат октилолова, триакрилат октилолова, трилауринат 2-этилгексиллолова, три-2-этилгексаноат 2-этилгексиллолова, тринафтенат 2-этилгексиллолова, триацетат 2-этилгексиллолова, триакрилат 2-этилгексиллолова, трилауринат стеарилолова, три-2-этилгексаноат стеарилолова, тринафтенат стеарилолова, триацетат стеарилолова, триакрилат стеарилолова, трилауринат бензилолова, три-2-этилгексаноат бензилолова, тринафтенат бензилолова, триацетат бензилолова и триакрилат бензилолова.

В одном или нескольких вариантах реализации комплексы сложный эфир-карбоксилат гидрокарбилметаллов могут быть описаны формулой (5)  $R^2_m M^3(O\text{CO}-R^3-\text{CO}(O)R^2)_{4-m}$ , где каждый  $R^2$  индивидуально представляет собой одновалентную



органическую группу, содержащую от 1 до приблизительно 20 атомов углерода, R<sup>3</sup> представляет собой двухвалентную органическую группу, M<sup>3</sup> представляет собой атом олова, атом кремния или атом германия, а m в представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 2.

5 Примеры эфир-карбоксилатов гидрокарбилметаллов включают бис(метилмалеинат)дифенилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)дифенилолова, бис(октилмалеинат)дифенилолова, бис(бензилмалеинат)дифенилолова, бис(метилмалеинат)ди-н-бутилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)ди-н-бутилолова, бис(октилмалеинат)ди-н-бутилолова, бис(бензилмалеинат)ди-н-бутилолова, бис(метилмалеинат)ди-трет-бутилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)ди-трет-бутилолова, бис(октилмалеинат)ди-трет-бутилолова, бис(бензилмалеинат)ди-трет-бутилолова, бис(метилмалеинат)диизобутилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)диизобутилолова, бис(октилмалеинат)диизобутилолова, бис(бензилмалеинат)диизобутилолова, бис(метилмалеинат)диизопропилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)диизопропилолова, бис(октилмалеинат)диизопропилолова, бис(бензилмалеинат)диизопропилолова, бис(метилмалеинат)дигексилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)дигексилолова, бис(октилмалеинат)дигексилолова, бис(бензилмалеинат)дигексилолова, бис(метилмалеинат)ди-2-этилгексилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)ди-2-этилгексилолова, бис(октилмалеинат)ди-2-этилгексилолова, бис(бензилмалеинат)ди-2-этилгексилолова, бис(метилмалеинат)диоктилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)диоктилолова, бис(октилмалеинат)диоктилолова, бис(бензилмалеинат)диоктилолова, бис(метилмалеинат)дистеарилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)дистеарилолова, бис(октилмалеинат)дистеарилолова, бис(бензилмалеинат)дистеарилолова, бис(метилмалеинат)дибензилолова, бис(2-этилгексилмалеинат)дибензилолова, бис(октилмалеинат)дибензилолова, бис(бензилмалеинат)дибензилолова, бис(метиладипинат)дифенилолова, бис(2-этилгексиладипинат)дифенилолова, бис(октиладипинат)дифенилолова, бис(бензиладипинат)дифенилолова, бис(метиладипинат)ди-н-бутилолова, бис(2-этилгексиладипинат)ди-н-бутилолова, бис(октиладипинат)ди-н-бутилолова, бис(бензиладипинат)ди-н-бутилолова, бис(метиладипинат)ди-трет-бутилолова, бис(2-этилгексиладипинат)ди-трет-бутилолова, бис(октиладипинат)ди-трет-бутилолова, бис(бензиладипинат)ди-трет-бутилолова, бис(метиладипинат)диизобутилолова, бис(2-этилгексиладипинат)диизобутилолова, бис(октиладипинат)диизобутилолова, бис(бензиладипинат)диизобутилолова, бис(метиладипинат)диизопропилолова, бис(2-этилгексиладипинат)диизопропилолова, бис(октиладипинат)диизопропилолова, бис(бензиладипинат)диизопропилолова, бис(метиладипинат)дигексилолова, бис(2-этилгексиладипинат)дигексилолова, бис(метиладипинат)дигексилолова, бис(бензиладипинат)дигексилолова, бис(метиладипинат)ди-2-этилгексилолова, бис(2-этилгексиладипинат)ди-2-этилгексилолова, бис(октиладипинат)ди-2-этилгексилолова, бис(бензиладипинат)ди-2-этилгексилолова, бис(метиладипинат)диоктилолова, бис(2-этилгексиладипинат)диоктилолова, бис(октиладипинат)диоктилолова, бис(бензиладипинат)диоктилолова, бис(метиладипинат)дистеарилолова, бис(2-этилгексиладипинат)дистеарилолова, бис(октиладипинат)дистеарилолова, бис(бензиладипинат)дистеарилолова, бис(метиладипинат)дибензилолова, бис(2-этилгексиладипинат)дибензилолова, бис(октиладипинат)дибензилолова и бис(бензиладипинат)дибензилолова.

Количество софункционализирующего агента, которое может быть добавлено в полимеризационную смесь, может зависеть от различных факторов, в том числе от

типа и количества катализатора или инициатора, использованных для инициирования полимеризации, и желательной степени функционализации. В одном или нескольких вариантах реализации, в которых реакционно-способный полимер получают при использовании катализатора на основе лантаноида, количество использованного софункционализирующего агента может быть описано в связи с лантаноидным металлом соединения лантаноида. Например, молярное соотношение между софункционализирующим агентом и лантаноидным металлом может находиться в диапазоне от приблизительно 1:1 до приблизительно 200:1, в других вариантах реализации от приблизительно 5:1 до приблизительно 150:1, а в других вариантах реализации от приблизительно 10:1 до приблизительно 100:1. В одном или нескольких вариантах реализации молярное соотношение между софункционализирующим агентом и гетероциклическим нитрильным соединением может находиться в диапазоне от приблизительно 0,05:1 до приблизительно 1:1, в других вариантах реализации от приблизительно 0,1:1 до приблизительно 0,8:1, а в других вариантах реализации от 0,2:1 до приблизительно 0,6:1.

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

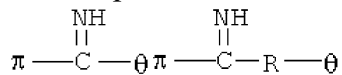
В одном или нескольких вариантах реализации после проведения или завершения реакции между реакционно-способным полимером и гетероциклическим нитрильным соединением (и необязательно софункционализирующим агентом) в полимеризационную смесь может быть добавлен агент гашения активных центров для того, чтобы

дезактивировать какие-либо остаточные цепи реакционно-способного полимера и катализатор или компоненты катализатора. Агент гашения активных центров может включать протонное соединение, которое включает нижеследующее, но не ограничивается только этим: спирт, карбоновая кислота, неорганическая кислота, вода или их смесь. Совместно с добавлением, до или после добавления агента гашения активных центров может быть добавлен антиоксидант, такой как 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол. Количество использованного антиоксиданта может находиться в диапазоне от 0,2% до 1% при расчете на массу полимерного продукта.

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

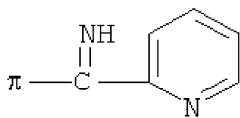
Несмотря на то, что, как представляется, реакционно-способный полимер и гетероциклическое нитрильное соединение (и необязательно софункционализирующий агент) вступают в реакцию с образованием новых функционализированных полимеров, точная химическая структура функционализованного полимера, полученного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

В одном или нескольких вариантах реализации один из продуктов, получающихся в результате проведения реакции между гетероциклическим нитрильным соединением и реакционно-способным полимером, может представлять собой функционализированный полимер, описываемый одной из формул:



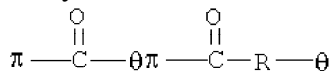
где п представляет собой полимерную цепь, а  $\theta$  представляет собой определенную ранее гетероциклическую группу, и R представляет собой определенную ранее двухвалентную органическую группу.

Например, как представляется, по меньшей мере, один из продуктов реакции между реакционно-способным полимером и 2-пиридинкарбонитрилом представляет собой функционализированный полимер, который может быть описан формулой



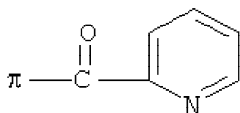
5 где  $\pi$  представляет собой полимерную цепь, такую как полибутадиеновая цепь, характеризующаяся высоким уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев.

Как представляется, функционализованные полимеры, описываемые приведенными ранее формулами, при воздействии влаги могут превращаться в функционализованные полимеры, которые обладают структурой кетонового типа и  
10 могут описываться одной из формул:



15 где  $\pi$  представляет собой полимерную цепь, а  $\theta$  представляет собой определенную ранее гетероциклическую группу, и R представляет собой определенную ранее двухвалентную органическую группу.

Например, как представляется, один из продуктов реакции между 2-пиридинкарбонитрилом и реакционно-способным полимером превращается в кетоновую структуру, которая может быть описана формулой  
20



25 где  $\pi$  представляет собой полимерную цепь, такую как полибутадиеновая цепь, характеризующаяся высоким уровнем содержания цис-1,4-звеньев.

В одном или нескольких вариантах реализации полимерная цепь ( $\pi$ ) содержит ненасыщенность. В данных или других вариантах реализации полимерная цепь является вулканизуемой. В одном или нескольких вариантах реализации полимерная  
30 цепь ( $\pi$ ) может характеризоваться температурой стеклования ( $T_g$ ), которая является меньшей, чем  $0^\circ\text{C}$ , в других вариантах реализации меньшей, чем  $-20^\circ\text{C}$ , а в других вариантах реализации меньшей, чем  $-30^\circ\text{C}$ . В одном варианте реализации полимеры могут иметь одну температуру стеклования.

35 В одном или нескольких вариантах реализации полимерная цепь (например,  $\pi$ ), полученная в соответствии с данным изобретением, может представлять собой цис-1,4-полидиены, характеризующиеся уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев (который может быть назван уровнем содержания мономера), который является большим, чем 60%, в других вариантах реализации большим, чем приблизительно 75%,  
40 в других вариантах реализации большим, чем приблизительно 90%, а в других вариантах реализации большим, чем приблизительно 95%. Кроме того, данные полимеры могут характеризоваться уровнем содержания 1,2-соединительных звеньев, который является меньшим, чем приблизительно 7%, в других вариантах реализации меньшим, чем 5%, в других вариантах реализации меньшим, чем 2%, а в других  
45 вариантах реализации меньшим, чем 1%. Уровни содержания цис-1,4- и 1,2-соединительных звеньев могут быть определены по методу инфракрасной спектроскопии. Среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) данных полимеров может находиться в диапазоне от приблизительно 1000 до приблизительно 1000000, в других  
50 вариантах реализации от приблизительно 5000 до приблизительно 200000, в других вариантах реализации от приблизительно 25000 до приблизительно 150000, а в других вариантах реализации от приблизительно 50000 до приблизительно 120000, согласно определению при использовании гелепроникающей хроматографии (ГПХ),

откалиброванной при использовании полистирольных стандартов и констант Марка-Хувинка для рассматриваемого полимера. Полидисперсность ( $M_w/M_n$ ) данных полимеров может находиться в диапазоне от приблизительно 1,5 до приблизительно 5,0, а в других вариантах реализации от приблизительно 2,0 до приблизительно 4,0.

В одном или нескольких вариантах реализации полимерная цепь (например,  $\pi$ ), полученная в соответствии с данным изобретением, может представлять собой полидиены (или полидиеновые сополимеры), характеризующиеся средним или низким уровнем содержания цис-звеньев, включая те, которые получают по методикам анионной полимеризации. Данные полидиены могут характеризоваться уровнем содержания цис-звеньев в диапазоне от приблизительно 10% до 60%, в других вариантах реализации от приблизительно 15% до 55%, а в других вариантах реализации от приблизительно 20% до приблизительно 50%, где процентные доли базируются на количестве диеновых мономерных звеньев в цис-конфигурации по отношению к совокупному количеству диеновых мономерных звеньев. Данные полидиены также могут характеризоваться уровнем содержания 1,2-соединительных звеньев (то есть, уровнем содержания винила) в диапазоне от приблизительно 10% до приблизительно 90%, в других вариантах реализации от приблизительно 10% до приблизительно 60%, в других вариантах реализации от приблизительно 15% до приблизительно 50%, а в других вариантах реализации от приблизительно 20% до приблизительно 45%, где процентные доли базируются на количестве диеновых мономерных звеньев в винильной конфигурации по отношению к совокупному количеству диеновых мономерных звеньев. Остальные диеновые звенья могут находиться в конфигурации транс-1,4-соединительных звеньев. В конкретных вариантах реализации, в которых полидиеновые полимеры получают при использовании функционального анионного инициатора, голова полимерной цепи (например,  $\pi$ ) имеет функциональную группу, которая представляет собой остаток функционального инициатора.

В конкретных вариантах реализации полимерная цепь (например,  $\lambda$ ) представляет собой сополимеры бутадиена, стирола и необязательно изопрена. Они могут включать статистические сополимеры. В других вариантах реализации полимеры представляют собой блок-сополимеры полибутадиена, полистирола и необязательно полиизопрена. В конкретных вариантах реализации полимеры являются гидрированными или частично гидрированными.

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

приблизительно 1,0 до приблизительно 3,0, а в других вариантах реализации от приблизительно 1,1 до приблизительно 2,0.

5 Функционализированные полимеры данного изобретения выгодным образом характеризуются улучшенным сопротивлением хладотекучести и обеспечивают  
получение вулканизатов, которые демонстрируют пониженный гистерезис.  
Функционализированные полимеры являются в особенности хорошо подходящими для  
использования при изготовлении компонентов покрышки. Данные компоненты  
10 покрышки могут быть изготовлены при использовании функционализированных полимеров индивидуально или совместно с другими полимерными каучуками (то есть, полимерами, которые могут быть вулканизованы до получения композиций, обладающих эластомерными свойствами). Другие полимерные каучуки, которые могут быть использованы, включают природные и синтетические эластомеры.  
15 Синтетические эластомеры обычно производят в результате проведения полимеризации сопряженных диеновых мономеров. Данные сопряженные диеновые мономеры могут быть сополимеризованы с другими мономерами, такими как винилзамещенные ароматические мономеры. Другие полимерные каучуки могут быть произведены в результате проведения полимеризации этилена совместно с одним или  
20 несколькими  $\alpha$ -олефинами и необязательно одним или несколькими диеновыми мономерами.

Подходящие полимерные каучуки включают натуральный каучук, синтетический полиизопрен, полибутадиен, сополи(изобутилен-изопрен), неопрен, сополи(этилен-пропилен), сополи(стирол-бутадиен), сополи(стирол-изопрен) и сополи(стирол-изопрен-бутадиен), сополи(изопрен-бутадиен), сополи(этилен-пропилен-диен), полисульфидный каучук, акриловый каучук, уретановый каучук, силиконовый каучук, эписилоридриновый каучук и их смеси. Данные эластомеры могут включать мириады  
25 макромолекулярных структур, в том числе линейных, разветвленных и звездообразных. Также могут быть добавлены и другие ингредиенты, которые обычно используют при составлении каучуковых смесей.  
30

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

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

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

Данные каучуковые композиции являются подходящими для использования при изготовлении компонентов покрышки, таких как протекторы, подпротекторы, черные боковины, наружные слои каркаса покрышки, шнур для заполнения закраины и тому

подобное. Предпочтительно функциональные полимеры используют в рецептурах протектора и боковины. В одном или нескольких вариантах реализации данные рецептуры протектора могут включать от приблизительно 10% до  
5 до приблизительно 100% (масс.), в других вариантах реализации от приблизительно 35% до приблизительно 90% (масс.), а в других вариантах реализации от приблизительно 50% до 80% (масс.), функционализованного полимера при расчете на совокупную массу каучука в рецептуре.

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

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

В случае использования вулканизуемых каучуковых композиций при изготовлении  
50 покрышек данные композиции могут быть переработаны в компоненты покрышки в соответствии с обычными методиками изготовления покрышки, включающими стандартные методики профилирования, формования и отверждения каучука. Обычно вулканизацию осуществляют в результате нагревания вулканизуемой композиции в

форме; например, она может быть нагрета до температуры в диапазоне от приблизительно 140 до приблизительно 180°C. Отвержденные или сшитые каучуковые композиции могут быть названы вулканизатами, которые в общем случае включают трехмерные полимерные сетки, которые являются термоотвержденными. Другие ингредиенты, такие как технологические добавки и наполнители, могут быть равномерно диспергированы по всему объему вулканизированной сетки.

Пневматические покрывки могут быть изготовлены так, как это обсуждается в патентах США №№5866171, 5876527, 5931211 и 5971046, которые посредством ссылки включаются в настоящий документ.

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

#### Примеры

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

В продуваемый азотом реактор объемом 2 галлона (7,57 дм<sup>3</sup>), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 1383 г гексана и 3083 г раствора бутадиена в гексане с концентрацией 20,6% (масс.). Предварительно полученный катализатор получали в результате перемешивания 8,08 мл раствора метилалюмоксана (MAO) в толуоле с концентрацией 4,32 моль/л, 1,83 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 20,6% (масс.), 0,65 мл раствора версатата неодима (NdV) в циклогексане с концентрацией 0,537 моль/л, 7,33 мл раствора диизобутилалюминийгидрида (ДИБАГ) в гексане с концентрацией 1,0 моль/л и 1,40 мл раствора диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) в гексане с концентрацией 1,0 моль/л. Катализатор подвергали старению в течение 15 минут и загружали в реактор. После этого температуру рубашки реактора устанавливали равной 65°C. По истечении сорока пяти минут после добавления катализатора полимеризационную смесь охлаждали до комнатной температуры. Получающийся в результате полимерный клей коагулировали, используя 12 литров изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке. Вязкость по Муни ( $ML_{1+4}$ ) для получающегося в результате полимера определили равной 26,5 при 100°C при использовании вискозиметра Monsanto Mooney с большим ротором, одноминутным временем прогрева и четырехминутным временем работы. Согласно определению по методу гелепроникающей хроматографии (ГПХ) полимер характеризовался среднечисленной молекулярной массой ( $M_n$ ) 111800, среднемассовой молекулярной массой ( $M_w$ ) 209500 и молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n$ ) 1,87. Инфракрасный спектроскопический анализ полимера свидетельствовал об уровне содержания цис-1,4-соединительных звеньев 94,4%, уровне содержания транс-1,4-соединительных звеньев 5,1% и уровне содержания 1,2-соединительных звеньев 0,5%. Соппротивление хладотекучести полимера измеряли при использовании прибора для испытания на пластичность Scott. Приблизительно 2,6 г полимера в течение 20 минут формовали при 100°C до получения цилиндрического образца, имеющего диаметр 15 мм и высоту 12 мм. После охлаждения до комнатной температуры цилиндрический образец вынимали из формы и помещали в прибор для испытания на пластичность Scott при комнатной температуре. На образце размещали груз в 5 кг. По истечении 8 минут измеряли остаточную толщину образца, и ее принимали за показатель сопротивления хладотекучести полимера. В общем случае более высокое значение остаточной толщины свидетельствует о лучшем



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

Таблица 1

Физические свойства немодифицированного и модифицированного цис-1,4-полибутадиена							
№ примера	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6 (сравнительный)	Пример 7 (сравнительный)
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	2-РyCN-модифицированный	PICN-модифицированный	PZCN-модифицированный	PhCN-модифицированный	CH <sub>3</sub> CN-модифицированный
ML <sub>1+4</sub>	26,5	44,2	44,0	57,9	50,6	29,1	33,4
M <sub>n</sub>	111800	130700	109400	94900	106300	111400	111500
M <sub>w</sub>	209500	260500	213200	182600	199100	200900	209300
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,87	1,99	1,95	1,92	1,87	1,80	1,81
Толщина образца в условиях хладотекучести (мм при 8 мин)	1,72	2,28	2,88	3,55	3,61	1,95	2,08
% цис-1,4-звеньев	94,5	95,0	94,8	94,3	94,3	94,4	94,5
% транс-1,4-звеньев	5,0	4,5	4,7	5,2	5,2	5,0	4,9
% 1,2-звеньев	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6

### Пример 2. Синтез немодифицированного цис-1,4-полибутадиена

В продуваемый азотом реактор объемом 2 галлона (7,57 дм<sup>3</sup>), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 1631 г гексана и 2835 г раствора бутадиена в гексане с концентрацией 22,4% (масс.). Предварительно полученный катализатор получали в результате перемешивания 6,10 мл раствора MAO в толуоле с концентрацией 4,32 моль/л, 1,27 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 22,4% (масс.), 0,49 мл раствора NdV в циклогексане с концентрацией 0,537 моль/л, 5,53 мл раствора ДИБАГ в гексане с концентрацией 1,0 моль/л и 1,05 мл раствора ДЭАХ в гексане с концентрацией 1,0 моль/л. Катализатор подвергали старению в течение 15 минут и загружали в реактор. После этого температуру рубашки реактора устанавливали равной 65°C. По истечении семидесяти двух минут после добавления катализатора полимеризационную смесь охлаждали до комнатной температуры. Получающийся в результате полимерный клей коагулировали, используя 12 литров изопропанола, содержащего 5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке. Свойства получающегося в результате немодифицированного цис-1,4-полибутадиена суммарно представлены в таблице 1.

### Пример 3. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного 2-пиридинкарбонитрилом (2-РyCN)

В продуваемый азотом реактор объемом 2 галлона (7,57 дм<sup>3</sup>), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 1670 г гексана и 2810 г раствора бутадиена в гексане с концентрацией 22,6% (масс.). Предварительно полученный катализатор получали в результате перемешивания 7,35 мл раствора MAO в толуоле с концентрацией 4,32 моль/л, 1,52 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 22,6% (масс.), 0,59 мл раствора NdV в циклогексане с концентрацией 0,537 моль/л, 6,67 мл раствора ДИБАГ в гексане с концентрацией 1,0 моль/л и 1,27 мл раствора ДЭАХ в гексане с концентрацией 1,0 моль/л. Катализатор подвергали старению в течение 15 минут и загружали в реактор. После этого температуру рубашки реактора устанавливали равной 65°C. По истечении шестидесяти минут после добавления катализатора полимеризационную смесь охлаждали до комнатной температуры.

425 г получающегося в результате немодифицированного полимерного клея (то есть, псевдо-живого полимерного клея) перепускали из реактора в продуваемую азотом колбу с последующим добавлением 5,93 мл раствора 2-пиридинкарбонитрила (2-РyCN) в толуоле с концентрацией 0,442 моль/л. Колбу в течение 25 минут переворачивали в водяной бане, выдерживаемой при 65°C.

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

Пример 4. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного 2-пиримидинкарбонитрилом (PICN)

цис-1,4-полибутадиен, модифицированный 2-пиримидинкарбонитрилом (PICN), получали в результате проведения реакции между 422 г псевдо-живого полимерного клея из примера 3 и 3,94 мл раствора PICN в толуоле с концентрацией 0,779 моль/л. Условия проведения реакции и методика переработки полимера были идентичны тем, что и в примере 3. Свойства получающегося в результате PICN-модифицированного цис-1,4-полибутадиена суммарно представлены в таблице 1.

Пример 5. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного пиразинкарбонитрилом (PZCN)

цис-1,4-полибутадиен, модифицированный пиразинкарбонитрилом (PZCN), получали в результате проведения реакции между 426 г псевдо-живого полимерного клея из примера 3 и 3,84 мл раствора PZCN в толуоле с концентрацией 0,808 моль/л. Условия проведения реакции и методика переработки полимера были идентичны тем, что и в примере 3. Свойства получающегося в результате PZCN-модифицированного цис-1,4-полибутадиена суммарно представлены в таблице 1.

Пример 6 (сравнительный пример). Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного бензонитрилом (PhCN)

цис-1,4-полибутадиен, модифицированный бензонитрилом (PhCN), получали в результате проведения реакции между 423 г псевдо-живого полимерного клея из примера 3 и 4,03 мл раствора PhCN в толуоле с концентрацией 0,676 моль/л. Условия проведения реакции и методика переработки полимера были идентичны тем, что и в примере 3. Свойства получающегося в результате PhCN-модифицированного цис-1,4-полибутадиена суммарно представлены в таблице 1.

Пример 7 (сравнительный пример). Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного ацетонитрилом (CH<sub>3</sub>CN)

цис-1,4-полибутадиен, модифицированный ацетонитрилом (CH<sub>3</sub>CN), получали в результате проведения реакции между 437 г псевдо-живого полимерного клея из примера 3 и 5,00 мл раствора CH<sub>3</sub>CN в толуоле с концентрацией 0,539 моль/л. Условия проведения реакции и методика переработки полимера были идентичны тем, что и в примере 3. Свойства получающегося в результате CH<sub>3</sub>CN-модифицированного цис-1,4-полибутадиена суммарно представлены в таблице 1.

На фигуре 1 представлен график зависимости сопротивления хладотекучести у образцов немодифицированных или модифицированных цис-1,4-полибутадиенов, синтезированных в примерах 1-7, от вязкости по Муни для полимеров. Данные свидетельствуют о том, что при одной и той же вязкости по Муни для полимера 2-РyCN-, PICN- и PZCN-модифицированные полимеры характеризуются намного большими значениями толщины образца в условиях хладотекучести и, соответственно, намного лучшим сопротивлением хладотекучести в сопоставлении с тем, что имеет

место для немодифицированного полимера. С другой стороны, как PhCN-, так и CH<sub>3</sub>CN-модифицированные полимеры не создают какого-либо улучшения или создают исключительно минимальное улучшение сопротивления хладотекучести в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера.

Примеры 8-14. Оценка по составлению смесей для 2-PyCN-, PICN-, PZCN-, PhCN- и CH<sub>3</sub>CN-модифицированного цис-1,4-полибутадиена в сопоставлении с немодифицированным цис-1,4-полибутадиеном

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

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

Вязкость по Муни (ML<sub>1+4</sub>) для неотвержденной композиции определяли при 130°C при использовании вискозиметра Alpha Technologies Mooney с большим ротором, одноминутным временем прогрева и четырехминутным временем работы. Предел прочности на разрыв при растяжении (T<sub>b</sub>) и относительное удлинение при разрыве (E<sub>b</sub>) определяли в соответствии с документом ASTM D412. Данные по эффекту Пэйна ( $\Delta G'$ ) и данные по гистерезису ( $\tan \delta$ ) для вулканизатов получали в эксперименте с динамической разверткой по деформации, который проводили при 50°C и 15 Гц при развертке по деформации в диапазоне от 0,1% до 20%.  $\Delta G'$  представляет собой разность между G' при деформации 0,1% и G' при деформации 20%. Физические свойства вулканизатов суммарно представлены в таблице 3 и на фигуре 2.

Физические свойства вулканизатов каучуков, полученных из цис-1,4-полибутадиена							
№ примера	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11	Пример 12	Пример 13	Пример 14
Использованный полимер	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	2-PyCN-модифицированный	PICN-модифицированный	PZCN-модифицированный	PhCN-модифицированный	CH <sub>3</sub> CN-модифицированный
ML <sub>1+4</sub>	50,3	68,3	66,9	58,9	61,0	51,6	51,9
T <sub>b</sub> при 23°C (МПа)	17,9	17,4	19,0	18,5	18,1	15,3	20,9
E <sub>b</sub> при 23°C (%)	451	425	429	437	437	386	464
$\Delta G'$ (МПа)	1,95	1,83	1,16	1,23	1,30	1,77	1,91
$\tan \delta$ при 50°C, 3%-ная деформация	0,122	0,113	0,0877	0,0959	0,0965	0,118	0,120

Как можно видеть по таблице 3 и фигуре 2, 2-PyCN-, PICN- и PZCN-

модифицированные полимеры приводят к получению меньшего значения  $\tan \delta$  при 50°C в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера, что указывает на уменьшение гистерезиса в случае модифицирования при использовании 2-PyCN, PICN и PZCN. 2-PyCN-, PICN- и PZCN-модифицированные полимеры также придают меньшее значение  $\Delta G'$  в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера, что свидетельствует об уменьшении эффекта Пэйна вследствие более сильного взаимодействия между модифицированными полимерами и техническим углеродом. В противоположность этому, как PhCN-, так и CH<sub>3</sub>CN-модифицированные полимеры не создают какого-либо уменьшения или создают исключительно минимальное уменьшение гистерезиса в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера.

Пример 15. Синтез немодифицированного цис-1,4-полибутадиена

В продуваемый азотом реактор объемом 5 л загружали 2,4 кг циклогексана и 300 г 1,3-бутадиена. В качестве компонентов катализатора в течение 30 мин при 50°C объединяли раствор NdV в циклогексане (0,09 ммоль), раствор MAO в толуоле (1,8 ммоль), раствор ДИБАГ в циклогексане (4,3 ммоль), раствор ДЭАХ в толуоле (0,18 ммоль) и 1,3 бутадиен (4,5 ммоль), а получающуюся в результате смесь загружали в реактор. После этого в течение 60 мин при 80°C проводили полимеризацию. Степень превращения 1,3-бутадиена составляла почти что 100%.

Приблизительно 200 г получающегося в результате полимерного клея извлекали из реактора и для гашения активных центров подвергали обработке метанольным раствором, содержащим 1,5 г 2,4-ди-трет-бутил-п-крезола. Из полимерного клея растворитель удаляли в результате десорбирования под действием водяного пара и высушивания на вальцах, которые предварительно нагревали до 110°C. Получающийся в результате немодифицированный цис-1,4-полибутадиен характеризовался вязкостью по Муни ( $ML_{1+4}$ , 100°C) 32 и уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев 95,3%.

Пример 16. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного 2-PyCN и 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом (ГПМОС)

Оставшийся полимерный клей, полученный в примере 15, выдерживали в реакторе при температуре 60°C, добавляли полученный раствор 2-PyCN в толуоле (3,0 ммоль) и в течение 30 мин проводили реакцию. После этого добавляли раствор 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (ГПМОС) в толуоле (0,6 ммоль) и в течение 30 мин проводили реакцию. Затем добавляли метанольный раствор, содержащий 1,5 г 2,4-ди-трет-бутил-п-крезола, получая 2,5 кг модифицированного полимерного клея, из которого растворитель после этого удаляли в результате десорбирования под действием водяного пара и высушивания на вальцах, которые предварительно нагревали до 110°C. Получающийся в результате модифицированный цис-1,4-полибутадиен характеризовался вязкостью по Муни ( $ML_{1+4}$ , 100°C) 47 и величиной хладотекучести 0,6 мг/мин.

Величины хладотекучести для полимеров из примеров 16-21 определяли следующим образом. Модифицированный цис-1,4-полибутадиен выдерживали при температуре 50°C и экструдировали через выходное отверстие мундштука на 6,35 мм при давлении 24,1 кПа. По завершении приблизительно 10 минут экструдирования (то есть, после достижения постоянства скорости экструдирования) экструдированное количество (мг) полимера измеряли каждые 30 мин в течение 90 мин и его среднюю величину использовали в качестве величины хладотекучести (мг/мин).

Пример 17. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного 2-PyCN и

бис(октилмалеинатом) диоктилолова (БОМДОО)

Модифицированный цис-1,4-полибутадиен получали тем же самым образом, что и в примерах 15 и 16, за исключением того, что ГПМОС заменяли добавленным бис(октилмалеинатом) диоктилолова (БОМДОО) (0,15 ммоль).

5 Перед модифицированием полимер характеризовался вязкостью по Муни 30 и уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев 94,8%. После модифицирования полимер характеризовался вязкостью по Муни 45 и величиной хладотекучести 0,8 мг/мин.

10 **Пример 18. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного 2-РyCN и 3-изоцианатопропилтриэтоксисиланом (ИПЭОС)**

Модифицированный цис-1,4-полибутадиен получали тем же самым образом, что и в примерах 15 и 16, за исключением того, что замещения ГПМОС заменяли 3-изоцианатопропилтриэтоксисиланом (ИПЭОС).

15 Перед модифицированием полимер характеризовался вязкостью по Муни 33 и уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев 95,1%. После модифицирования полимер характеризовался вязкостью по Муни 48 и величиной хладотекучести 0,5 мг/мин.

20 **Пример 19. Синтез немодифицированного цис-1,4-полибутадиена**

В продуваемый азотом реактор объемом 5 л загружали 2,4 кг циклогексана и 300 г 1,3-бутадиена. В качестве компонентов катализатора в течение 60 мин при 30°C объединяли раствор NdV в циклогексане (0,18 ммоль), раствор MAO в толуоле (1,8 ммоль), раствор ДИБАГ в циклогексане (5,3 ммоль), раствор

25 триметилсилилиодида ( $\text{Me}_3\text{SiI}$ ) в толуоле (0,36 ммоль) и 1,3 бутадиен (4,5 ммоль), а получающуюся в результате смесь загружали в реактор. После этого в течение 120 мин при 30°C проводили полимеризацию. Степень превращения 1,3-бутадиена составляла почти что 100%.

30 Приблизительно 200 г получающегося в результате полимерного клея извлекали из реактора и для гашения активных центров подвергали обработке метанольным раствором, содержащим 1,5 г 2,4-ди-трет-бутил-п-крезола. Из полимерного клея растворитель удаляли в результате десорбирования под действием водяного пара и высушивания на вальцах, которые предварительно нагревали до 110°C.

35 Получающийся в результате немодифицированный цис-1,4-полибутадиен характеризовался вязкостью по Муни ( $\text{ML}_{1+4}$ , 100°C) 22 и уровнем содержания цис-1,4-связей 99,2%.

40 **Пример 20. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного 2-РyCN и ГПМОС**

Оставшийся полимерный клей, полученный в примере 19, выдерживали в реакторе при температуре 30°C, добавляли раствор 2-РyCN в толуоле (6,0 ммоль) и в течение 30 мин проводили реакцию. После этого добавляли раствор ГПМОС в толуоле (0,6 ммоль) и в течение 30 мин проводили реакцию. Затем добавляли метанольный раствор, содержащий 1,5 г 2,4-ди-трет-бутил-п-крезола, получая 2,5 кг

45 модифицированного полимерного клея, из которого растворитель после этого удаляли в результате десорбирования под действием водяного пара и высушивания на вальцах, которые предварительно нагревали до 110°C. Получающийся в результате модифицированный цис-1,4-полибутадиен характеризовался вязкостью по Муни ( $\text{ML}_{1+4}$ , 100°C) 56 и величиной хладотекучести 0,4 мг/мин.

50 **Пример 21. Синтез цис-1,4-полибутадиена, модифицированного РyCN и тетрахлоридом кремния (ТХК)**

Модифицированный полимер сопряженного диена получали тем же самым

образом, что и в примерах 19 и 20, за исключением того, что ГПМОС заменяли тетрахлоридом кремния (ТХК).

Перед модифицированием полимер характеризовался вязкостью по Муни 23 и уровнем содержания цис-1,4-соединительных звеньев 99,1%. После модифицирования полимер характеризовался вязкостью по Муни 63 и величиной хладотекучести 0,2 мг/мин.

Пример 22. Синтез немодифицированного сополи(стирол-бутадиена) (немодифицированного БСК)

В реактор объемом 5 галлонов (18,9 дм<sup>3</sup>), снабженный лопастями турбинной мешалки, добавляли 5320 г гексана, 1320 г раствора стирола в гексане с концентрацией 33,0% (масс.) и 7776 г раствора 1,3-бутадиена в гексане с концентрацией 22,4% (масс.). В реактор загружали 11,34 мл раствора н-бутиллития в гексане с концентрацией 1,6 моль/л и 3,74 мл раствора 2,2-бис(2'-тетрагидрофурил)пропана в гексане с концентрацией 1,6 моль/л. Партию нагревали в результате подачи в рубашку реактора горячей воды. Сразу после достижения температурой партии 50°C рубашку реактора охлаждали холодной водой. По истечении девяноста минут после добавления катализатора 402 г получающегося в результате живого полимерного клея перепускали из реактора в продуваемую азотом колбу, для гашения активных центров подвергали обработке в результате добавления 3 мл изопропанола, содержащего 0,3 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, коагулировали при использовании 3 литров изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола и затем высушивали в барабанной сушилке. Вязкость по Муни ( $ML_{1+4}$ ) для получающегося в результате полимера определили равной 11,5 при 100°C при использовании вискозиметра Monsanto Mooney с большим ротором, одноминутным временем прогрева и четырехминутным временем работы. Согласно определению по методу гелепроникающей хроматографии (ГПХ) полимер характеризовался среднечисленной молекулярной массой ( $M_n$ ) 120300 г/моль, среднемассовой молекулярной массой ( $M_w$ ) 125200 г/моль и молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n$ ) 1,04. Анализ полимера по методу <sup>1</sup>H ЯМР свидетельствовал об уровнях содержания в полимере стирола 19,7% (масс.) и 1,2-соединительных звеньев (бутадиеновых звеньев) 57,4%. Согласно измерению по методу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) полимер имел температуру стеклования ( $T_g$ ) - 32°C. Свойства получающегося в результате немодифицированного БСК суммарно представлены в таблице 4.

Таблица 4

Физические свойства немодифицированного и модифицированного БСК					
№ примера	Пример 22	Пример 23	Пример 24	Пример 25	Пример 26
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	2-РyCN-модифицированный	4-РyCN-модифицированный	2,4-РyDCN-модифицированный
$ML_{1+4}$	13,9	49,5	23,1	20,6	48,0
$M_n$	120300	185500	135500	138100	180400
$M_w$	125200	194800	161200	162400	238600
$M_w/M_n$	1,04	1,05	1,19	1,18	1,32
Толщина в условиях хладотекучести (мм при 8 мин)	2,37	3,11	2,83	2,94	4,00
% стирола	19,7	20,0	19,7	19,7	19,7
% 1,2-звеньев	57,4	55,5	57,4	57,4	57,4
$T_g$ (°C)	-32	-31	-32	-32	-32

Пример 23. Синтез немодифицированного сополи(стирол-бутадиена) (немодифицированного БСК)

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

Пример 24. Синтез сополи(стирол-бутадиена), модифицированного 2-пиридинкарбонитрилом (2-РyCN-модифицированного БСК)

405 г живого полимерного клея, синтезированного в примере 22, перепускали из реактора в продуваемую азотом колбу с последующим добавлением 0,88 мл раствора 2-пиридинкарбонитрила (2-РyCN) в толуоле с концентрацией 0,575 моль/л. Колбу в течение 30 минут переворачивали в водяной бане, выдерживаемой при 50°C. Получающийся в результате полимерный клей коагулировали в результате добавления 3 литров изопропанола, содержащего 0,5 г 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, а после этого проводили высушивание в барабанной сушилке. Свойства получающегося в результате 2-РyCN-модифицированного БСК суммарно представлены в таблице 4.

Пример 24. Синтез каучука сополи(стирол-бутадиена), модифицированного 4-пиридинкарбонитрилом, (4-РyCN-модифицированного БСК)

Сополи(стирол-бутадиен), модифицированный 4-пиридинкарбонитрилом (4-РyCN), получали в результате проведения реакции между 406 г живого полимерного клея из примера 22 и 1,16 мл раствора 4-РyCN в толуоле с концентрацией 0,435 моль/л. Условия проведения реакции и методика переработки полимера были идентичны тем, что и в примере 24. Свойства получающегося в результате 4-РyCN-модифицированного БСК суммарно представлены в таблице 4.

Пример 25. Синтез каучука сополи(стирол-бутадиена), модифицированного 4-пиридинкарбонитрилом, (4-РyCN-модифицированного БСК)

Сополи(стирол-бутадиен), модифицированный 4-пиридинкарбонитрилом (4-РyCN), получали в результате проведения реакции между 406 г живого полимерного клея из примера 22 и 1,16 мл раствора 4-РyCN в толуоле с концентрацией 0,435 моль/л. Условия проведения реакции и методика переработки полимера были идентичны тем, что и в примере 24. Свойства получающегося в результате 4-РyCN-модифицированного БСК суммарно представлены в таблице 4.

Пример 26. Синтез сополи(стирол-бутадиена), модифицированного 2,4-пиридиндикарбонитрилом, (2,4-РyDCN-модифицированного БСК)

Сополи(стирол-бутадиен), модифицированный 2,4-пиридиндикарбонитрилом (2,4-РyDCN), получали в результате проведения реакции между 401 г живого полимерного клея из примера 22 и 1,88 мл раствора 2,4-РyDCN в толуоле с концентрацией 0,266 моль/л. Условия проведения реакции и методика переработки полимера были

идентичны тем, что и в примере 24. Свойства получающегося в результате 2,4-РyOCN-модифицированного БСК суммарно представлены в таблице 4.

На фигуре 3 представлен график зависимости сопротивления хладотекучести у образцов немодифицированных или модифицированных БСК, синтезированных в примерах 22-26, от вязкости по Муни для полимеров. Данные свидетельствуют о том, что при одной и той же вязкости по Муни для полимера 2-РyCN-, 4-РyCN- и 2,4-РyDCN-модифицированные полимеры характеризуются намного большими значениями остаточной толщины в условиях хладотекучести и, соответственно, намного лучшим сопротивлением хладотекучести в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного полимера.

Примеры 27-31. Оценка по составлению смесей для 2-РyCN-, 4-РyCN- и 2,4-РyDCN-модифицированного БСК в сопоставлении с немодифицированным БСК

Образцы БСК, полученные в примерах 22-26, оценивали в каучуковой композиции, наполненной техническим углеродом. Композиции вулканизатов представлены в таблице 5, где численные значения приведены в виде массовых частей на сто массовых частей каучука (ч./сто ч. каучука).

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

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

Таблица 6					
Физические свойства вулканизатов каучуков, полученных из БСК					
№ примера	Пример 27	Пример 28	Пример 29	Пример 30	Пример 31
Использованный полимер	Пример 22	Пример 23	Пример 24	Пример 25	Пример 26
Тип полимера	Немодифицированный	Немодифицированный	2-РyCN-модифицированный	4-РyCN-модифицированный	2,4-РyDCN-модифицированный
$ML_{1+4}$	40,9	89,1	56,7	53,4	69,0
$T_b$ при 23°C (МПа)	19,7	17,6	20,6	21,2	19,8
$E_b$ при 23°C (%)	445	529	405	427	386



$\Delta G'$ (МПа)	3,55	1,75	0,76	0,75	0,63
$\tan \delta$ при 60°C, 5%-ная деформация	0,238	0,157	0,134	0,139	0,124

Как можно видеть из таблицы 6 и фигуры 4, 2-РyCN-, 4-РyCN- и 2,4-РyDCN-  
 5 модифицированные полимеры БСК приводят к получению меньшего значения  $\tan \delta$   
 при 60°C в сопоставлении с тем, что имеет место для немодифицированного БСК, что  
 указывает на уменьшение гистерезиса в случае модифицирования при  
 использовании 2-РyCN, 4-РyCN и 2,4-РyDCN. 2-РyCN-, 4-РyCN- и 2,4-РyOCN-  
 10 модифицированные полимеры также придают меньшее значение  $\Delta G'$  в сопоставлении  
 с тем, что имеет место для немодифицированного БСК, что свидетельствует об  
 уменьшении эффекта Пэйна вследствие взаимодействия между модифицированными  
 полимерами и техническим углеродом.

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

20

#### Формула изобретения

1. Способ получения функционализованного цис-1,4-полидиенового полимера,  
 который включает стадии: (i) получения полимера, в котором содержание цис-1,4-  
 соединительных звеньев составляет более 60%, и имеющего реакционноспособную  
 25 концевую группу, полимеризацией сопряженного диенового мономера и  
 необязательно мономера, сополимеризуемого с ним, с использованием системы  
 катализатора на основе лантаноида; и (ii) проведения реакции между  
 реакционноспособной концевой группой полимера и гетероциклическим нитрильным  
 соединением, где гетероциклическое нитрильное соединение описывается формулой  
 30  $\theta-C\equiv N$  или  $\theta-R-C\equiv N$ , где  $\theta$  содержит одну или несколько цианогрупп и представляет  
 собой гетероциклическую группу, а R представляет собой гидрокарбиленовую группу  
 или замещенную гидрокарбиленовую группу, где замещенная гидрокарбиленовая  
 группа включает гидрокарбиленовую группу, у которой один или несколько атомов  
 35 водорода замещены заместителем, таким как алкильная группа; где  
 гидрокарбиленовые группы или замещенные гидрокарбиленовые группы могут  
 содержать один или несколько гетероатомов.

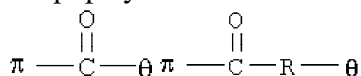
2. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию проведения реакции между  
 реакционноспособным полимером и софункционализирующим агентом.

40 3. Способ по п.1, где упомянутая стадия получения полимера (стадия (i)) включает  
 введение сопряженного диенового мономера, и системы катализатора на основе  
 лантаноида.

4. Способ по п.3, дополнительно включающий стадию проведения реакции между  
 реакционноспособным полимером и софункционализирующим агентом.

45 5. Способ по п.1, где полученный в результате осуществления указанного способа  
 функциональный полимер пригоден для дальнейшего превращения при воздействии  
 влаги в функционализированный полимер, описывающийся, по меньшей мере, одной  
 из формул:

50



где  $\pi$  представляет собой полимерную цепь, а  $\theta$  и R имеют те же значения, которые

указаны в п.1.

6. Способ по п.1, где гетероциклическое нитрильное соединение выбирают из группы, состоящей из 2-пиридинкарбонитрила, 2-пиримидинкарбонитрила, пиразинкарбонитрила, 2-пиридилацетонитрила, 3-пиридилацетонитрила и 4-пиридилацетонитрила.

10

15

20

25

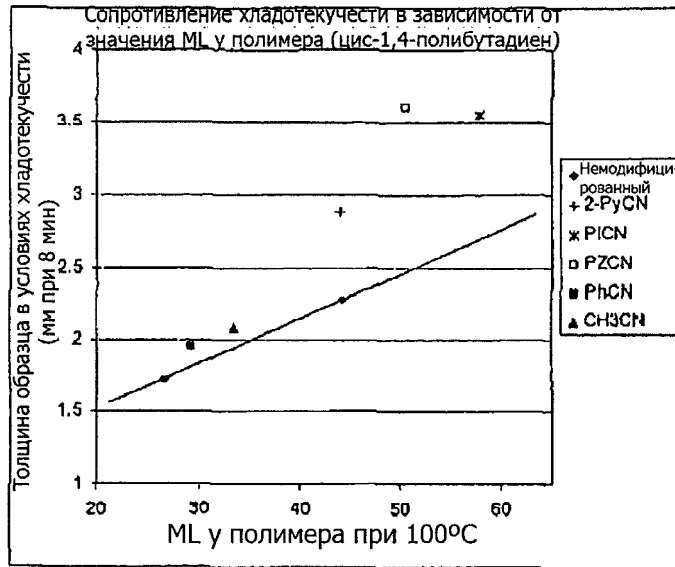
30

35

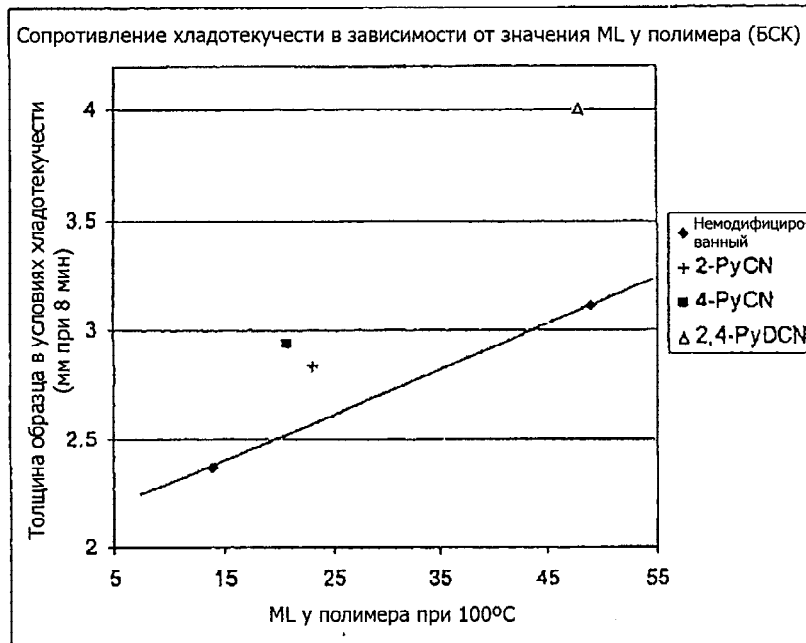
40

45

50



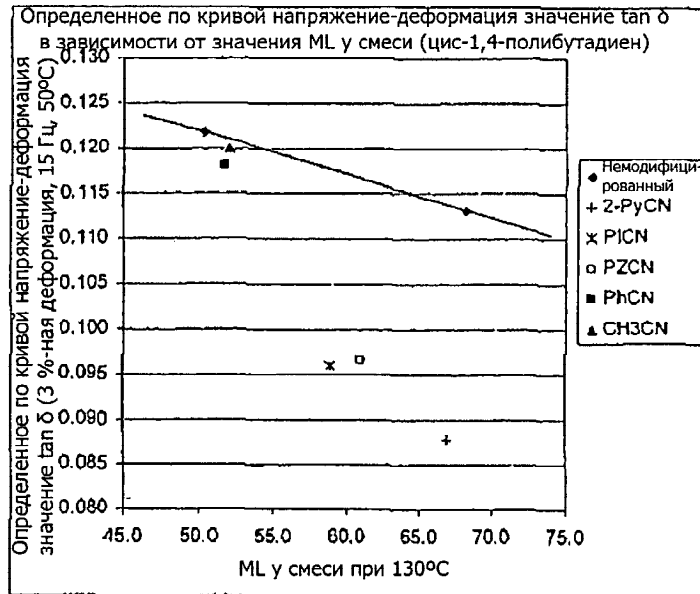
Фиг. 1



Фиг. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 2