



(12) Translation of
European patent specification

(11) NO/EP 3280745 B1

NORWAY

(19) NO
(51) Int Cl.
C08F 136/04 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

Norwegian Industrial Property Office

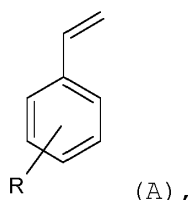
(21)	Translation Published	2019.05.13
(80)	Date of The European Patent Office Publication of the Granted Patent	2018.12.12
(86)	European Application Nr.	16718262.5
(86)	European Filing Date	2016.04.08
(87)	The European Application's Publication Date	2018.02.14
(30)	Priority	2015.04.10, EP, 15461524
(84)	Designated Contracting States:	AL ; AT ; BE ; BG ; CH ; CY ; CZ ; DE ; DK ; EE ; ES ; FI ; FR ; GB ; GR ; HR ; HU ; IE ; IS ; IT ; LI ; LT ; LU ; LV ; MC ; MK ; MT ; NL ; NO ; PL ; PT ; RO ; RS ; SE ; SI ; SK ; SM ; TR
	Designated Extension States:	BA
	Designated Validation States:	MA
(73)	Proprietor	Synthos S.A., ul. Chemików 1, 32-600 Oswiecim, Polen
(72)	Inventor	JANOWSKI, Bartłomiej, ul. Wielopolska 42/6, PL-39-200 Debica, Polen KOZAK, Radosław, ul. Gwarecka 17/7, PL-41-500 Chorzow, Polen WEDA, Pawel, ul. Szytgarska 3a/3, PL-44-193 Knurów, Polen ROBAK, Barbara, Jasna 14A/30, PL-44-122 Gliwice, Polen
(74)	Agent or Attorney	TANDBERG INNOVATION AS, Postboks 1570 Vika, 0118 OSLO, Norge

(54)	Title	INITIATORS FOR THE COPOLYMERISATION OF DIENE MONOMERS AND VINYL AROMATIC MONOMERS
(56)	References Cited:	US-A1- 2011 275 756 US-A1- 2004 044 157 US-B1- 6 627 721 US-A- 4 835 216

Enclosed is a translation of the patent claims in Norwegian. Please note that as per the Norwegian Patents Acts, section 66i the patent will receive protection in Norway only as far as there is agreement between the translation and the language of the application/patent granted at the EPO. In matters concerning the validity of the patent, language of the application/patent granted at the EPO will be used as the basis for the decision. The patent documents published by the EPO are available through Espacenet (<http://worldwide.espacenet.com>) or via the search engine on our website here: <https://search.patentstyret.no/>

Patentkrav

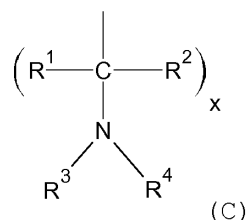
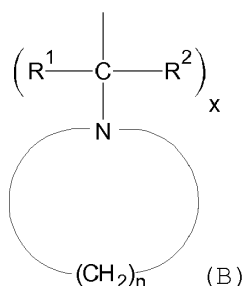
1. Anvendelse av et alkalimetallsaltderivat av en vinylaromatisk monomer med generell formel (A)



hvor

alkalimetallet er valgt fra litium, natrium og kalium; og

R er valgt fra grupper med formel (B) og (C):



hvor

x er et heltall på fra 1 til 10;

n er et heltall på fra 2 til 10;

R¹- og R²-grupper innenfor en repeteringsenhet og i forskjellige repeteringsenheter er

uavhengig valgt fra et hydrogenatom og en alkylgruppe med fra 1 til 4 karbonatomer; og

R³ og R⁴ er uavhengig valgt fra alkylgrupper som inneholder fra 1 til 10 karbonatomer,

arylgrupper med 6 til 10 karbonatomer, allylgrupper med 3 til 10 karbonatomer, og

alkyloksygrupper med strukturformelen -(CH₂)_y-O-(CH₂)_z-CH₃, hvor y er et heltall på fra 1 til 10 og z er et heltall på fra 1 til 10;

som initiator for kopolymeriseringen av i) ett eller flere konjugerte dienmonomerer og ii) en eller flere vinylaromatiske monomerer.

2. Anvendelsen ifølge krav 1, hvor alkalimetallet er litium.

3. Anvendelsen ifølge krav 1 eller 2, hvor R er en gruppe med formel (II), og

- x er 1 eller 2, fortrinnsvis 1;

- R¹ er et hydrogenatom, fortrinnsvis hvor både R¹ og R² er et hydrogenatom, og

- n er 4 eller 6, fortrinnsvis 4.

4. Anvendelsen ifølge krav 3, hvori forbindelsen med formel (A) er

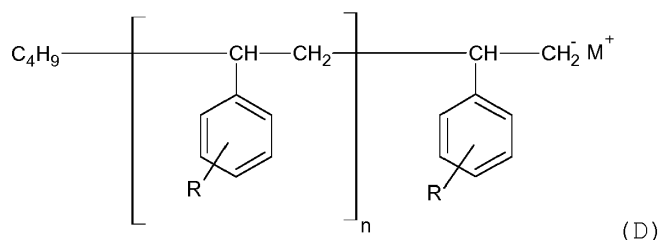
N-vinylbenzylpyrrolidin,

fortrinnsvis hvori *N*-vinylbenzylpyrrolidinet er *N*-(3-vinylbenzyl)pyrrolidin eller

N-(4-vinylbenzyl)pyrrolidin,

5 mer foretrukket hvori *N*-vinylbenzylpyrrolidinet er *N*-(4-vinylbenzyl)pyrrolidin.

5. Anvendelsen ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4, hvori derivatet har formel (D)



10 hvori

M^+ er alkalimetallet, og

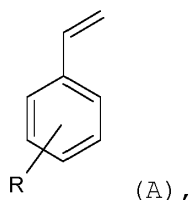
n er et heltall fra 0 til 20.

6. Fremgangsmåte for fremstilling av en kopolymerkomponent som omfatter koblet

15 kopolymer og terminalt modifisert kopolymer, fremgangsmåten omfatter:

a) å tilveiebringe en initiatorkomponent som omfatter ett eller flere

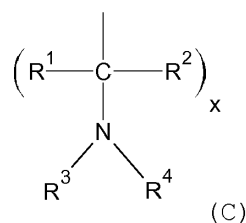
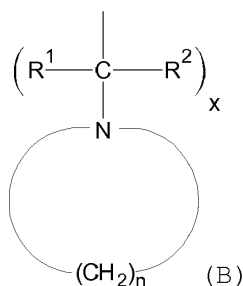
alkalimetallsaltderivater av en vinylaromatisk monomer med generell formel (A)



hvori

20 alkalimetallet er valgt fra litium, natrium og kalium; og

R er valgt fra grupper med formel (B) og (C):



hvori

x er et heltall på fra 1 til 10;

25 n er et heltall på fra 2 til 10;

R¹- og R²-grupper innenfor en repeteringsenhet og i forskjellige repeteringsenheter er uavhengig valgt fra et hydrogenatom og en alkylgruppe med fra 1 til 4 karbonatomer; og R³ og R⁴ er uavhengig valgt fra alkylgrupper som inneholder fra 1 til 10 karbonatomer, arylgrupper med 6 til 10 karbonatomer, allylgrupper med 3 til 10 karbonatomer, og

5 alkyloksygrupper med strukturformelen $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$, hvori y er et heltall på fra 1 til 10 og z er et heltall på fra 1 til 10;

b) å komme i kontakt med en monomerkomponent som omfatter

i) en eller flere konjugerte dienmonomerer, og

ii) en eller flere vinylaromatiske monomerer

10 med initiatorkomponenten, for å initiere anionisk kopolymerisering;

c) å fortsette kopolymerisering, for å resultere i en kopolymer;

d) å fortsette kopolymerisering av kopolymeren, i nærvær av en eller flere funksjonaliserte monomerer, for å resultere i en funksjonalisert kopolymer;

e) å koble en del av den funksjonaliserte kopolymeren med ett eller flere koblingsmidler,

15 for å resultere i koblet kopolymer; og

f) terminalt å modifisere en del av den funksjonaliserte kopolymeren med ett eller flere terminale modifiserende midler, for å resultere i terminalt modifisert kopolymer.

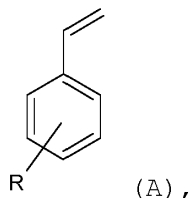
7. Fremgangsmåten ifølge krav 6, hvori trinn b) er en tilsetning av initiatorkomponenten

20 til monomerkomponenten, for å initiere anionisk kopolymerisering.

8. Kopolymerkomponent som omfatter koblet kopolymer I) og terminalt modifisert kopolymer II),

I) den koblede kopolymeren oppnås av en fremgangsmåte som omfatter

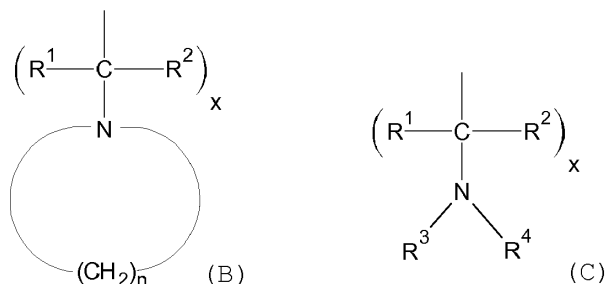
25 Ia. å komme i kontakt med en monomerkomponent som omfatter i) en eller flere konjugerte dienmonomerer og ii) en eller flere vinylaromatiske monomerer, i nærvær av en initiatorkomponent som omfatter ett eller flere alkalimetallsaltderivater av en vinylaromatisk monomer med den generelle formelen (A)



30 hvori

alkalimetallet er valgt fra litium, natrium og kalium; og

R er valgt fra grupper med formel (B) og (C):



hvor

x er et heltall på fra 1 til 10;

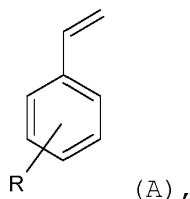
5 n er et heltall på fra 2 til 10;

R¹- og R²-grupper innenfor en repeteringsenhet og i forskjellige repeteringsenheter er uavhengig valgt fra et hydrogenatom og en alkylgruppe med fra 1 til 4 karbonatomer; og R³ og R⁴ er uavhengig valgt fra alkylgrupper som inneholder fra 1 til 10 karbonatomer, arylgrupper med 6 til 10 karbonatomer, allylgrupper med 3 til 10 karbonatomer, og alkyloksygrupper med strukturformelen -(CH₂)_y-O-(CH₂)_z-CH₃, hvor y er et heltall på fra 1 til 10 og z er et heltall på fra 1 til 10;

Ib. ytterligere kopolymerisering i nærvær av en eller flere funksjonaliserte monomerer, for å resultere i en funksjonalisert kopolymer; og

Ic. å koble en del av den funksjonaliserte kopolymeren med ett eller flere koblingsmidler, for å resultere i den koblede kopolymeren;

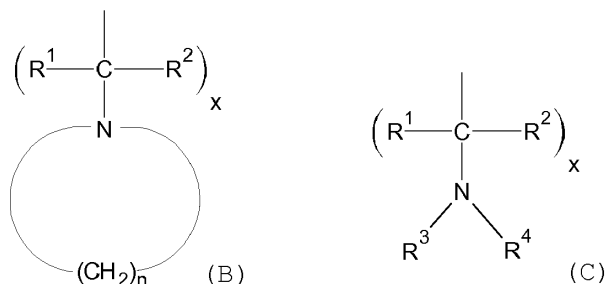
II) den terminalt modifiserte kopolymeren oppnås av en fremgangsmåte som omfatter IIa. å komme i kontakt med en monomerkomponent som omfatter i) en eller flere konjugerte dienmonomerer og ii) en eller flere vinylaromatiske monomerer, i nærvær av en initiatorkomponent som omfatter ett eller flere alkalimetallsaltderivater av en vinylaromatisk monomer med den generelle formelen (A)



hvor

alkalimetallet er valgt fra litium, natrium og kalium;

R er valgt fra grupper med formel (B) og (C):



hvor

x er et heltall på fra 1 til 10;

n er et heltall på fra 2 til 10;

R¹- og R²-grupper innenfor en repeteringsenhet og i forskjellige repeteringsenheter er

5 uavhengig valgt fra et hydrogenatom og en alkylgruppe med fra 1 til 4 karbonatomer; og

R³ og R⁴ er uavhengig valgt fra alkylgrupper som inneholder fra 1 til 10 karbonatomer, arylgrupper med 6 til 10 karbonatomer, allylgrupper med 3 til 10 karbonatomer, og alkyloksygrupper med strukturformelen $-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$, hvor y er et heltall på fra 1 til 10 og z er et heltall på fra 1 til 10;

10 IIb. ytterligere kopolymerisering i nærvær av en eller flere funksjonaliserte monomerer, for å resultere i en funksjonalisert kopolymer; og

IIc. terminalt å modifisere en del av den funksjonaliserte kopolymeren med ett eller flere terminale modifierende midler, for å resultere i den terminalt modifiserte kopolymeren.

15 **9.** Kopolymerkomponenten ifølge krav 8, oppnådd av fremgangsmåten ifølge et hvilket som helst av kravene 6 og 7.

10. Kopolymerkomponenten ifølge et hvilket som helst av kravene 8 og 9, som omfatter

- 1 til 99 vekt-% koblet kopolymer, fortrinnsvis 50 til 90 vekt-% koblet kopolymer, mer foretrukket 60 til 80 vekt-% koblet kopolymer; og

20 - 99 til 1 vekt-% av terminalt modifisert kopolymer, fortrinnsvis 10 til 50 vekt-% av terminalt modifisert kopolymer, mer foretrukket 20 til 40 vekt-% av terminalt modifisert kopolymer.

25 **11.** Kopolymerkomponenten ifølge et hvilket som helst av kravene 8 til 10, hvor den koblede kopolymeren har 1 til 11 terminale grupper basert på den vinylaromatiske monomeren med generell formel (A), fortrinnsvis 1 til 5.

12. Kopolymerkomponenten ifølge et hvilket som helst av kravene 8 til 11, hvor den

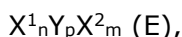
30 terminale modifiserte kopolymeren har 1 til 11 terminale grupper basert på den vinylaromatiske monomeren med generell formel (A), ved den andre enden enn enden modifisert med det endemodifiserende midlet.

13. Kopolymerkomponenten ifølge et hvilket som helst av kravene 8 til 12, hvor

35 endemodifiseringsmidlet omfatter alkoksilylgrupper.

14. Kopolymerkomponenten ifølge et hvilket som helst av kravene 8 til 13, hvor

koblingsmidlet har den generelle formelen (E):



hvor

- 5 Y er valgt fra silisium- (Si), tinn- (Sn), titan- (Ti), svovel- (S), karbon- (C), germanium- (Ge), zirkonium- (Zr), bly- (Pb), hafnium- (Hf), oksygen- (O) og nitrogen (N) atomer og metylen-(CH₂)-grupper, eller deres kombinasjon; og p er i området på fra 1 til 20;
- X¹ er uavhengig valgt fra
- hydrogen (H), klor (Cl), brom (Br), jod (I) og fluor (F) eller deres kombinasjon;
 - 10 - alkylgrupper som inneholder 1-20 karbonatomer;
 - hydrokarboksyloksygrupper hvor hydrokarbylgruppen kan inneholde 1-20 atomer;
 - alkylsilylgrupper hvor alkylgruppen kan inneholde 1-20 atomer;
 - alkoksylsilylgrupper hvor alkylgruppen kan inneholde 1-10 karbonatomer;
 - epoksid- eller episulfidgrupper som inneholder 2 til 20 karbonatomer;
 - 15 - eller kombinasjoner derav; og
- hvor n er i et område på fra 0 til 6; og
- X² er uavhengig valgt fra
- hydrogen (H), klor (Cl), brom (Br), jod (I) og fluor (F) eller deres kombinasjon;
 - alkylgrupper som inneholder 1-20 karbonatomer;
 - 20 - hydrokarboksyloksygrupper hvor hydrokarbylgruppen kan inneholde 1-20 atomer;
 - alkylsilylgrupper hvor alkylgruppen kan inneholde 1-20 atomer;
 - alkoksylsilylgrupper hvor alkylgruppen kan inneholde 1-10 karbonatomer;
 - epoksid- eller episulfidgrupper som inneholder 2 til 20 karbonatomer;
 - eller kombinasjoner derav; og
 - 25 hvor m er i et område på fra 0 til 6.

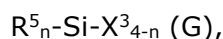
15. Kopolymerkomponenten ifølge krav 14, hvor koblingsmidlet er et

silisiumhalogenidkoblingsmiddel,

fortrinnsvis hvor silisiumhalogenidkoblingsmidlet er valgt blant silisiumtetraklorid,

- 30 silisiumtetrabromid, silisiumtetrafluorid, silisiumtetrajodid, heksaklordisilan, heksabromdisilan, heksafluordisilan, heksajoddisilan, oktaklortrisilan, oktabromtrisilan, oktafluortrisilan, oktajodtrisilan, heksaklordisiloksan, 2,2,4,4,6,6-heksaklor-2,4,6-trisilaheptan, 1,2,3,4,5,6-heksakis[2-(metyldiklorsilyl)etyl]benzen, og
- alkylsilisiumhalogenider med den generelle formelen (G)

35



hvor R⁵ er en enverdig alifatisk hydrokarbongruppe som har 1 til 20 karbonatomer eller

en enverdig aromatisk hydrokarbongruppe som har 6 til 18 karbonatomer; n er et heltall fra 0 til 2; og X^3 er valgt fra klor-, brom-, fluor- og jodatomer.

16. Fremgangsmåte for fremstilling av en gummi som omfatter vulkanisering av
5 kopolymerkopolymeren ifølge et hvilket som helst av kravene 8 til 15 i nærvær av ett eller flere vulkaniseringsmidler.

17. Gummi som oppnåelig ifølge fremgangsmåten ifølge krav 16.

10 **18.** Gummisammensetning som omfatter x) gummien ifølge krav 17.

19. Gummisammensetningen ifølge krav 18, som videre omfatter y) en
fyllstoffkomponent som omfatter ett eller flere fyllstoffer
fortrinnsvis hvori fyllstoffet er valgt blant silisium og sot,
15 mer foretrukket hvori y) fyllstoffkomponenten omfatter silisium og sot.

20. Gummisammensetningen ifølge et hvilket som helst av kravene 18 og 19, som
omfatter

x) en gummikomponent som omfatter 15 vekt-% eller mer av gummien ifølge krav 17,
20 og
y) en fyllstoffkomponent i en mengde på 10 til 150 vektdeler i forhold til 100 vektdeler
av gummikomponenten.

21. Gummisammensetningen ifølge et hvilket som helst av kravene 18 til 20, som
25 omfatter x) 20 vekt-% eller mer av gummien ifølge krav 17,
fortrinnsvis x) 30 vekt-% eller mer av gummien ifølge krav 17;
mer foretrukket x) 40 vekt-% eller mer av gummien ifølge krav 17.

22. Gummisammensetningen ifølge et hvilket som helst av kravene 18 til 21, hvori
30 x) gummikomponenten videre omfatter en eller flere ytterligere gummier;
fortrinnsvis hvori den ytterligere gummien er valgt fra naturgummi, syntetisk
isoprengummi, butadiengummi, styren-butadiengummi, etylen- α -olefin-
kopolymergummi, etylen- α -olefin-dienkopolymergummi, akrylonitril-
butadienkopolymergummi, klorprengummi og halogenert butylgummi.

35

23. Dekkomponent som omfatter gummisammensetningen ifølge krav 22,
fortrinnsvis hvori dekkkomponenten er den delen av dekket som slites.

24. Dekk som omfatter dekkkomponenten ifølge krav 23.