



(51) МПК

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 7/00 (2018.08); C08L 9/00 (2018.08); C08C 19/25 (2018.08); C08K 3/36 (2018.08); B60C 1/00 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2015116476, 30.04.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.04.2015Дата регистрации:
03.04.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.05.2014 JP 2014-101568;
18.03.2015 JP 2015-055205

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2016 Бюл. № 32

(45) Опубликовано: 03.04.2019 Бюл. № 10

Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ"

(72) Автор(ы):

КОДЗИМА Рёдзи (JP),
ТАКЕНАКА Микако (JP),
ИСИНО Сох (JP)

(73) Патентообладатель(и):

Сумитомо Раббер Индастриз, Лтд. (JP)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 1790666 A1, 30.05.2007. EP
1479698 B1, 14.05.2008. EP 2463310 B1,
19.02.2014. JP 2011132307 A, 07.07.2011. RU
2012118621 A, 20.11.2013. RU 2011141341 A,
10.06.2013. RU 2481361 C2, 10.05.2013.

(54) Нешипованная зимняя шина

(57) Реферат:

Изобретение относится к нешипованной зимней шине. Нешипованная зимняя шина включает протектор, выполненный из резиновой смеси, включающей каучуковый компонент, содержащий натуральный каучук и модифицированный полимер сопряженных диенов, вулканизирующий агент и диоксид

кремния в количестве 10-75 масс. ч. на 100 масс. ч. каучукового компонента. Изобретение позволяет обеспечить сбалансированное улучшение характеристик нешипованной зимней шины на обледенелой и заснеженной дороге и улучшить сопротивление абразивному износу. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 4 табл., 14 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 7/00 (2006.01)*C08L 9/00* (2006.01)*C08C 19/25* (2006.01)*C08K 3/36* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 7/00 (2018.08); C08L 9/00 (2018.08); C08C 19/25 (2018.08); C08K 3/36 (2018.08); B60C 1/00 (2018.08)(21)(22) Application: **2015116476, 30.04.2015**(24) Effective date for property rights:
30.04.2015Registration date:
03.04.2019

Priority:

(30) Convention priority:
15.05.2014 JP 2014-101568;
18.03.2015 JP 2015-055205(43) Application published: **20.11.2016** Bull. № 32(45) Date of publication: **03.04.2019** Bull. № 10

Mail address:

191036, Sankt-Peterburg, a/ya 24, "NEVINPAT"

(72) Inventor(s):

KODZIMA Redzi (JP),
TAKENAKA Mikako (JP),
ISINO Sokh (JP)

(73) Proprietor(s):

Sumitomo Rubber Industriz, Ltd. (JP)(54) **NON-STUDED WINTER TIRE**

(57) Abstract:

FIELD: vehicle equipment and accessories.

SUBSTANCE: invention relates to non-studded winter tire. Studless winter tire includes tread made of rubber mixture including rubber component, containing natural rubber and a modified polymer of conjugated dienes, vulcanising agent and silicon dioxide in amount

of 10–75 wt. by 100 mass. parts of rubber component.

EFFECT: invention allows to ensure balanced improvement of characteristics of non-studded winter tire on ice-covered and snow-covered road and to improve resistance to abrasive wear.

13 cl, 14 ex, 4 tbl

Область техники

Настоящее изобретение относится к нешипованным зимним шинам, включающим протектор или подпротекторный слой, выполненный из особой резиновой смеси.

Уровень техники

5 Шипованные шины или шины с цепями противоскольжения используют для движения по заснеженным и обледенелым дорогам, однако, к сожалению, вызывают проблемы с охраной окружающей среды, такие как загрязнение воздуха пылью. Таким образом, были разработаны нешипованные зимние шины как альтернативные шины для движения
10 предназначены для использования на заснеженных дорогах с более шероховатыми поверхностями, чем обычные дороги, материал и конструкцию протекторов, которые контактируют с дорожными покрытиями, разрабатывают особым образом. Например, разработаны резиновые смеси для протекторов, которые содержат диеновый каучук, обладающий превосходными низкотемпературными свойствами, и дополнительно
15 содержат диоксид кремния для снижения роста твердости при низких температурах. Среди диеновых каучуков часто используют полибутадиеновый каучук с высоким содержанием цис-звеньев для обеспечения низкотемпературных свойств.

Были предприняты попытки улучшения характеристик нешипованных зимних шин на обледенелых и заснеженных дорогах, например, посредством увеличения количества
20 полибутадиенового каучука в резиновой смеси для протекторов. Однако, слишком большое количество полибутадиенового каучука вызывает излишне высокую текучесть каучука, приводя к выцветанию химических агентов. Таким образом, существует предел для количества полибутадиенового каучука, который можно увеличить. Также, в случае повышения количества полибутадиенового каучука, увеличение количества
25 полибутадиенового каучука сопровождается снижением доли натурального каучука в резиновой смеси, что, к сожалению, приводит к недостаточной прочности резины и низкому сопротивлению абразивному износу.

Другим возможным походом для улучшения характеристик нешипованных зимних шин на обледенелых и заснеженных дорогах является увеличение количества диоксида
30 кремния. Однако, при увеличении количества диоксида кремния становится труднее обеспечить диспергируемость диоксида кремния в резиновой смеси для протекторов и, следовательно, это оказывает отрицательное влияние на сопротивление абразивному износу и ухудшает его.

Как описано выше, традиционные резиновые смеси для протекторов нешипованных
35 зимних шин все еще можно улучшить.

Более того, когда используют многослойный протектор, например, двухслойный протектор, состоящий из беговой дорожки протектора (внешний поверхностный слой) и подпротекторного слоя (внутренний поверхностный слой), то с внешним слоем, беговой дорожкой протектора, могут возникать те же вышеописанные проблемы. Более
40 того, поскольку внутренний слой, отличный от беговой дорожки протектора, т.е. подпротекторный слой, часто содержит сажу для сохранения долговечности, если беговая дорожка протектора истирается так, что обнажается подпротекторный слой, характеристики на обледенелой и заснеженной дороге могут значительно ухудшаться.

Способ улучшения характеристик подпротекторных слоев на обледенелой и
45 заснеженной дороге может включать добавление диоксида кремния, как указано для беговых дорожек протектора. Однако подпротекторные слои, содержащие диоксид кремния, могут иметь низкую долговечность, поскольку могут образовываться центры зарождения трещин внутри резины вследствие более низких свойств при растяжении.

Как описано выше, традиционные резиновые смеси для подпротекторных слоев нешипованных зимних шин также все еще можно улучшить.

Краткое описание изобретения

Как описано выше, все еще есть возможность улучшения протекторов (беговых дорожек протекторов в случае многослойных протекторов) нешипованных зимних шин посредством обеспечения протекторов, одновременно имеющих высокий уровень характеристик на обледенелой и заснеженной дороге и сопротивления абразивному износу. Также все еще есть возможность улучшения подпротекторных слоев нешипованных зимних шин посредством обеспечения подпротекторных слоев, одновременно имеющих высокий уровень характеристик на обледенелой и заснеженной дороге и долговечности.

Целью настоящего изобретения является решение вышеуказанных проблем посредством обеспечения нешипованной зимней шины, включающей протектор (беговую дорожку протектора в случае многослойного протектора), который характеризуется пониженным ростом твердости при низких температурах и в котором сбалансированно улучшены как характеристики на обледенелой и заснеженной дороге, так и сопротивление абразивному износу. Также целью настоящего изобретения является обеспечение нешипованной зимней шины, включающей подпротекторный слой, который характеризуется пониженным ростом твердости при низких температурах и в котором сбалансированно улучшены как характеристики на обледенелой и заснеженной дороге, так и долговечность.

Настоящее изобретение относится к нешипованной зимней шине, включающей протектор, выполненный из резиновой смеси, содержащей:

каучуковый компонент, включающий натуральный каучук и модифицированный полимер сопряженных диенов, и диоксид кремния, причем модифицированный полимер сопряженных диенов получен способом, включающим:

стадию (А) модифицирования, которая включает проведение реакции модификации для введения алкоксисиланового соединения, содержащего по меньшей мере две реакционноспособные группы, включая алкоксисилильную группу, в активный конец цепи полимера сопряженных диенов с активными концевыми группами, имеющего содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или выше, и

стадию (В) конденсации, которая включает проведение реакции конденсации остатка алкоксисиланового соединения, введенного в активный конец цепи, в присутствии катализатора конденсации, содержащего по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из элементов группы 4, группы 12, группы 13, группы 14 и группы 15 Периодической таблицы, причем полимеризацию полимера сопряженных диенов осуществляют в присутствии композиции катализатора, в основном содержащей смесь компонентов (а)-(в), указанных ниже,

модифицированный полимер сопряженных диенов имеет температуру стеклования -40°C или менее,

натуральный каучук и модифицированный полимер сопряженных диенов присутствуют в общем количестве от 20 до 100 масс. % на 100 масс. % каучукового компонента,

модифицированный полимер сопряженных диенов присутствует в количестве от 10 до 90 масс. % на 100 масс. % каучукового компонента,

диоксид кремния присутствует в количестве 1 масс. ч. или более на каждые 100 масс.

ч. каучукового компонента,

компонент (а) представляет собой соединение, содержащее лантаноид, которое содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантаноидов, или продукт химической реакции, полученный в результате взаимодействия

5 между соединением, содержащим лантаноид, и основанием Льюиса,

компонент (б) представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алюмоксанов и алюминийорганических соединений,

представленных формулой (1): $AlR^1R^2R^3$, где R^1 и R^2 являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой C_1 - C_{10} углеводородную группу или атом

10 водорода, а R^3 является таким же или отличается от R^1 и R^2 и представляет собой C_1 - C_{10} углеводородную группу,

компонент (в) представляет собой соединение, содержащее йод, которое содержит по меньшей мере один атом йода в своей молекулярной структуре.

15 Предпочтительно полимер сопряженных диенов имеет отношение (M_w/M_n) среднемолекулярной молекулярной массы (M_w) к среднечисленной молекулярной массе (M_n), определяемое посредством гельпроникающей хроматографии, 3,5 или менее.

Предпочтительно полимер сопряженных диенов имеет содержание 1,2-винильной связи 0,5 масс. % или менее.

20 Предпочтительно катализатор конденсации содержит титан (Ti).

Предпочтительно алкоксисилановое соединение содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих групп (f)-(i):

(f) эпоксигруппа;

(g) изоцианатная группа;

25 (h) карбонильная группа и

(i) цианогруппа.

Предпочтительно стадия (А) модифицирования включает добавление алкоксисиланового соединения, содержащего по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из следующих групп (j)-(I):

30 (j) аминогруппа

(k) иминогруппа и

(I) меркаптогруппа.

Предпочтительно реакцию конденсации на стадии (В) конденсации осуществляют в водном растворе при pH от 9 до 14 и температуре от 85°C до 180°C.

35 Предпочтительно модифицированный полимер сопряженных диенов получают по меньшей мере из одного сопряженного диенового соединения, выбранного из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, изопрена и 2,3-диметил-1,3-бутадиена.

Предпочтительно диоксид кремния имеет удельную площадь поверхности, измеренную из адсорбции азота, от 80 до 200 м²/г.

40 Предпочтительно диоксид кремния присутствует в количестве от 10 до 80 масс. ч. на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента.

Предпочтительно резиновая смесь дополнительно содержит масло в количестве от 10 до 50 масс. ч. на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента.

45 Предпочтительно резиновая смесь дополнительно содержит вулканизирующий агент и ускоритель вулканизации, и получена посредством смешивания и вымешивания компонентов, за исключением вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации, выдерживая их при температуре от 150°C до 180°C в течение от 10 до 120 с, и дополнительного смешивания и вымешивания полученной вымешанной смеси с

вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации с последующей вулканизацией.

Предпочтительно резиновая смесь имеет твердость от 40 до 70, измеренную при температуре 0°C с использованием дюрометра типа А, в соответствии со стандартом JIS K 6253.

5 Настоящее изобретение также относится к нешипованной зимней шине, включающей подпротекторный слой, выполненный из резиновой смеси, содержащей:

каучуковый компонент, включающий натуральный каучук и модифицированный полимер сопряженных диенов, и
диоксид кремния,

10 причем модифицированный полимер сопряженных диенов получен способом, включающим:

стадию (А) модифицирования, которая включает проведение реакции модификации для введения алкоксисиланового соединения, содержащего по меньшей мере две реакционноспособные группы, включая алкоксисилильную группу, в активный конец
15 цепи полимера сопряженных диенов с активными концевыми группами, имеющего содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или выше, и

стадию (В) конденсации, которая включает проведение реакции конденсации остатка алкоксисиланового соединения, введенного в активный конец цепи, в присутствии катализатора конденсации, содержащего по меньшей мере один элемент, выбранный
20 из группы, состоящей из элементов группы 4, группы 12, группы 13, группы 14 и группы 15 Периодической таблицы,

причем полимеризацию полимера сопряженных диенов осуществляют в присутствии композиции катализатора, в основном содержащей смесь компонентов (а)-(в), указанных ниже,

25 модифицированный полимер сопряженных диенов имеет температуру стеклования -40°C или менее,

натуральный каучук и модифицированный полимер сопряженных диенов присутствуют в общем количестве от 20 до 100 масс. % на 100 масс. % каучукового компонента,

30 модифицированный полимер сопряженных диенов присутствует в количестве от 10 до 90 масс. % на 100 масс. % каучукового компонента,

диоксид кремния присутствует в количестве 1 масс. ч. или более на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента,

компонент (а) представляет собой соединение, содержащее лантаноид, которое
35 содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантаноидов, или продукт химической реакции, полученный в результате взаимодействия между соединением, содержащим лантаноид, и основанием Льюиса,

компонент (б) представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алюмоксанов и алюминийорганических соединений,

40 представленных формулой (1): $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, где R^1 и R^2 являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой C_1 - C_{10} углеводородную группу или атом водорода, а R^3 является таким же или отличается от R^1 и R^2 и представляет собой C_1 - C_{10} углеводородную группу,

45 компонент (в) представляет собой соединение, содержащее йод, которое содержит по меньшей мере один атом йода в своей молекулярной структуре.

Настоящее изобретение относится к нешипованной зимней шине, включающей протектор (беговую дорожку протектора в случае многослойного протектора),

выполненный из резиновой смеси, содержащей заданное количество диоксида кремния и каучукового компонента, включающего натуральный каучук и определенный модифицированный полимер сопряженных диенов. Таким образом, нешипованная зимняя шина, предложенная в настоящем изобретении, характеризуется пониженным
5 ростом твердости при низких температурах и имеет сбалансированно улучшенные как характеристики на обледенелой и заснеженной дороге, так и сопротивление абразивному износу. Также настоящее изобретение относится к нешипованной зимней шине, включающей подпротекторный слой, выполненный из резиновой смеси, содержащей заданное количество диоксида кремния и каучукового компонента, включающего
10 натуральный каучук и определенный модифицированный полимер сопряженных диенов. Таким образом, нешипованная зимняя шина, предложенная в настоящем изобретении, характеризуется пониженным ростом твердости при низких температурах и имеет сбалансированно улучшенные как характеристики на обледенелой и заснеженной дороге, так и долговечность.

15 Описание воплощений

Нешипованная зимняя шина по настоящему изобретению включает протектор, выполненный из резиновой смеси, содержащей заданное количество диоксида кремния и каучукового компонента, включающего натуральный каучук и определенный модифицированный полимер сопряженных диенов. Такая нешипованная зимняя шина
20 характеризуется пониженным ростом твердости при низких температурах и имеет сбалансированно улучшенные характеристики на обледенелой и заснеженной дороге (характеристику сцепления на обледенелой и заснеженной дороге) и сопротивление абразивному износу. Более того, когда используют многослойный протектор, например, двухслойный протектор, состоящий из беговой дорожки протектора (внешний
25 поверхностный слой) и подпротекторного слоя (внутренний поверхностный слой), нешипованная зимняя шина, внешний слой которой, беговая дорожка протектора, выполнен из вышеуказанной резиновой смеси, характеризуется пониженным ростом твердости при низких температурах и имеет сбалансированно улучшенные
30 характеристики на обледенелой и заснеженной дороге (характеристику сцепления на обледенелой и заснеженной дороге) и сопротивление абразивному износу. Кроме того, нешипованная зимняя шина, в которой используют вышеуказанную резиновую смесь для внутреннего слоя, помимо беговой дорожки протектора, т.е. для подпротекторного слоя, характеризуется пониженным ростом твердости при низких температурах и имеет сбалансированно улучшенные характеристики на обледенелой и заснеженной дороге
35 и долговечность.

Если каучуковый компонент в содержащей диоксид кремния резиновой смеси представляет собой смесь натурального каучука и полибутадиенового каучука, диспергирование диоксида кремния в смеси обычно ограничено, поскольку диоксид кремния неравномерно распределяется относительно фазы натурального каучука.
40 Таким образом, низкотемпературные свойства, сопротивление абразивному износу и свойства при растяжении могут ухудшаться. В отличие от этого, поскольку резиновая смесь в настоящем изобретении содержит диоксид кремния, и каучуковый компонент в ней включает натуральный каучук и определенный модифицированный полимер сопряженных диенов, диоксид кремния может быть распределен и диспергирован как
45 в фазе натурального каучука, так и в фазе определенного модифицированного полимера сопряженных диенов, так что диспергируемость диоксида кремния может быть улучшена. Возможно это является причиной того, что нешипованная зимняя шина по настоящему изобретению, включающая протектор (беговую дорожку в случае

многослойного протектора), выполненный из такой резиновой смеси, проявляет пониженную концентрацию напряжений при деформации шины, что позволяет достичь сбалансированного улучшения характеристик на обледенелой и заснеженной дороге и сопротивления абразивному износу. По той же причине нешипованная зимняя шина, в которой используют резиновую смесь по настоящему изобретению для внутреннего слоя, помимо беговой дорожки протектора, т.е. для подпротекторного слоя, может иметь сбалансированно улучшенные характеристики на обледенелой и заснеженной дороге и долговечность.

Если не указано иное, приведенное ниже описание резиновых смесей относится к случаям, когда резиновые смеси используют для обычных протекторов, в том числе для беговой дорожки протектора и подпротекторного слоя многослойных протекторов, а также для однослойных протекторов.

В настоящем изобретении общее количество натурального каучука (НК) и модифицированного полимера сопряженных диенов составляет от 20 до 100 масс. %, и количество модифицированного полимера сопряженных диенов составляет от 10 до 90 масс. %, в каждом случае, исходя из 100 масс. % каучукового компонента. Таким образом, резиновые смеси в настоящем изобретении содержат НК и модифицированный полимер сопряженных диенов, в частности, количество модифицированного полимера сопряженных диенов лежит в пределах определенного диапазона. Когда общее количество НК и модифицированного полимера сопряженных диенов и количество модифицированного полимера сопряженных диенов лежат в пределах таких соответствующих диапазонов, можно достичь как удовлетворительных характеристик на обледенелой и заснеженной дороге, так и удовлетворительного сопротивления абразивному износу, или как удовлетворительных характеристик на обледенелой и заснеженной дороге, так и удовлетворительной долговечности.

Нижний предел общего количества предпочтительно составляет 30 масс. % или более, более предпочтительно 60 масс. % или более, еще более предпочтительно 80 масс. % или более, наиболее предпочтительно 100 масс. %. Таким образом, если общее количество НК и модифицированного полимера сопряженных диенов увеличивают, низкотемпературные свойства улучшаются, так что можно достичь удовлетворительных характеристик на обледенелой и заснеженной дороге.

Также, нижний предел количества модифицированного полимера сопряженных диенов предпочтительно составляет 20 масс. % или более, более предпочтительно 30 масс. % или более, еще более предпочтительно 40 масс. % или более, особенно предпочтительно 55 масс. % или более, тогда как верхний предел этого количества предпочтительно составляет 80 масс. % или менее, более предпочтительно 70 масс. % или менее, еще более предпочтительно 65 масс. % или менее.

Для лучшего эффекта настоящего изобретения, количество НК, исходя из 100 масс. % каучукового компонента, предпочтительно составляет 20 масс. % или более, более предпочтительно 30 масс. % или более, еще более предпочтительно 35 масс. % или более, но предпочтительно 85 масс. % или менее, более предпочтительно 75 масс. % или менее, еще более предпочтительно 70 масс. % или менее, особенно предпочтительно 60 масс. % или менее.

Примеры НК включают обычно используемые натуральные каучуки, такие как TSR20 и RSS#3.

Модифицированный полимер сопряженных диенов получают посредством способа, включающего: стадию (А) модифицирования, которая включает проведение реакции модификации для введения алкоксисиланового соединения, содержащего по меньшей

мере две реакционноспособные группы, включая алкоксисилильную группу, в активный конец цепи полимера сопряженных диенов с активными концевыми группами, имеющего содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или выше, и стадию (В) конденсации, которая включает проведение реакции конденсации остатка алкоксисиланового соединения, введенного в активный конец цепи, в присутствии катализатора конденсации, содержащего по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из элементов группы 4, группы 12, группы 13, группы 14 и группы 15 Периодической таблицы, причем полимеризацию полимера сопряженных диенов осуществляют в присутствии композиции катализатора, в основном содержащей смесь компонентов от (а) до (в), где (а) представляет собой соединение, содержащее лантаноид, которое содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантаноидов, или продукт химической реакции, полученный в ходе реакции между соединением, содержащим лантаноид, и основанием Льюиса; (б) представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алюмоксанов и алюминийорганических соединений, представленных формулой (1): $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, где R^1 и R^2 являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородную группу или атом водорода, а R^3 является таким же или отличается от R^1 и R^2 и представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородную группу, и (в) представляет собой соединение, содержащее йод, которое содержит по меньшей мере один атом йода в своей молекулярной структуре.

То есть, модифицированный полимер сопряженных диенов, используемый в настоящем изобретении, может быть получен посредством проведения реакции модификации для введения алкоксисиланового соединения в активный конец цепи полимера сопряженных диенов, имеющего содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или выше, и последующего проведения реакции конденсации остатка алкоксисиланового соединения, введенного в активный конец цепи, в присутствии катализатора конденсации, содержащего по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из элементов группы 4, группы 12, группы 13, группы 14 и группы 15 Периодической таблицы.

Модифицированный полимер сопряженных диенов, полученный таким способом, обеспечивает превосходную эффективность использования топлива, превосходное сопротивление абразивному износу и имеет превосходные свойства при растяжении. Таким образом, резиновые смеси по настоящему изобретению, содержащие такой модифицированный полимер сопряженных диенов, натуральный каучук и диоксид кремния, обладают не только хорошей перерабатываемостью, но и демонстрируют пониженный рост твердости при низких температурах. Нешипованная зимняя шина, включающая протектор (беговую дорожку протектора в случае многослойного протектора), выполненный из такой резиновой смеси, обладает хорошим балансом превосходных характеристик на обледенелой и заснеженной дороге и превосходного сопротивления абразивному износу. Также, нешипованная зимняя шина, в которой резиновую смесь по настоящему изобретению используют для внутреннего слоя, помимо беговой дорожки протектора, т.е. для подпротекторного слоя, обладает хорошим балансом превосходных характеристик на обледенелой и заснеженной дороге и превосходной долговечности.

Стадия (А) модифицирования включает проведение реакции модификации для введения алкоксисиланового соединения, содержащего по меньшей мере две

реакционноспособных группы, включая алкоксисилильную группу, в активный конец цепи полимера сопряженных диенов с активными концевыми группами, имеющего содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или выше.

Полимер сопряженных диенов имеет содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или выше и содержит активный конец цепи. Содержание цис-1,4-связей предпочтительно составляет 94,0 масс. % или выше, более предпочтительно 98,5 масс. % или выше, еще более предпочтительно 99,0 масс. % или выше, еще более предпочтительно 99,2 масс. % или выше. Если содержание цис-1,4-связей составляет менее 94,0 масс. %, нешипованная зимняя шина, выполненная из резиновой смеси, содержащей полученный модифицированный полимер сопряженных диенов, может не обладать удовлетворительными характеристиками на обледенелой и заснеженной дороге, удовлетворительным сопротивлением абразивному износу и удовлетворительными свойствами при растяжении. Значения содержания цис-1,4-связей здесь рассчитывают, исходя из интенсивностей сигнала, измеренных посредством ЯМР (ядерного магнитного резонанса).

Полимер сопряженных диенов может, например, представлять собой полимер, содержащий повторяющиеся звенья, образованные по меньшей мере из одного мономера, выбранного из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, изопрена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена и мирцена. В частности, он может представлять собой полимер, содержащий повторяющиеся звенья, образованные по меньшей мере из одного мономера, выбранного из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, изопрена и 2,3-диметил-1,3-бутадиена. То есть, в подходящем воплощении настоящего изобретения, модифицированный полимер сопряженных диенов образован по меньшей мере из одного сопряженного диенового соединения, выбранного из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, изопрена и 2,3-диметил-1,3-бутадиена.

При получении такого полимера сопряженных диенов, полимеризацию можно осуществлять в присутствии растворителя или без него. Растворитель (растворитель полимеризации), используемый при полимеризации, может представлять собой инертный органический растворитель. Конкретные примеры включают C₄-C₁₀ насыщенные алифатические углеводороды, такие как бутан, пентан, гексан и гептан; C₆-C₂₀ насыщенные алициклические углеводороды, такие как циклопентан и циклогексан; моноолефины, такие как 1-бутен и 2-бутен; ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилол, и галогенированные углеводороды, такие как метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен, перхлорэтилен, 1,2-дихлорэтан, хлорбензол, бромбензол и хлортолуол.

Температура реакции полимеризации при получении полимера сопряженных диенов предпочтительно составляет от -30°C до 200°C, более предпочтительно от 0°C до 150°C. Режим реакции полимеризации не ограничен особым образом, и реакцию можно выполнять в реакторе периодического действия или непрерывно с использованием многоступенчатого реактора непрерывного действия или подобного устройства. В случае использования растворителя полимеризации, концентрация мономера в растворителе предпочтительно составляет от 5 до 50 масс. %, более предпочтительно от 7 до 35 масс. %. С точки зрения эффективности при получении полимера сопряженных диенов и с точки зрения предотвращения дезактивации полимера сопряженных диенов с активными концевыми группами, предпочтительно насколько возможно препятствовать загрязнению полимеризационной системы соединениями, оказывающими дезактивирующее действие, такими как кислород, вода и газообразный диоксид углерода.

Более того, полимеризацию полимера сопряженных диенов, используемого при

получении модифицированного полимера сопряженных диенов в настоящем изобретении, осуществляют в присутствии композиции катализатора (здесь и далее также называемой «катализатор»), которая в основном содержит смесь из следующих компонентов от (а) до (в):

- 5 (а) соединение, содержащее лантаноид, которое содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантаноидов, или продукт химической реакции, полученный при взаимодействии между соединением, содержащим лантаноид, и основанием Льюиса;
- (б) по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из
10 алюмоксанов и алюминийорганических соединений, представленных формулой (1): $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, где R^1 и R^2 являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородную группу или атом водорода, а R^3 является таким же или отличается от R^1 и R^2 и представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородную группу, и
15 (в) соединение, содержащее йод, которое содержит по меньшей мере один атом йода в своей молекулярной структуре.

Использование такого катализатора позволяет получить полимер сопряженных диенов, имеющий содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или более. Такой катализатор также пригоден при промышленном получении, поскольку для него не требуется, чтобы
20 реакцию полимеризации осуществляли при очень низких температурах, и его просто использовать.

Соединение (а) представляет собой соединение, содержащее лантаноид, которое содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантаноидов, или продукт химической реакции, полученный в результате взаимодействия
25 между соединением, содержащим лантаноид, и основанием Льюиса. Среди лантаноидов предпочтительными являются неодим, празеодим, церий, лантан, гадолиний и самарий. Среди них в способе по настоящему изобретению неодим является особенно предпочтительным. Эти лантаноиды можно использовать отдельно или в сочетании из двух или более. Конкретные примеры соединения, содержащего лантаноид, включают
30 карбоксилаты, алкоксиды, комплексы β-дикетонов, фосфаты и фосфиты лантаноидов. Предпочтительными среди них являются карбоксилаты и фосфаты, причем карбоксилаты являются более предпочтительным.

Конкретные примеры карбоксилатов лантаноидов включают соли карбоновых
35 кислот, представленные формулой (2): $(\text{R}^4\text{-COO})_3\text{M}$, где М представляет собой лантаноид, и R^4 являются одинаковыми или различными и представляют собой $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ углеводородную группу. В формуле (2) R^4 предпочтительно является насыщенной или ненасыщенной алкильной группой, и предпочтительно линейной, разветвленной или
40 циклической алкильной группой. Кроме того, карбоксильная группа связана с первичным, вторичным, третичным или четвертичным атомом углерода. Конкретные примеры включают соли октановой кислоты, 2-этилгексановой кислоты, олеиновой кислоты, стеариновой кислоты, бензойной кислоты, нафтеновой кислоты, кислоты, выпускаемой под торговым наименованием «версатиковая кислота» (Shell Chemicals
45 Japan Ltd., карбоновая кислота, в которой карбоксильная группа связана с третичным атомом углерода) и т.п. Предпочтительными среди них являются соли версатиковой кислоты, 2-этилгексановой кислоты и нафтеновой кислоты.

Конкретные примеры алкоксидов лантаноидов включают соединения,

представленные формулой (3): $(R^5O)_3M$, где M представляет собой лантаноид.

Конкретные примеры алкоксильной группы, обозначенной « R^5O » в формуле (3), включают 2-этил-гексилалкоксильную, олеилалкоксильную, стеарилалкоксильную, феноксильную и бензилалкоксильную группы. Предпочтительными среди них являются 2-этил-гексилалкоксильная и бензилалкоксильная группы.

Конкретные примеры лантаноидных комплексов β -дикетонов включают комплексы ацетилацетона, комплексы бензоилацетона, комплексы пропионитрилацетона, комплексы валерилацетона и комплексы этилацетилацетона. Предпочтительными среди них являются комплексы ацетилацетона и комплексы этилацетилацетона.

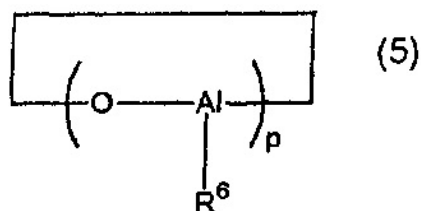
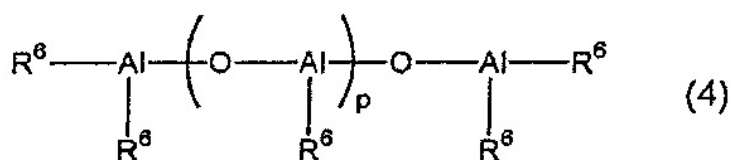
Конкретные примеры фосфатов или фосфитов лантаноидов включают соли бис(2-этилгексил)фосфата, бис(1-метилгептил)фосфата, бис(п-нонилфенил)фосфата, бис(полиэтиленгликоль-п-нонилфенил)фосфата, (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфата, (2-этилгексил)(п-нонилфенил)фосфат, моно-2-этилгексил 2-этилгексилфосфоната, моно-п-нонилфенил 2-этилгексил фосфоната, бис(2-этилгексил)фосфиновую кислоту, бис(1-метилгептил)фосфиновую кислоту, бис(п-нонилфенил)фосфиновую кислоту, (1-метилгептил)(2-этилгексил)фосфиновую кислоту, (2-этилгексил)(п-нонилфенил)фосфиновую кислоту и т.п. Предпочтительными среди них являются соли бис(2-этилгексил) фосфат, бис(1-метилгептил) фосфат, моно-2-этилгексил 2-этилгексил фосфат и бис(2-этилгексил) фосфиновая кислота.

Среди соединений, содержащих лантаноид, особенно предпочтительным является фосфат или карбоксилат неодима, наиболее предпочтительным версатат неодима или 2-этилгексаноат неодима.

Чтобы придать соединению, содержащему лантаноид, растворимость в растворителе или стабильность при хранении в течение длительного времени, предпочтительно смешивать соединение, содержащее лантаноид, и основание Льюиса или осуществлять реакцию соединения, содержащего лантаноид, и основания Льюиса с получением продукта реакции. Количество основания Льюиса на моль лантаноида предпочтительно составляет от 0 до 30 моль, более предпочтительно от 1 до 10 моль. Конкретные примеры основания Льюиса включают ацетилацетон, тетрагидрофуран, пиридин, N,N-диметилформамид, тиофен, дифениловый эфир, триэтиламин, фосфорорганические соединения и одноатомные или двухатомные спирты. Вышеуказанные в качестве примеров соединения (а) можно использовать отдельно или два или более можно использовать в сочетании.

Компонент (б) представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алюмоксанов и алюминийорганических соединений, представленных формулой (1): $AlR^1R^2R^3$, где R^1 и R^2 являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой C_1 - C_{10} углеводородную группу или атом водорода, а R^3 является таким же или отличается от R^1 и R^2 и представляет собой C_1 - C_{10} углеводородную группу.

Алюмоксан относится к соединению, структура которого представлена формулой (4) или (5) ниже. Алюмоксан может представлять собой любой из продуктов, относящихся к алюмоксанам, раскрытых в Fine Chemicals, 23, (9), 5 (1994), J. Am. Chem. Soc, 115, 4971 (1993) и Am. Chem. Soc, 117, 6465 (1995).



В формулах (4) и (5), R^6 являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ углеводородную группу, а p является целым числом 2 или более.

Конкретные примеры R^6 включают метильную, этильную, пропильную, бутильную, изобутильную, третбутильную, гексильную, изогексильную, октильную и изооктильную группы. Предпочтительными среди них являются метильная, этильная, изобутильная и третбутильная группы, причем метильная группа является особенно предпочтительной.

Также предпочтительно p является целым числом от 4 до 100.

Конкретные примеры алюмоксана включают метилалюмоксан (здесь и далее также называемый МАО), этилалюмоксан, *n*-пропилалюмоксан, *n*-бутилалюмоксан, изобутилалюмоксан, третбутилалюмоксан, гексилалюмоксан и изогексилалюмоксан. МАО является предпочтительным среди них. Алюмоксан может быть получен известными способами, такими как, например, способ, включающий добавление монохлорида триалкилалюминия или диалкилалюминия в органический растворитель, такой как бензол, толуол или ксилол, и последующее добавление воды, водяного пара, газообразного азота, содержащего пары воды, или соли, содержащей кристаллизационную воду, такой как пентагидрат сульфата меди или гексадекагидрат сульфата алюминия, с обеспечением их взаимодействия. Указанные выше алюмоксаны можно использовать отдельно или два или более из них можно использовать в сочетании.

Конкретные примеры алюмоорганического соединения, представленного формулой (1), включают триметилалюминий, триэтилалюминий, три-*n*-пропилалюминий, триизопропилалюминий, три-*n*-бутилалюминий, триизобутилалюминий, тритретбутилалюминий, трипентилалюминий, тригексилалюминий, трициклогексилалюминий, триоктилалюминий, гидрид диэтилалюминия, гидрид ди-*n*-пропилалюминия, гидрид ди-*n*-бутилалюминия, гидрид диизобутилалюминия, гидрид ди-гексилалюминия, гидрид диизогексилалюминия, гидрид диоктилалюминия, гидрид диизооктилалюминия, дигидрид этилалюминия, дигидрид *n*-пропилалюминия и дигидрид изобутилалюминия. Предпочтительными среди них являются гидрид диизобутилалюминия, триэтилалюминий, триизобутилалюминий и гидрид диэтилалюминия, причем гидрид диизобутилалюминия является особенно предпочтительным. Указанные выше алюмоорганические соединения можно использовать отдельно или два или более из них можно использовать в сочетании.

Компонент (в) представляет собой соединение, содержащее йод, которое содержит по меньшей мере один атом йода в своей молекулярной структуре. При использовании такого соединения, содержащего йод, можно легко получить полимер сопряженных диенов, имеющий содержание *cis*-1,4-связей 94,0 масс. % или более. Соединение, содержащее йод, не ограничено особым образом, при условии, что оно содержит по

меньшей мере один атом йода в своей молекулярной структуре. Примеры включают йод, триметилсилил йодид, йодид диэтилалюминия, метилиодид, бутилиодид, гексилиодид, октилиодид, йодоформ, диiodометан, бензилидениодид, йодид бериллия, йодид магния, йодид кальция, йодид бария, йодид цинка, йодид кадмия, йодид ртути, йодид марганца, йодид рения, йодид меди, йодид серебра и йодид золота.

В частности, содержащее йод соединение предпочтительно представляет собой йодированное кремнийорганическое соединение, представленное формулой (6): $R^7_qSiH_{4-q}$,

где R^7 являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой C_1 - C_{20} углеводородную группу или атом водорода, а q является целым числом от 0 до 3;

йодированное углеводородное соединение, представленное формулой (7): $R^8_gI_{4-g}$, где R^8 являются одинаковыми или различными, и каждый представляет собой C_1 - C_{20}

углеводородную группу, а g является целым числом от 1 до 3, или оно представляет собой йод. Такие йодированные кремнийорганические соединения, йодированные углеводородные соединения и йод хорошо растворимы в органических растворителях и просты в обращении, и следовательно, пригодны для промышленного применения. То есть, в другом подходящем воплощении настоящего изобретения компонент (в) представляет собой по меньшей мере одно содержащее йод соединение, выбранное из группы, состоящей из йодированных кремнийорганических соединений, йодированных углеводородных соединений и йода.

Конкретные примеры йодированного кремнийорганического соединения, представленного указанной выше формулой (6), включают триметилсилил йодид, триэтилсилил йодид и диметилсилил дийодид. Предпочтительным среди них является триметилсилил йодид.

Конкретные примеры йодированного углеводородного соединения, представленного указанной выше формулой (7), включают метилиодид, бутил йодид, гексил йодид, октил йодид, йодоформ, диiodометан и бензилидениодид. Предпочтительными среди них являются метилиодид, йодоформ и диiodометан.

Особенно предпочтительно содержащее йод соединение представляет собой йод, триметилсилил йодид, триэтилсилил йодид, диметилсилил дийодид, метилиодид, йодоформ или диiodометан, наиболее предпочтительно триметилсилил йодид. Указанные выше содержащие йод соединения можно использовать отдельно или два или более из них можно использовать в сочетании.

Содержание компонентов (а)-(в) в смеси можно устанавливать подходящим образом. Например, количество компонента (а) в смеси предпочтительно составляет от 0,00001 до 1,0 ммоль, более предпочтительно от 0,0001 до 0,5 ммоль на каждые 100 г сопряженного диенового соединения. Если количество компонента (а) составляет менее 0,00001 ммоль, полимеризационная активность может снижаться. Если используют более 1,0 ммоль компонента (а), концентрация катализатора может возрасти, что потребует стадии обеззоливания.

Если компонент (б) является алюмоксаном, количество алюмоксана в смеси может быть определено как мольное отношение компонента (а) к алюминию (Al), содержащемуся в алюмоксане. Мольное отношение «компонент (а)» : «алюминий (Al), содержащийся в алюмоксане» предпочтительно составляет от 1:1 до 1:500, более предпочтительно от 1:3 до 1:250, еще более предпочтительно от 1:5 до 1:200. Если количество алюмоксана в смеси выходит за пределы диапазона, указанного выше, тогда каталитическая активность может снижаться или может потребоваться стадия

удаления остатков катализатора.

Если компонент (б) является алюминийорганическим соединением, количество алюминийорганического соединения в смеси может быть определено как молярное отношение компонента (а) к алюминийорганическому соединению. Молярное отношение «компонент (а)» : «алюминийорганическое соединение» предпочтительно составляет от 1:1 до 1:700, более предпочтительно от 1:3 до 1:500. Если количество алюминийорганического соединения в смеси выходит за пределы диапазона, указанного выше, тогда каталитическая активность может снижаться или может потребоваться стадия удаления остатков катализатора.

Количество компонента (в) в смеси может быть определено как молярное отношение атомов йода, содержащихся в компоненте (в), к компоненту (а). Молярное отношение [(атомы йода, содержащиеся в компоненте (в))]/(компонент (а)) предпочтительно составляет от 0,5 до 3,0, более предпочтительно от 1,0 до 2,5, еще более предпочтительно от 1,2 до 2,0. Если молярное отношение [(атомы йода, содержащиеся в компоненте (в))]/(компонент (а)) составляет менее 0,5, полимеризационная активность катализатора может снижаться. Если молярное отношение [(атомы йода, содержащиеся в компоненте (в))]/(компонент (а)) составляет более 3,0, компонент (в) может действовать как каталитический яд.

Возможно и предпочтительно вышеуказанный катализатор содержит, помимо компонентов (а)-(в), 1000 моль или менее, более предпочтительно от 3 до 1000 моль, еще более предпочтительно от 5 до 300 моль на моль компонента (а) по меньшей мере одного соединения, выбранного из группы, состоящей из сопряженных диеновых соединений и несопряженных диеновых соединений. Предпочтительно катализатор содержит по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из сопряженных диеновых соединений и несопряженных диеновых соединений, поскольку при этом дополнительно повышается каталитическая активность. Примеры сопряженных диеновых соединений, которые можно использовать в данном случае, включают 1,3-бутадиен и изопрен, как указано далее для мономеров полимеризации. Примеры несопряженных диеновых соединений включают дивинилбензол, диизопропенилбензол, триизопропенилбензол, 1,4-винилгексадиен и этилиденнорборнен.

Композицию катализатора, в основном содержащая смесь компонентов (а)-(в), можно приготовить, например, посредством осуществления взаимодействия компонентов (а)-(в), растворенных в растворителе, и возможно по меньшей мере одного соединения, выбранного из группы, состоящей из сопряженных диеновых соединений и несопряженных диеновых соединений. В процессе приготовления компоненты добавляют в любом порядке, при условии, что компоненты предпочтительно предварительно смешивают/осуществляют их взаимодействие и выдерживают, с точки зрения повышения активности полимеризации и сокращения индукционного периода при иницировании полимеризации. Температура выдержки предпочтительно составляет от 0°C до 100°C, более предпочтительно от 20°C до 80°C. Если температура выдержки составляет менее 0°C, выдержка обычно бывает недостаточно эффективна. Напротив, если температура выдержки составляет выше 100°C, каталитическая активность обычно снижается, и молекулярно-массовое распределение легко уширяется. Время выдержки не ограничено особым образом. Более того, компоненты можно приводить в контакт друг с другом на линии, перед добавлением их в реактор полимеризации. Время выдержки в данном случае является достаточным, если оно составляет 0,5 мин или более. Приготовленный катализатор является стабильным в течение нескольких суток.

Полимер сопряженных диенов, используемый при получении модифицированного

полимера сопряженных диенов в настоящем изобретении, предпочтительно имеет отношение среднемассовой молекулярной массы (M_w) к среднечисленной молекулярной массе (M_n), определяемое посредством геляпроникающей хроматографии, т.е.

молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n), составляющее 3,5 или менее, более предпочтительно 3,0 или менее, еще более предпочтительно 2,5 или менее. Если молекулярно-массовое распределение составляет более 3,5, свойства резины, включающие свойства при растяжении и свойства низкого тепловыделения обычно снижаются. Напротив, нижний предел молекулярно-массового распределения не ограничен особым образом. Молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) в данном случае означает величину, рассчитанную как отношение среднемассовой молекулярной массы к среднечисленной молекулярной массе [(среднемассовая молекулярная масса) / (среднечисленная молекулярная масса)]. В данном случае, среднемассовую молекулярную массу полимера сопряженных диенов определяют посредством геляпроникающей хроматографии (ГПХ) относительно полистирольных стандартов. Среднечисленную молекулярную массу полимера сопряженных диенов также определяют посредством ГПХ относительно полистирольных стандартов.

Содержание винила и содержание цис-1,4-связей в полимере сопряженных диенов можно легко отрегулировать посредством регулирования температуры полимеризации. Также, величину M_w/M_n можно легко отрегулировать посредством регулирования мольного отношения компонентов (а)-(в).

Вязкость по Муни при температуре 100°C ($ML_{1+4}/100^\circ C$) полимера сопряженных диенов предпочтительно составляет от 5 до 50, более предпочтительно от 10 до 40. Если вязкость по Муни составляет менее 5, механические свойства вулканизированной резины, сопротивление абразивному износу и т.п. могут снижаться. Напротив, если вязкость по Муни составляет более 50, обрабатываемость при вымешивании модифицированного полимера сопряженных диенов, полученного после реакции модификации, может ухудшаться. Вязкость по Муни можно легко отрегулировать посредством регулирования мольного отношения компонентов (а)-(в).

Вязкость по Муни ($ML_{1+4}/100^\circ C$) может быть определена с помощью метода измерения, описанного далее в примерах.

Кроме того, количество 1,2-винильных связей (содержание 1,2-винильных связей) в полимере сопряженных диенов предпочтительно составляет 0,5 масс. % или менее, более предпочтительно 0,4 масс. % или менее, еще более предпочтительно 0,3 масс. % или менее. Если это количество составляет более 0,5 масс. %, свойства резины, такие как свойства при растяжении, обычно снижаются. Также, содержание 1,2-винильных связей в полимере сопряженных диенов предпочтительно составляет 0,001 масс. % или более, более предпочтительно 0,01 масс. % или более. Содержание 1,2-винильных связей здесь рассчитывают, исходя из интенсивностей сигнала, измеренных посредством ЯМР.

Алкоксисилановое соединение (здесь и далее также называемое «модификатор»), используемое на стадии (А) модифицирования, содержит по меньшей мере две реакционно-способные группы, включая алкоксисилильную группу. Тип реакционно-способной группы, отличной от алкоксисилильных групп, не ограничен особым образом. Например, она предпочтительно представляет собой по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из (f) эпоксигруппы, (g) изоцианатогруппы, (h) карбонильной группы и (i) цианогруппы. То есть, в другом подходящем воплощении настоящего изобретения алкоксисилановое соединение содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из (f) эпоксигруппы, (g) изоцианатогруппы, (h) карбонильной группы и (i)

цианогруппы. Алкоксисилановое соединение можно использовать в форме продукта частичной конденсации или смеси алкоксисиланового соединения и продукта частичной конденсации.

В данном случае, термин «продукт частичной конденсации» относится к продукту, в котором часть (т.е., не все) SiOR групп (где OR представляет собой алкоксигруппу) в алкоксисилановом соединении соединены посредством SiOSi связей в результате конденсации. По меньшей мере 10% полимерных цепей полимера сопряженных диенов, используемых в реакции модификации предпочтительно имеют свойства живых цепей.

Более конкретно, подходящие примеры алкоксисиланового соединения, содержащего (f) эпоксигруппу, включают 2-глицидоксипропилтриметоксисилан, 2-глицидоксипропилтриэтоксисилан, (2-глицидоксипропил)метилдиметоксисилан, 3-глицидоксипропилтриметоксисилан, 3-глицидоксипропилтриэтоксисилан, (3-глицидоксипропил)метилдиметоксисилан, 2-(3,4-эпоксициклогексил)этилтриметоксисилан, 2-(3,4-эпоксициклогексил)пропилтриэтоксисилан и 2-(3,4-эпоксициклогексил)пропил(метил)диметоксисилан. Более предпочтительными среди них являются 3-глицидоксипропилтриметоксисилан и 2-(3,4-эпоксициклогексил)этилтриметоксисилан.

Кроме того, примеры алкоксисиланового соединения, содержащего (g) изоцианатогруппу, включают 3-изоцианатопропилтриметоксисилан, 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан, 3-изоцианатопропилметилдиэтоксисилан и 3-изоцианатопропилтриизопропоксисилан. Особенно предпочтительным среди них является 3-изоцианатопропилтриметоксисилан.

Кроме того, примеры алкоксисиланового соединения, содержащего (h) карбонильную группу, включают 3-метакрилоилоксипропилтриметоксисилан, 3-метакрилоилоксипропилтриэтоксисилан, 3-метакрилоилоксипропилметилдиэтоксисилан и 3-метакрилоилоксипропилтриизопропоксисилан. Особенно предпочтительным среди них является 3-метакрилоилоксипропилтриметоксисилан.

Кроме того, примеры алкоксисиланового соединения, содержащего (i) цианогруппу, включают 3-цианопропилтриэтоксисилан, 3-цианопропилтриметоксисилан, 3-цианопропилметилдиэтоксисилан и 3-цианопропилтриизопропоксисилан. Особенно предпочтительным среди них является 3-цианопропилтриметоксисилан.

Особенно предпочтительными среди данных соединений, указанных в качестве модификатора, являются 3-глицидоксипропилтриметоксисилан, 2-(3,4-эпоксициклогексил)этилтриметоксисилан, 3-изоцианатопропилтриметоксисилан, 3-метакрилоилоксипропилтриметоксисилан и 3-цианопропилтриметоксисилан, причем 3-глицидоксипропилтриметоксисилан является наиболее предпочтительным.

Такие модификаторы можно использовать отдельно или два или более из них можно использовать в сочетании. Также можно использовать продукты частичной конденсации вышеуказанных алкоксисилановых соединений.

В реакции модификации на стадии (A) модифицирования, количество алкоксисиланового соединения предпочтительно составляет от 0,01 до 200 моль, более предпочтительно от 0,1 до 150 моль на моль компонента (a). Если это количество составляет менее 0,01 моль, реакция модификации может протекать в недостаточной степени и, следовательно, диспергируемость наполнителя может быть недостаточно улучшена, что может привести к неудовлетворительным механическим свойствам вулканизированной резины, неудовлетворительному сопротивлению абразивному износу и неудовлетворительным свойствам низкого тепловыделения. Напротив, если

используют более 200 моль алкоксисиланового соединения, поскольку реакция модификации уже может протекать полностью, в этом случае излишне возрастает стоимость, в соответствии с используемым количеством. Модификатор можно добавлять любым способом и, например, можно добавлять одновременно, порциями или

5 непрерывно. В частности, модификатор предпочтительно добавляют одновременно.

Реакцию модификации предпочтительно осуществляют в растворе. В качестве такого раствора можно непосредственно использовать раствор, содержащий непрореагировавшие мономеры, используемые при полимеризации. Более того, режим реакции модификации не ограничен особым образом, и реакцию можно осуществлять

10 в реакторе периодического действия или непрерывно с использованием многоступенчатого реактора непрерывного действия, поточного смесителя или подобного устройства. Кроме того, реакцию модификации предпочтительно осуществляют после реакции полимеризации и перед обработкой для удаления растворителя, водной обработкой, термической обработкой и операциями,

15 требующимися для отделения полимера.

Температура реакции модификации может быть такой, как указано для температуры полимеризации при полимеризации полимера сопряженных диенов. Более конкретно, температура предпочтительно составляет от 20°C до 100°C, более предпочтительно от 30°C до 90°C. Если температура составляет менее 20°C, полимер обычно обладает

20 повышенной вязкостью, тогда как если температура составляет более 100°C, активный при полимеризации конец цепи может дезактивироваться.

Кроме того, продолжительность реакции модификации предпочтительно составляет от 5 мин до 5 ч, более предпочтительно от 15 мин до 1 ч. После введения остатка алкоксисиланового соединения в активный конец цепи полимера, можно при

25 необходимости добавлять на стадии (В) конденсации известный антиоксидант или прерывающий реакцию агент.

На стадии (А) модифицирования предпочтительно добавлять, помимо модификатора, добавку, которая участвует в реакции конденсации с остатком алкоксисиланового соединения (модификатора), введенным в активный конец цепи и, следовательно,

30 расходуется на стадии (В) конденсации. Более конкретно, предпочтительно добавлять агент, вводящий функциональную группу. Этот агент, вводящий функциональную группу, позволяет повысить сопротивление абразивному износу модифицированного полимера сопряженных диенов.

Агент, вводящий функциональную группу, не ограничен особым образом, при

35 условии, что он по существу не реагирует непосредственно с активным концом цепи, но остается в качестве непрореагировавшего продукта в реакционной системе. Например, агент, вводящий функциональную группу, предпочтительно представляет собой алкоксисилановое соединение, отличное от алкоксисиланового соединения, используемого в качестве модификатора, т.е. алкоксисилановое соединение, содержащее

40 по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из (j) аминогруппы, (к) иминогруппы и (I) меркаптогруппы. Алкоксисилановое соединение, используемое в качестве агента, вводящего функциональную группу, можно использовать в форме продукта частичной конденсации или смеси продукта частичной конденсации и алкоксисиланового соединения, используемого в качестве агента,

45 вводящего функциональную группу, который не является продуктом частичной конденсации.

Конкретные примеры агента, вводящего функциональную группу, который является алкоксисилановым соединением, содержащим (j) аминогруппу, включают 3-

диметиламинопропил(триэтокси)силан, 3-диметиламинопропил(триметокси)силан, 3-диэтиламинопропил(триэтокси)силан, 3-диэтиламинопропил(триметокси)силан, 2-диметиламиноэтил(триэтокси)силан, 2-диметиламиноэтил(триметокси)силан, 3-диметиламинопропил(диэтокси)метилсилан, 3-дибутиламинопропил(триэтокси)силан, 3-аминопропилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, 5 аминофенилтриметоксисилан, аминофенилтриэтоксисилан, 3-(N-метиламино)пропилтриметоксисилан, 3-N(-метиламино)пропилтриэтоксисилан, 3-(1-пирролидинил)пропил(триэтокси)силан и 3-(1-пирролидинил)пропил(триметокси)силан, а также N-(1,3-диметилбутилиден)-3-(триэтоксисилил)-1-(пропанамин), N-(1-метилэтилиден)-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин, N-этилиден-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин, N-(1-метилпропилиден)-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин, N-(4-N,N-диметиламинобензилиден)-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин и N-(циклогексиден)-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин, и триметоксисилильные соединения, метилдиэтоксисилильные соединения, этилдиэтоксисилильные соединения, 15 метилдиметоксисилильные соединения и этилдиметоксисилильные соединения, соответствующие вышеуказанным триэтоксисилильным соединениям. Особенно предпочтительными среди них являются 3-диэтиламинопропил(триэтокси)силан, 3-диметиламинопропил(триэтокси)силан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, N-(1-метилпропилиден)-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин и N-(1,3-диметилбутилиден)-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин.

Также, подходящие примеры алкоксисиланового соединения, содержащего (к) иминогруппу, включают 3-(1-гексаметиленимино)пропил(триэтокси)силан, 3-(1-гексаметиленимино)пропил(триметокси)силан, (1-гексаметиленимино)метил(триметокси)силан, (1-гексаметиленимино)метил (триэтокси)силан, 2-(1-гексаметиленимино)этил (триэтокси)силан, 2-(1-гексаметиленимино)этил(триметокси)силан, 3-(1-гептаметиленимино)пропил(триэтокси)силан, 3-(1-додекаметиленимино)пропил (триэтокси)силан, 3-(1-гексаметиленимино)пропил(диэтокси)метилсилан и 3-(1-гексаметиленимино)пропил(диэтокси)этилсилан, а также 1-[3-(триэтоксисилил)пропил]-4,5-дигидроимидазол, 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-4,5-дигидроимидазол, 3-[10-триэтоксисилил)децил]-4-оксазолин, N-(3-изопропоксисилилпропил)-4,5-дигидроимидазол и N-(3-метилдиэтоксисилилпропил)-4,5-дигидроимидазол. Более 25 предпочтительными среди них являются 3-(1-гексаметиленимино)пропил(триэтокси)силан, 3-(1-гексаметиленимино)пропил (триэтокси)силан, (1-гексаметиленимино)метил (триметокси)силан, 1-[3-(триэтоксисилил)пропил]-4,5-дигидроимидазол, 1-[3-(триметоксисилил)пропил]-4,5-дигидроимидазол и N-(3-триэтоксисилилпропил)-4,5-дигидроимидазол.

Также примеры алкоксисиланового соединения, содержащего (I) меркаптогруппу, включают 3-меркаптопропилтриэтоксисилан, 3-меркаптопропилтриметоксисилан, 2-меркаптоэтилтриэтоксисилан, 2-меркаптоэтилтриметоксисилан, 3-меркаптопропил (диэтокси)метилсилан, 3-меркаптопропил(моноэтокси)диметилсилан, 40 меркаптофенилтриметоксисилан и меркаптофенилтриэтоксисилан. Особенно предпочтительным среди них является 3-меркаптопропилтриэтоксисилан.

Особенно предпочтительными среди этих соединений, указанных в качестве агента, вводящего функциональную группу, являются 3-диэтиламинопропил(триэтокси)силан, 3-диметиламинопропил(триэтокси)силан, 3-аминопропилтриэтоксисилан, 3-(1-гексаметиленимино)пропил(триэтокси)силан, 1N-(1-метилпропилиден)-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин, N-(1,3-диметилбутилиден)-3-(триэтоксисилил)-1-пропанамин, 3-(1-гексаметиленимино)пропил(триэтокси)силан, (1-гексаметиленимино) 45

метил(триметокси)силан, 1-[3-триэтоксисилил) пропил]-4,5-дигидроимидазол, 1-[3-триметоксисилил)пропил]-4,5-дигидроимидазол, N-(3-триэтоксисилилпропил)-4,5-дигидроимидазол и 3-меркаптопропилтриэтоксисилан, при этом 3-аминопропилтриэтоксисилан является наиболее предпочтительным.

5 Такие агенты, вводящие функциональную группу, можно использовать отдельно или два или более из них можно использовать в сочетании.

В случае использования алкоксисиланового соединения в качестве агента, вводящего функциональную группу, его количество предпочтительно составляет от 0,01 до 200 моль, более предпочтительно от 0,1 до 150 моль на моль компонента (а). Если это
10 количество составляет менее 0,01 моль, реакция конденсации может протекать в недостаточной степени, и следовательно, нельзя достаточно улучшить диспергируемость наполнителя, что может привести к низким механическим свойствам вулканизированной резины, низкому сопротивлению абразивному износу и ухудшенным свойствам тепловыделения. С другой стороны, если используют более 200 моль алкоксисиланового
15 соединения, поскольку реакция конденсации может уже пройти полностью, стоимость в данном случае чрезмерно возрастает, в соответствии с используемым количеством.

Агент, вводящий функциональную группу, предпочтительно добавляют после внедрения остатка алкоксисиланового соединения в активный конец цепи полимера сопряженных диенов на стадии (А) модифицирования и перед началом реакции
20 конденсации на стадии (В) конденсации. Если добавляют агент, вводящий функциональную группу, после начала реакции конденсации, он может неоднородно диспергироваться, что приводит к снижению каталитических свойств. Более конкретно, агент, вводящий функциональную группу, предпочтительно добавляют через период времени от 5 мин до 5 ч после начала реакции модификации и более предпочтительно
25 через промежуток времени от 15 мин до 1 ч после начала реакции модификации.

В случае, если агент, вводящий функциональную группу, представляет собой любое алкоксисилановое соединение, содержащее вышеуказанные функциональные группы, поскольку полимер сопряженных диенов с активными концевыми группами подвергают реакции модификации в присутствии по существу стехиометрического количества
30 модификатора, добавляемого в реакционную систему, чтобы ввести алкоксисилильную группу по существу в каждый активный конец цепи, и дополнительно добавляют агент, вводящий функциональную группу, то вводят избыток остатков алкоксисиланового соединения, превышающий количество, эквивалентное количеству активных концов цепи полимера сопряженных диенов.

С точки зрения эффективности реакции, предпочтительно, чтобы реакция конденсации алкоксисилильных групп протекала между свободным алкоксисилановым соединением и алкоксисилильной группой на конце цепи полимера сопряженных диенов и, возможно, протекала между алкоксисилильными группами на концах цепи полимера сопряженных диенов. Реакция между свободными алкоксисилановыми соединениями не является
40 предпочтительной. Таким образом, если алкоксисилановое соединение добавляют дополнительно, в качестве агента, вводящего функциональную группу, способность к гидролизу его алкоксисилильной группы предпочтительно ниже, чем такая способность алкоксисилильной группы, введенной в конец цепи полимера сопряженных диенов.

Например, предпочтительным является сочетание соединения, содержащего
45 триметоксисилильную группу с высокой способностью к гидролизу в качестве алкоксисиланового соединения, используемого для реакции с активным концом цепи полимера сопряженных диенов, с соединением, содержащим алкоксисилильную группу (например, триэтоксисилильную группу), имеющую более низкую способность к

гидролизу, чем соединение, содержащее триметилсилильную группу, в качестве алкоксисиланового соединения, дополнительно добавляемого в качестве агента, вводящего функциональную группу. Напротив, эффективность реакции может снижаться, например, если алкоксисилановое соединение, используемое для реакции с активным концом цепи полимера сопряженных диенов, является соединением, содержащим триэтоксисилильную группу, и алкоксисилановое соединение, дополнительно добавляемое в качестве агента, вводящего функциональную группу, представляет собой соединение, содержащее триметоксисилильную группу.

Стадия (В) конденсации включает проведение реакции конденсации остатка алкоксисиланового соединения, введенного в активный конец цепи, в присутствии катализатора конденсации, содержащего по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из элементов группы 4, группы 12, группы 13, группы 14 и группы 15 Периодической таблицы.

Катализатор конденсации не ограничен особым образом, при условии, что он содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из элементов группы 4, группы 12, группы 13, группы 14 и группы 15 Периодической таблицы. Например, катализатор конденсации предпочтительно содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из титана (Ti) (группа 4), олова (Sn) (группа 14), циркония (Zr) (группа 4), висмута (Bi) (группа 15) и алюминия (Al) (группа 13).

Конкретные примеры катализатора конденсации, содержащего олово (Sn), включают бис(н-октаноат) олова, бис(2-этилгексаноат) олова, бис(лаурат) олова, бис(нафтенат) олова, бис(стеарат) олова, бис(олеат) олова, дибутилоловодиацетат, дибутилолово-н-октаноат, дибутилолово-ди-2-этилгексаноат, дибутилоловодилаурат, дибутилоловомалеат, дибутилолово-бис(бензилмалеат), дибутилолово-бис(2-этилгексилмалеат), ди-н-октилоловодиацетат, ди-н-октилолово-ди-н-октаноат, ди-н-октилолово-ди-2-этилгексаноат, ди-н-октилоловодилаурат, ди-н-октилоловомалеат, ди-н-октилолово-бис(бензилмалеат) и ди-н-октилолово-бис(2-этилгексилмалеат).

Примеры катализатора конденсации, содержащего цирконий (Zr), включают тетраэтоксидцирконий, тетра-н-пропоксицирконий, тетра-изо-пропоксицирконий, тетра-н-бутоксидцирконий, тетра-втор-бутоксидцирконий, тетра-трет-бутоксидцирконий, тетра(2-этилгексид)цирконий, трибутоксистеарат циркония, трибутоксиацетилацетонат циркония, дибутоксид-бис(ацетилацетонат) циркония, трибутоксиэтилацетоацетат циркония, бутоксиацетилацетонат-бис(этилацетоацетат) циркония, тетракис(ацетилацетонат) циркония, диацетилацетонат-бис(этилацетоацетат) циркония, бис(2-этилгексаноат) оксида циркония, бис(лаурат) оксида циркония, бис(нафтан) оксида циркония, бис(стеарат) оксида циркония, бис(олеат) оксида циркония, бис(линолеат) оксида циркония, тетракис(2-этилгексаноат) циркония, тетракис(лаурат) циркония, тетракис(нафтан) циркония, тетракис(стеарат) циркония, тетракис(олеат) циркония и тетракис(линолеат) циркония.

Примеры катализатора конденсации, содержащего висмут (Bi), включают трис(2-этилгексаноат) висмута, трис(лаурат) висмута, трис(нафтан) висмута, трис(стеарат) висмута, трис(олеат) висмута и трис(линолеат) висмута.

Примеры катализатора конденсации, содержащего алюминий (Al), включают триэтоксидалюминий, три-н-пропоксиалюминий, три-изо-пропоксиалюминий, три-н-бутоксидалюминий, три-втор-бутоксидалюминий, три-трет-бутоксидалюминий, три(2-этилгексид)алюминий, дибутоксистеарат алюминия, дибутоксиацетилацетонат алюминия, бутокси-бис(ацетилацетонат) алюминия, дибутоксиэтилацетоацетат алюминия, трис(ацетилацетонат) алюминия, трис(этилацетоацетат) алюминия, трис(2-

этилгексаноат) алюминия, трис(лаурат) алюминия, трис(нафтат) алюминия, трис(стеарат) алюминия, трис(олеат) алюминия и трис(линолеат) алюминия.

Примеры катализатора конденсации, содержащего титан (Ti), включают
 5 тетраметоксититан, тетраэтоксититан, тетра-н-пропоксититан, тетра-изо-пропоксититан, тетра-н-бутоксититан, олигомер тетра-н-бутоксититана, тетра-втор-бутоксититан, тетра-трет-буткосититан, тетра(2-этилгексилокси)титан, бис(октандиолеат)-бис(2-этилгексилокси)титан, тетра(октандиолеат) титана, лактат титана, дипропокси-бис(триэтаноламинат) титана, дибутокси-бис(триэтаноламинат) титана, трибутоксистеарат титана, трипропоксистеарат титана, трипропоксиацетилацетонат титана, дипропокси-
 10 бис(ацетилацетонат) титана, трипропоксиэтилацетоацетат титана, пропоксиацетилацетонат-бис(этилацетоацетат) титана, трибутоксиацетилацетонат титана, дибутокси-бис(ацетилацетонат) титана, трибутоксиэтилацетоацетат титана, буюксиацетилацетонат-бис(этилацетоацетат) титана, тетракис(ацетилацетонат) титана, диацетилацетонат-бис(этилацетоацетат) титана, бис(2-этилгексаноат) оксида титана,
 15 бис(лаурат) оксида титана, бис(нафтат) оксида титана, бис(стеарат) оксида титана, бис(олеат) оксида титана, бис(линолеат) оксида титана, тетракис(2-этилгексаноат) титана, тетракис(лаурат) титана, тетракис(нафтат) титана, тетракис(стеарат) титана, тетракис(олеат) титана и тетракис(линолеат) титана.

Более предпочтительными среди этих катализаторов конденсации, являются
 20 катализаторы конденсации, содержащие титан (Ti). Еще более предпочтительными среди этих катализаторов конденсации, содержащих титан (Ti), являются алкоксидные, карбоксилатные и ацетилацетонатные комплексные соли титана (Ti). Особенно предпочтительным является тетра-изо-пропоксититан (тетраизопропилтитанат). Использование катализатора, содержащего титан (Ti), может более эффективно
 25 способствовать реакции конденсации остатка алкоксисиланового соединения, используемого в качестве модификатора, и остатка алкоксисиланового соединения, используемого в качестве агента, вводящего функциональную группу, для обеспечения модифицированного полимера сопряженных диенов, обладающего превосходной обрабатываемостью, превосходными низкотемпературными свойствами и превосходным
 30 сопротивлением абразивному износу. Следовательно, в другом подходящем воплощении настоящего изобретения катализатор конденсации содержит титан (Ti).

Количество катализатора конденсации, в пересчете на число молей вышеуказанных соединений, используемых в качестве катализатора конденсации, предпочтительно
 35 составляет от 0,1 до 10 моль, особенно предпочтительно от 0,3 до 5 моль на моль общего количества алкоксисилильных групп в реакционной системе. Если это количество составляет менее 0,1 моль, реакция конденсации может протекать в недостаточной степени. Напротив, если используют более 10 моль катализатора конденсации, так как эффект катализатора конденсации уже может быть достигнут полностью, стоимость в данном случае чрезмерно возрастает, в соответствии с используемым количеством.

40 Хотя катализатор конденсации можно добавлять перед вышеуказанной реакцией модификации, его предпочтительно добавляют после реакции модификации и перед началом реакции конденсации. Если катализатор конденсации добавляют перед реакцией модификации, катализатор может непосредственно вступать в реакцию с активным концом цепи и, таким образом, препятствовать внедрению алкоксисилильной группы
 45 в активный конец цепи. Также, если катализатор конденсации добавляют после начала реакции конденсации, катализатор может неоднородно диспергироваться, что приводит к ухудшению каталитических свойств. Более конкретно, катализатор конденсации предпочтительно добавляют через период времени от 5 мин до 5 ч после начала реакции

модификации и более предпочтительно через период времени от 15 мин до 1 ч после начала реакции модификации.

Реакцию конденсации на стадии (В) конденсации предпочтительно осуществляют в водном растворе. Температура в ходе реакции конденсации предпочтительно составляет от 85°C до 180°C, более предпочтительно от 100°C до 170°C, особенно предпочтительно от 110°C до 150°C. Если температура в ходе реакции конденсации составляет менее 85°C, реакция конденсации может протекать в недостаточной степени и, следовательно, может быть не завершена. В этом случае полученный модифицированный полимер сопряженных диенов может изменять свои характеристики со временем, что вызывает проблемы качества. Напротив, если температура выше 180°C, может протекать реакция старения полимера, что приводит к ухудшению физических свойств.

Водный раствор, используемый в реакции конденсации, предпочтительно имеет рН от 9 до 14, более предпочтительно от 10 до 12. Использование водного раствора с рН в таком диапазоне может промотировать реакцию конденсации, что повышает стабильность характеристик модифицированного полимера сопряженных диенов во времени. Если рН составляет менее 9, реакция конденсации может протекать в недостаточной степени и, следовательно, может быть не завершена. В этом случае полученный модифицированный полимер сопряженных диенов может изменять свои характеристики со временем, что вызывает проблемы качества. Напротив, если рН водного раствора, используемого в реакции конденсации, составляет более 14, большое количество компонентов, образовавшихся из щелочи, может оставаться в отделенном модифицированном полимере сопряженных диенов, и следовательно, их трудно удалить.

Продолжительность реакции конденсации предпочтительно составляет от 5 мин до 10 ч, более предпочтительно примерно от 15 мин до 5 ч. Продолжительность реакции менее 5 мин может не позволить завершить реакцию конденсации. Напротив, если продолжительность реакции составляет более 10 мин, реакция конденсации может быть уже завершена. Кроме того, давление в реакционной системе в ходе реакции конденсации предпочтительно составляет от 0,01 до 20 МПа, более предпочтительно от 0,05 до 10 МПа.

Режим реакции конденсации не ограничен особым образом, и реакцию можно осуществлять в реакторе периодического действия или непрерывно с использованием непрерывного многоступенчатого реактора или подобного устройства. Более того, удаление растворителя можно выполнять одновременно с реакцией конденсации.

После проведения реакции конденсации, как описано выше, можно выполнять традиционные операции последующей обработки для обеспечения целевого модифицированного полимера сопряженных диенов.

Модифицированный полимер сопряженных диенов предпочтительно обладает вязкостью по Муни (ML_{1+4} , 125°C) от 10 до 150, более предпочтительно от 20 до 100. Если вязкость по Муни (ML_{1+4} , 125°C) составляет менее 10, свойства резины, включающие свойства при растяжении, могут снижаться. С другой стороны, полимер с вязкостью по Муни (ML_{1+4} , 125°C) более 150 может обладать плохой обрабатываемостью и, следовательно, его трудно вымешивать с добавляемыми агентами.

Вязкость по Муни (ML_{1+4} , 125°C) может быть определена методом измерения, описанным далее в примерах.

Кроме того, молекулярно-массовое распределение (M_n/M_w) модифицированного полимера сопряженных диенов предпочтительно составляет 3,5 или менее, более

предпочтительно 3,0 или менее, еще более предпочтительно 2,5 или менее. Если молекулярно-массовое распределение составляет более 3,5, свойства резины, такие как свойства при растяжении и свойства низкого тепловыделения обычно ухудшаются.

Среднемассовую молекулярную массу (M_w) модифицированного полимера сопряженных диенов здесь определяют посредством гелипроникающей хроматографии (ГПХ) относительно полистирольных стандартов. Среднечисленную молекулярную массу (M_n) модифицированного полимера сопряженных диенов здесь определяют посредством ГПХ относительно полистирольных стандартов.

Более того, текучесть в холодном состоянии (мг/мин) модифицированного полимера сопряженных диенов предпочтительно составляет 1,0 или менее, более предпочтительно 0,8 или менее. Полимер с текучестью в холодном состоянии более 1,0 может обладать низкой морфологической стабильностью при хранении. Здесь, значение текучести в холодном состоянии (мг/мин.) рассчитывают с использованием описанного далее метода измерения.

Кроме того, оценка стабильности характеристик модифицированного полимера сопряженных диенов во времени предпочтительно составляет от 0 до 5, более предпочтительно от 0 до 2. Характеристики полимера с оценкой выше 5 могут изменяться с течением времени хранения. Здесь, оценку стабильности во времени определяют методом, описанным далее.

Кроме того, температура стеклования модифицированного полимера сопряженных диенов предпочтительно составляет -40°C или менее, более предпочтительно -43°C или менее, еще более предпочтительно -46°C , особенно предпочтительно -50°C или менее. Если температура стеклования составляет более -40°C , низкотемпературные свойства, требующиеся для нешипованных зимних шин, могут быть не вполне

удовлетворительными. С другой стороны, нижний предел температуры стеклования не ограничен особым образом.

Температура стеклования модифицированного полимера сопряженных диенов может быть измерена методом измерения, описанным далее в примерах.

Каучуковый компонент в резиновых смесях по настоящему изобретению может содержать каучуки, отличные от натурального каучука и модифицированного полимера сопряженных диенов. Примеры других каучуков включают диеновые каучуки на основе изопрена, такие как полиизопреновый каучук (ИК), депротеинизированный натуральный каучук (ДПНК), натуральный каучук высокой чистоты (НКВЧ) и модифицированные натуральные каучуки; диеновые каучуки, такие как полибутадиеновый каучук (БК),

бутадиен-стирольный каучук (БСК), бутадиен-изопрен-стирольный каучук (БИСК),

хлоропреновый каучук (ХК) и акрилонитрил-бутадиеновый каучук (НБК), и недиеновые каучуки, такие как этилен-пропилен-диеновый каучук (ЭПДМ), бутиловый каучук (ИИК) и галогенированный бутиловый каучук (Г-ИИК).

Примеры модифицированных натуральных каучуков включают эпоксицированный натуральный каучук (ЭНК), гидрированный натуральный каучук (ГНК) и привитый натуральный каучук.

В настоящем изобретении количество диоксида кремния составляет 1 масс. ч. или более на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента. Таким образом, резиновые смеси в настоящем изобретении содержат заданное количество диоксида кремния.

Количество диоксида кремния на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента, предпочтительно, составляет 5 масс. ч. или более, более предпочтительно 10 масс. ч. или более, еще более предпочтительно 12 масс. ч. или более, еще более предпочтительно 15 масс. ч. или более, еще более предпочтительно 20 масс. ч. или более, еще более

предпочтительно 25 масс. ч. или более, особенно предпочтительно 30 масс. ч. или более, наиболее предпочтительно 50 масс. ч. или более. Количество диоксида кремния также предпочтительно составляет 100 масс. ч. или менее, более предпочтительно 80 масс. ч. или менее, еще более предпочтительно 75 масс. ч. или менее, еще более предпочтительно 70 масс. ч. или менее, особенно предпочтительно 60 масс. ч. или менее. Если количество диоксида кремния составляет менее 1 масс. ч. на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента, модифицированный полимер сопряженных диенов может показывать недостаточно хорошие характеристики в нешипованной зимней шине и, следовательно, это не позволит снизить рост твердости при низких температурах, и, следовательно, характеристики на обледенелой и заснеженной дороге могут быть недостаточно высокими. С другой стороны, если количество диоксида кремния составляет более 100 масс. ч., поскольку количество наполнителя излишне возрастает, наполнитель обычно плохо диспергируется, что приводит к низкому сопротивлению абразивному износу. Кроме того, может сильно ухудшаться обрабатываемость резины.

Диоксид кремния не ограничен особым образом и может представлять собой, например, сухой диоксид кремния (безводный диоксид кремния) или влажный диоксид кремния (водный диоксид кремния). Влажный диоксид кремния (водный диоксид кремния) является предпочтительным, поскольку он содержит много силанольных групп.

Удельная площадь поверхность, измеренная из адсорбции азота, (N_2SA) диоксида кремния предпочтительно составляет $80 \text{ м}^2/\text{г}$ или более, более предпочтительно $100 \text{ м}^2/\text{г}$ или более, еще более предпочтительно $110 \text{ м}^2/\text{г}$ или более. Диоксид кремния с N_2SA менее $80 \text{ м}^2/\text{г}$ может не обеспечивать достаточное усиление и удовлетворительные свойства при растяжении, что приводит к неудовлетворительному сопротивлению абразивному износу и неудовлетворительным характеристикам на обледенелой и заснеженной дороге. N_2SA диоксида кремния также предпочтительно составляет $200 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее, более предпочтительно $190 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее, еще более предпочтительно $185 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее, особенно предпочтительно $180 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее. Диоксид кремния с N_2SA более $200 \text{ м}^2/\text{г}$ может трудно поддаваться диспергированию, что может привести к низкому сопротивлению абразивному износу и низким свойствам при растяжении, а также сделать невозможным обеспечение низкотемпературных свойств, требующихся для нешипованных зимних шин, в достаточной степени.

N_2SA диоксида кремния определяют методом БЭТ в соответствии с ASTM D3037-93.

Средний размер первичных частиц диоксида кремния предпочтительно составляет 25 нм или менее, более предпочтительно 22 нм или менее, еще более предпочтительно 17 нм или менее. Хотя нижний предел среднего размера первичных частиц не ограничен особым образом, предпочтительно он составляет 3 нм или более, более предпочтительно 5 нм или более, еще более предпочтительно 7 нм или более. Когда диоксид кремния имеет средний размер первичных частиц в указанном выше диапазоне, диспергируемость диоксида кремния может быть улучшена в большей степени, так что усиление, свойства при растяжении и сопротивление абразивному износу могут также улучшаться.

Средний размер первичных частиц диоксида кремния может быть определен посредством наблюдения диоксида кремния с помощью просвечивающего или сканирующего электронного микроскопа, измерения размеров 400 или более первичных частиц диоксида кремния, присутствующих в поле обзора, и определения их среднего

размера.

Резиновые смеси по настоящему изобретению предпочтительно дополнительно содержат сажу. Использование сажи позволяет обеспечить усиливающее действие, и следовательно, эффект настоящего изобретения может быть достигнут в лучшей степени.

5 Таким образом, в другом подходящем воплощении настоящего изобретения резиновая смесь дополнительно содержит сажу, т.е. резиновая смесь содержит как сажу, так и диоксид кремния.

Количество сажи на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента предпочтительно составляет 3 масс. ч. или более, более предпочтительно 5 масс. ч. или более, еще более
10 предпочтительно 7 масс. ч. или более. Менее 3 масс. ч. сажи может не обеспечить достаточное усиление и достаточные свойства при растяжении, что приводит к неудовлетворительному сопротивлению абразивному износу и неудовлетворительным характеристикам на обледенелой и заснеженной дороге. Количество сажи предпочтительно составляет 70 масс. ч. или менее, более предпочтительно 65 масс. ч.
15 или менее, еще более предпочтительно 40 масс. ч. или менее, особенно предпочтительно 20 масс. ч. или менее. Использование сажи в количестве более 70 масс. ч. может привести к неудовлетворительным характеристикам на обледенелой и заснеженной дороге.

В частности, в случае применения резиновой смеси в настоящем изобретении в подпротекторном слое, хотя резиновая смесь может не содержать сажу, количество
20 сажи, когда ее используют, предпочтительно составляет 3 масс. ч. или более, более предпочтительно 5 масс. ч. или более, но предпочтительно 70 масс. ч. или менее, более предпочтительно 65 масс. ч. или менее, на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента.

Сажа не ограничена особым образом и может представлять собой сажу, обычно используемую в резиновых смесях для протекторов, такую как GPF, FEF, HAF, ISAF и
25 SAF. Предпочтительными среди них являются ISAF, SAF и HAF. В случае использования резиновой смеси по настоящему изобретению в однослойном протекторе или беговой дорожке протектора многослойного протектора, ISAF и SAF являются более предпочтительными. С другой стороны, HAF является более предпочтительной в случае использования резиновой смеси по настоящему изобретению в подпротекторном слое.

30 Удельная площадь поверхность сажи, измеренная из адсорбции азота, (N_2SA) предпочтительно составляет $50 \text{ м}^2/\text{г}$ или более, более предпочтительно $90 \text{ м}^2/\text{г}$ или более, еще более предпочтительно $100 \text{ м}^2/\text{г}$ или более, особенно предпочтительно $110 \text{ м}^2/\text{г}$ или более. Сажа с N_2SA менее $50 \text{ м}^2/\text{г}$ может не обеспечить достаточное усиление
35 и достаточные свойства при растяжении, что приводит к неудовлетворительному сопротивлению абразивному износу и неудовлетворительным характеристикам на обледенелой и заснеженной дороге. N_2SA предпочтительно составляет $250 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее, более предпочтительно $230 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее, еще более предпочтительно $180 \text{ м}^2/\text{г}$
40 или менее, особенно предпочтительно $130 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее. Сажу с N_2SA более $250 \text{ м}^2/\text{г}$ обычно трудно диспергировать, что приводит к низкому сопротивлению абразивному износу и низким свойствам при растяжении.

В случае использования резиновой смеси по настоящему изобретению в
45 подпротекторном слое, N_2SA используемой сажи предпочтительно составляет $50 \text{ м}^2/\text{г}$ или более, более предпочтительно $70 \text{ м}^2/\text{г}$ или более, но предпочтительно $250 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее, более предпочтительно $130 \text{ м}^2/\text{г}$ или менее.

N₂SA сажи измеряют в соответствии с JIS K 6217-2:2001.

Маслопоглощение сажи по дибутилфталату (ДБФ) предпочтительно составляет 50 мл/100 г или более, более предпочтительно 100 мл/100 г или более. Сажа с ДБФ менее 50 мл/100 г может не обеспечить достаточное усиление и достаточные свойства при
5 растяжении, что приводит к неудовлетворительному сопротивлению абразивному износу и неудовлетворительным характеристикам на обледенелой и заснеженной дороге. ДБФ сажи также предпочтительно составляет 200 мл/100 г или менее, более предпочтительно 135 мл/100 г или менее. Использование сажи с ДБФ более 200 мл/100 г может привести к ухудшению обрабатываемости, снижению сопротивления
10 абразивному износу и снижению свойств при растяжении.

ДБФ сажи измеряют в соответствии с JIS K 6217-4:2001.

Резиновые смеси по настоящему изобретению предпочтительно дополнительно содержат силановый связующий агент. Силановый связующий агент может представлять собой любой силановый связующий агент, традиционно используемый с диоксидом
15 кремния в резиновой промышленности. Примеры включают сульфидные силановые связующие агенты, такие как бис(3-триэтоксисилилпропил)дисульфид, меркаптановые силановые связующие агенты, такие как 3-меркаптопропилтриметоксисилан, виниловые силановые связующие агенты, такие как винилтриэтоксисилан, аминовые силановые связующие агенты, такие как 3-аминопропилтриэтоксисилан, глицидоксильные
20 силановые связующие агенты, такие как γ-глицидоксипропилтриэтоксисилан, силановые связующие агенты, содержащие нитрогруппу, такие как 3-нитропропилтриметоксисилан и силановые связующие агенты, содержащие хлор, такие как 3-хлорпропилтриметоксисилан. Предпочтительными среди них являются сульфидные
25 силановые связующие агенты, причем наиболее предпочтительным является бис(3-триэтоксисилилпропил)дисульфид.

Количество силанового связующего агента на каждые 100 масс. ч. диоксида кремния предпочтительно составляет 1 масс. ч. или более, более предпочтительно 3 масс. ч. или более. Количество менее 1 масс. ч. может не обеспечить достаточное усиление и
30 достаточные свойства при растяжении, что приводит к неудовлетворительному сопротивлению абразивному износу и неудовлетворительным характеристикам на обледенелой и заснеженной дороге. Количество силанового связующего агента также предпочтительно составляет 15 масс. ч. или менее, более предпочтительно 12 масс. ч. или менее. Использование более 15 масс. ч. силанового связующего агента обычно не дает эффекта, пропорционального увеличению стоимости.

Резиновые смеси по настоящему изобретению предпочтительно дополнительно содержат масло. Использование масла снижает твердость резины, что приводит к
35 улучшенным характеристикам на обледенелой и заснеженной дороге. Таким образом, в другом подходящем воплощении настоящего изобретения резиновая смесь дополнительно содержит масло. Кроме того, в конфетном предпочтительном
40 воплощении резиновая смесь содержит масло в количестве, указанном далее.

Масло может представлять собой, например, технологическое масло, растительное масло или жир, или их смесь. Примеры технологического масла включают парафиновое технологическое масло, нефтяное технологическое масло и ароматическое
45 технологическое масло (ароматическое масло). Примеры растительного масла или жира включают касторовое масло, хлопковое масло, льняное масло, рапсовое масло, соевое масло, пальмовое масло, кокосовое масло, арахисовое масло, канифоль, сосновое масло, сосновую смолу, талловое масло, кукурузное масло, рисовое масло, сафлоровое масло, кунжутное масло, оливковое масло, подсолнечное масло, пальмоядровое масло,

масло камелии, масло жожоба, масло ореха макадамия и тунговое масло. Особенно предпочтительным среди них является ароматическое масло.

Количество масла на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента предпочтительно составляет 5 масс. ч. или более, более предпочтительно 10 масс. ч. или более, еще более предпочтительно 12 масс. ч. или более, еще более предпочтительно 15 масс. ч. или более, особенно предпочтительно 20 масс. ч. или более, наиболее предпочтительно 30 масс. ч. или более. Количество менее 5 масс. ч. может не позволить обеспечить достаточные характеристики на обледенелых и заснеженных дорогах и может не позволить обеспечить гибкость, требующуюся для зимних нешипованных шин. Также количество масла предпочтительно составляет 80 масс. ч. или менее, более предпочтительно 60 масс. ч. или менее, еще более предпочтительно 50 масс. ч. или менее, еще более предпочтительно 45 масс. ч. или менее, особенно предпочтительно 40 масс. ч. или менее. Использование более 80 масс. ч. масла может ухудшить сопротивление абразивному износу и свойства при растяжении. Кроме того, может сильно ухудшиться обрабатываемость резины.

В частности, когда резиновая смесь имеет высокое содержание диоксида кремния и высокое содержание масла, например, содержит от 20 до 80 масс. ч. диоксида кремния и от 10 до 50 масс. ч. масла на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента, можно достичь сбалансированного улучшения как характеристик на обледенелых и заснеженных дорогах, так и сопротивления абразивному износу и, в то же время, можно обеспечить особенно хорошую обрабатываемость резины.

В случае использования резиновой смеси по настоящему изобретению в подпротекторном слое, количество масла на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента предпочтительно составляет 5 масс. ч. или более, более предпочтительно 10 масс. ч. или более, еще более предпочтительно 12 масс. ч. или более, еще более предпочтительно 15 масс. ч. или более, но предпочтительно 80 масс. ч. или менее, более предпочтительно 60 масс. ч. или менее, еще более предпочтительно 50 масс. ч. или менее, особенно предпочтительно 40 масс. ч. или менее.

Резиновая смесь по настоящему изобретению может соответственно содержать, помимо указанных выше компонентов, добавки, обычно используемые в шинной промышленности, такие как воск, стеариновая кислота, оксид цинка, антиоксиданты, вулканизирующие агенты, такие как сера, ускорители вулканизации и другие материалы.

Примеры ускорителей вулканизации включают ускорители вулканизации на основе сульфенамида, ускорители вулканизации на основе тиазола, ускорители вулканизации на основе тиурама, ускорители вулканизации на основе тиомочевины, ускорители вулканизации на основе гуанидина, ускорители вулканизации на основе дитиокарбамата, ускорители вулканизации на основе альдегидамина или альдегидаммиака, ускорители вулканизации на основе имидазолина и ускорители вулканизации на основе ксантата. Такие ускорители вулканизации можно использовать отдельно или два или более из них можно использовать в сочетании. Среди них ускорители вулканизации на основе сульфенамида являются предпочтительными, и сочетания ускорителей вулканизации на основе сульфенамида с ускорителями вулканизации на основе гуанидина, такими как дифенилгуанидин, являются более предпочтительными, поскольку при этом эффект настоящего изобретения может быть достигнут более надлежащим образом.

Примеры ускорителей вулканизации на основе сульфенамида включают N-трет-бутил-2-бензотиазолилсульфенамид (ТББС), N-циклогесил-2-бензотиазолилсульфенамид (ЦБС) и N,N-дициклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид (ДЦБС). ЦБС является предпочтительным среди них, и сочетания ЦБС с ускорителями вулканизации на основе

гуанидина, такими как дифенилгуанидин, являются более предпочтительными, поскольку эффект при этом настоящего изобретения может быть достигнут более надлежащим образом.

5 Резиновые смеси по настоящему изобретению могут быть получены традиционными способами, более конкретно, включающими смешивание и вымешивание компонентов, за исключением вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации, в месильной машине для резины, такой как смеситель Бенбери, пластикатор и открытые валки, и последующее смешивание и вымешивание полученной вымешанной смеси с вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации, а затем проведение
10 вулканизации. Резиновые смеси предназначены для использования в протекторах для зимних нешипованных шин.

В частности, резиновые смеси предпочтительно получают посредством смешивания и вымешивания компонентов, за исключением вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации в месильной машине для резины, выдерживая их при температуре от
15 150°C до 180°C в течение от 10 до 120 с, и последующего смешивания и вымешивания полученной вымешанной смеси с вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации, а затем проведения вулканизации. Когда резиновую смесь в настоящем изобретении получают с помощью вышеописанного способа, диоксид кремния и силановый связующий агент могут взаимодействовать более полно, так что может
20 быть достигнуто более сбалансированное улучшение как характеристик на обледенелой и заснеженной дороге, так и сопротивления абразивному износу.

Температура выдержки предпочтительно составляет 150°C или более, более предпочтительно 155°C или более, еще более предпочтительно 160°C или более. Если температура выдержки составляет менее 150°C, диоксид кремния и силановый связующий
25 агент могут провзаимодействовать не полностью, что не предусмотрено для улучшения характеристик на обледенелой и заснеженной дороге и сопротивления абразивному износу, а также протекания технологического процесса.

Температура выдержки также предпочтительно составляет 180°C или менее, более предпочтительно 175° или менее. Если эта температура составляет более 180°C,
30 гелеобразование в резине может излишне ускориться, тем самым ухудшая обрабатываемость.

Более того, продолжительность выдержки в месильной машине предпочтительно составляет 10 с или более, более предпочтительно 15 с или более. Если продолжительность выдержки составляет менее 10 с, достаточный эффект может не
35 быть получен с помощью смешивания и вымешивания компонентов, за исключением вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации, и поддержании их при температуре от 150°C до 180°C.

Продолжительность выдержки также предпочтительно составляет 120 с или менее, более предпочтительно 100 с или менее. При продолжительности выдержки более 120
40 с нельзя ожидать дополнительного улучшения эффекта, но это скорее может быть недостатком в показателях оптимального соотношения между улучшением свойств и производительностью.

То есть, в другом подходящем воплощении настоящего изобретения, резиновая смесь дополнительно содержит вулканизирующий агент и ускоритель вулканизации, и ее
45 получают посредством смешивания и вымешивания компонентов, за исключением вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации, поддерживая их при температуре от 150°C до 180°C в течение от 10 до 120 с, и дополнительного смешивания и вымешивания полученной вымешанной смеси с вулканизирующим агентом и

ускорителем вулканизации, а затем проведения вулканизации.

Резиновая смесь (вулканизируемая резиновая смесь) по настоящему изобретению предпочтительно имеет твердость резины 40 или более, более предпочтительно 45 или более, особенно предпочтительно 48 или более. Использование резиновой смеси с твердостью резины менее 40 в нешипованной зимней шине может не позволить обеспечить достаточную жесткость блоков и, следовательно, может привести к значительному ухудшению характеристик на сухой дороге. Также предпочтительно твердость резины составляет 70 или менее, более предпочтительно 68 или менее, еще более предпочтительно 65 или менее, особенно предпочтительно 60 или менее, наиболее предпочтительно 56 или менее. Использование резиновой смеси с твердостью более 70 в нешипованной зимней шине может привести к неудовлетворительным низкотемпературным свойствам и, следовательно, может не обеспечить удовлетворительные характеристики на обледенелой и заснеженной дороге.

В частности, в случае использования резиновой смеси по настоящему изобретению в подпротекторном слое, резиновая смесь предпочтительно имеет твердость резины 50 или более, более предпочтительно 55 или более, наиболее предпочтительно 60 или более, но предпочтительно 70 или менее, более предпочтительно 68 или менее, наиболее предпочтительно 65 или менее.

Твердость резины измеряют при температуре 0°C с помощью дюрометра типа А в соответствии со стандартом JIS K 6253, как описано далее в примерах.

Таким образом, в другом подходящем воплощении настоящего изобретения резиновая смесь имеет твердость от 40 до 70, при измерении при температуре 0°C с помощью дюрометра типа А в соответствии со стандартом JIS K 6253.

Нешипованная зимняя шина по настоящему изобретению может быть получена с использованием вышеуказанной резиновой смеси посредством традиционных способов. Более конкретно, невулканизируемую резиновую смесь, содержащую вышеуказанные компоненты, экструдировать в форме протектора или подпротекторного слоя, и собирают и формируют с другими компонентами шинами на станке для сборки шин посредством традиционного способа получения невулканизированной шины. Невулканизируемую шину нагревают и подвергают воздействию давления в вулканизаторе для формирования шины. Таким образом может быть получена нешипованная зимняя шина, включающая протектор или подпротекторный слой, содержащий вышеуказанные компоненты.

В частности, в случае получения нешипованной зимней шины, включающей подпротекторный слой, содержащий вышеуказанные компоненты, поскольку протектор имеет многослойную структуру, такая шина может быть получена, например, посредством формования невулканизированной резиновой смеси, содержащей эти компоненты, в виде листа и соединения листов друг с другом с получением заданной формы, или посредством подачи невулканизированной резиновой смеси в экструдер с двумя или более шнеками, чтобы сформировать лист, включающий два или более слоя, на выходе головки экструдера.

Нешипованные зимние шины по настоящему изобретению можно соответствующим образом использовать для легковых автомобилей, легковых автомобилей большого размера, полноприводных внедорожников большого размера, легких грузовиков, грузовиков, автобусов и т.п.

Примеры

Далее настоящее изобретение описано более подробно со ссылками на примеры, которые, однако, не предназначены для ограничения объема защиты настоящего изобретения.

Пример 1 синтеза (синтез полимера сопряженных диенов)

Предварительно приготавливали композицию катализатора (молярное отношение атом йода/содержащее лантаноид соединение = 2,0) посредством осуществления реакции и выдержки при температуре 30°C в течение 60 мин 0,90 ммоль 1,3-бутадиена с раствором 0,18 ммоль версатата неодимия в циклогексане, раствором 3,6 ммоль метилалюмоксана в толуоле, раствором 6,7 ммоль гидрида диизобутилалюминия в толуоле и раствором 0,36 ммоль триметилсилил йодида в толуоле. Далее в автоклав объемом 5 л, продутый азотом, загружали 2,4 кг циклогексана и 300 г 1,3-бутадиена. Затем композицию катализатора добавляли в автоклав и осуществляли реакцию полимеризации при температуре 30°C в течение 2 ч, посредством чего получали раствор полимера. Степень превращения реакции загруженного 1,3-бутадиена составляла почти 100%.

В данном случае, чтобы измерить физические свойства полимера сопряженных диенов (здесь и далее также называемого «полимер»), т.е. полимера до модификации, взвешивали 200 г раствора полимера и добавляли раствор 1,5 г 2,4-ди-трет-бутил-п-крезола в метаноле в данный раствор полимера для прекращения реакции полимеризации. Затем растворитель удаляли из раствора посредством отпарки паром, с последующей сушкой с использованием ролика при температуре 110°C. Таким образом полученный высушенный продукт использовали в качестве полимера.

Физические свойства полимера измеряли с помощью методов, описанных далее. Было установлено, что полимер обладал вязкостью по Муни (ML_{1+4} , 100°C), равной 12, молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) составило 1,6, содержание цис-1,4-связей составило 99,2 масс. % и содержание 1,2-винильных связей составило 0,21 масс. %.

Вязкость по Муни (ML_{1+4} , 100°C)

Вязкость по Муни измеряли с использованием L ротора при следующих условиях: предварительный нагрев в течение 1 мин, работа ротора в течение 4 мин, и температура 100°C, в соответствии со стандартом JIS K 6300.

Молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n)

Молекулярно-массовое распределение измеряли с использованием гелипроникающего хроматографа (торговая марка: HLC-8120GPC, TOSOH CORP.) и дифференциального рефрактометра в качестве детектора, при указанных ниже условиях, и калибровку осуществляли с использованием полистирольных стандартов.

Колонка: торговая марка «GMHXL» × 2 (TOSOH CORP.)

Температура колонки: 40°C

Подвижная фаза: тетрагидрофуран

Расход: 1,0 мл/мин

Концентрация пробы: 10 мг/20 мл

Содержание цис-1,4-связей, содержание 1,2-винильных связей

Количество цис-1,4-связей и количество 1,2-винильных связей измеряли с помощью

^1H -ЯМР анализа и ^{13}C -ЯМР анализа. Для ЯМР анализа использовали «EX-270»

(торговая марка), выпускаемый JEOL Ltd. Более конкретно, в ^1H -ЯМР анализе, отношение между 1,2-связями и 1,4-связями в полимере рассчитывали, исходя из интенсивностей сигналов при 5,30-5,50 ppm (частей на миллион) для 1,4-связи и 4,80-

5,01 ppm для 1,2-связи. Также, в ^{13}C -ЯМР анализе отношение между цис-1,4-связями и транс-1,4-связями в полимере рассчитывали, исходя из интенсивностей сигналов при 27,5 ppm для цис-1,4-связи и 32,8 ppm для транс-1,4-связи. Эти расчетные значения использовали для определения содержания цис-1,4-связей (масс. %) и содержание 1,2-

винильных связей (масс. %) в процентном отношении.

Пример 1 получения (синтез модифицированного полимера сопряженных диенов)

Для получения модифицированного полимера сопряженных диенов (здесь и далее также называемого «модифицированный полимер») раствор полимера сопряженных диенов, полученный в примере 1 синтеза, подвергали следующей обработке. В раствор полимера, выдержанный при температуре 30°C, добавляли раствор 1,71 ммоль 3-глицидоксипропилтриметоксисилана в толуоле, после чего осуществляли реакцию в течение 30 мин для получения реакционного раствора. Затем в реакционный раствор добавляли раствор 1,71 ммоль 3-аминопропилтриэтоксисилана в толуоле, после чего осуществляли перемешивание в течение 30 мин. Затем в реакционный раствор добавляли раствор 1,28 ммоль тетраизопропилтитаната в толуоле, после чего осуществляли перемешивание в течение 30 мин. Для прерывания реакции полимеризации, добавляли раствор 1,5 г 2,4-ди-трет-бутил-п-крезола в метаноле и полученный раствор отбирали в качестве раствора модифицированного полимера. Выход составлял 2,5 кг. Затем раствор модифицированного полимера объединяли с водным раствором объемом 20 л, который доводили до pH 10 с помощью гидроксида натрия. Из смеси удаляли растворитель и проводили реакцию конденсации при температуре 110°C в течение 2 ч. Затем полученный продукт высушивали с использованием ролика при температуре 110°C. Таким образом полученный высушенный продукт использовали в качестве модифицированного полимера.

Физические свойства модифицированного полимера измеряли методами, описаны далее, за исключением того, что молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) измеряли при тех же условиях, как для указанного выше полимера. Было установлено, что полимер обладал вязкостью по Муни (ML_{1+4} , 125°C), равной 46, молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n) составило 2,4, текучесть в холодном состоянии составила 0,3 мг/мин, оценка стабильности во времени была равна 2, и температура стеклования составила - 106°C.

Вязкость по Муни (ML_{1+4} , 125°C)

Вязкость по Муни измеряли с использованием L ротора при следующих условиях: предварительный нагрев в течение 1 мин, работа ротора в течение 4 мин и температура 125°C в соответствии со стандартом JIS K 6300.

Текучесть в холодном состоянии Текучесть в холодном состоянии определяли посредством экструдирования полимера через отверстие 0,64 см (1/4 дюйма) при давлении 0,024 МПа (3,5 фунтов на кв. дюйм) и температуре 50°C. Спустя 10 мин для достижения установившегося режима измеряли скорость экструзии, и ее выражали в миллиграммах в минуту (мг/мин.).

Стабильность во времени

Оценку стабильности во времени определяли в соответствии с формулой, представленной ниже, с использованием значения вязкости по Муни (ML_{1+4} , 125°C), измеренного после хранения в термостатической ванне при постоянной температуре 90°C в течение 2 суток. Более низкая оценка показывает лучшую стабильность во времени.

Формула: [вязкость по Муни (ML_{1+4} , 125°C) после хранения в термостатической ванне при постоянной температуре 90°C в течение 2 суток] - [вязкость по Муни (ML_{1+4} , 125°C), измеренная непосредственно после синтеза]

Температура стеклования

Температуру стеклования измеряли с использованием дифференциального

сканирующего калориметра (Q200), выпускаемого TA Instruments Japan Inc., при скорости увеличения температуры 10°C/мин в соответствии со стандартом JIS K 7121, и ее рассматривали как температуру стеклования.

Химические вещества, используемые в примерах и сравнительных примерах, перечислены ниже.

Натуральный каучук: RSS#3

Полибутадиеновый каучук: BR1220, выпускаемый Zeon Corporation (содержание цис-звеньев: 96 масс. %).

Модифицированный полимер сопряженных диенов: модифицированный полимер сопряженных диенов, синтезированный в примере 1 получения

Сажа I: Diablack I (ASTM №N220, N₂SA: 114 м²/г, маслопоглощение по ДБФ: 114 мл/100 г), выпускаемая Mitsubishi Chemical Corporation

Сажа SH: Diablack SH (ASTM №N347, N₂SA: 78 м²/г, маслопоглощение по ДБФ: 128 мл/100 г), выпускаемая Mitsubishi Chemical Corporation

Диоксид кремния: ULTRASIL VN3 (N₂SA: 175 м²/г, средний размер первичных частиц: 15 нм), выпускаемый Evonik Degussa

Силановый связующий агент: Si75 (бис(3-триэтоксисилилпропил)дисульфид), выпускаемый Evonik Degussa

Масло: технологическое X-140 (ароматическое масло), выпускаемое Japan Energy Corporation

Стеариновая кислота: стеариновая кислота «Tsubaki», выпускаемая NOF Corporation

Оксид цинка: оксид цинка №1, выпускаемый Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.

Антиоксидант: Antigene 6C (N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин), выпускаемый Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Воск: Sunnoc N, выпускаемый Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Сера: порошок серы, выпускаемый Karuizawa Iou K.K.

Ускоритель вулканизации 1: NOCCELER CZ (N-циклогексил-2-бензотиазолилсульфенамид), выпускаемый Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Ускоритель вулканизации 2: NOCCELER D (N,N'-дифенилгуанидин), выпускаемый Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Примеры 1-3 и сравнительные примеры 1-5

В соответствии с составами, представленными в таблице 1, материалы, за исключением серы и ускорителей вулканизации (химические вещества в количестве, указанном в таблице 1, стадия 1), вымешивали при температуре приблизительно 150°C в течение 5 мин с использованием смесителя Бенбери объемом 1,7 л, выпускаемого Kobe Steel, Ltd. с получением вымешанной смеси. При вымешивании добавляли масло двумя порциями, в зависимости от состава. Затем вымешанную смесь объединяли с серой и ускорителями вулканизации в количестве, указанном в таблице 1, стадия 2. Полученную смесь вымешивали при температуре приблизительно 80°C в течение 3 мин с использованием открытых валков для приготовления невулканизированной резиновой смеси.

Невулканизированную резиновую смесь формовали в форме протектора и собирали с другими элементами шины на станке для сборки шины, с получением невулканизированной шины. Затем невулканизированную шину вулканизировали в течение 15 мин при температуре 170°C, посредством чего получали нешипованную зимнюю шину для испытаний (шину для легковых автомобилей размером 195/65R15 и с рисунком DSX-2).

На таким образом полученных испытательных нешипованных зимних шинах

проводили оценку указанных ниже параметров. Результаты представлены в таблице 1.

Твердость

В соответствии со стандартом JIS K 6253 «Резина, вулканизированная или термопластичная, - определение твердости», твердость образца резиновой смеси, вырезанного из протектора испытательной нешипованной зимней шины, измеряли при температуре 0°C с использованием дюрометра типа А. Значения выражали в виде показателя (показатель твердости) относительно сравнительного примера 1 (=100). Более низкий показатель указывает на более низкую твердость. Считается, что шины с показателем 100 или менее проявляют пониженный рост твердости при низких температурах.

Температура (Tg) максимального $\tan \delta$

Каждую невулканизированную резиновую смесь, полученную в примерах и сравнительных примерах, вулканизировали под давлением при температуре 165°C в течение 25 мин с получением вулканизированной резиновой смеси (вулканизированного резинового листа). Кривую температурной зависимости $\tan \delta$ определяли для каждой вулканизированной резиновой смеси (вулканизированного резинового листа) с использованием спектрометра для измерения вязкоупругих свойств, выпускаемого Iwamoto Seisakusho Co., Ltd. при частоте 10 Гц, начальной деформации 10%, амплитуде $\pm 0,25\%$ и скорости подъема температуры 2°C/мин. На кривой температурной зависимости ту температуру, при которой $\tan \delta$ является максимальным, определяли как температуру (Tg) максимального $\tan \delta$. По мере снижения температуры (Tg) максимального $\tan \delta$, рост твердости становится небольшим, и характеристики сцепления на обледенелой и заснеженной дороге улучшаются.

Характеристики на обледенелой и заснеженной дороге

Каждый комплект испытательных нешипованных зимних шин устанавливали на японский автомобиль с приводом на задние колеса, передним расположением двигателя, объемом двигателя 2000 см³, и на автомобиле осуществляли движение по обледенелой и заснеженной дороге в условиях, указанных ниже, для оценки характеристик на обледенелой и заснеженной дороге. Более конкретно, характеристики на обледенелой и заснеженной дороге оценивали посредством вождения автомобиля на обледенелой и заснеженной дороге, торможения при скорости 30 км/ч, вызывая блокировку колес, и измерения тормозного пути автомобиля до его полной остановки (тормозной путь на обледенелой дороге, тормозной путь на заснеженной дороге). Значения выражены в виде показателя с использованием уравнения, представленного ниже. Более высокий показатель показывает более высокие характеристики на обледенелой и заснеженной дороге (характеристики сцепления на обледенелой и заснеженной дороге). Считается, что шины с показателем выше 100 обладают улучшенными характеристиками на обледенелой и заснеженной дороге.

(Показатель характеристик торможения(характеристики на обледенелых и заснеженных дорогах)) = (Тормозной путь в сравнительном примере 1)/(Тормозной путь каждой шины) × 100

	На льду	На снегу
Место проведения испытаний	Испытательный путь в Найоро, Хоккайдо, Япония	Испытательный путь в Найоро, Хоккайдо, Япония
Температура	от -1°C до -6°C	от -2°C до -10°C

Сопротивление абразивному износу

Каждый комплект испытательных нешипованных зимних шин устанавливали на японский автомобиль с приводом на передние колеса, передним расположением двигателя и измеряли глубину канавки в протекторе шины после прохождения расстояния 8000 км для расчета расстояния, соответствующего уменьшению глубины канавки шины на 1 мм. Расстояние выражают в виде показателя с использованием уравнения, представленного ниже. Более высокий показатель показывает лучшее сопротивление абразивному износу. Считается, что шины с показателем выше 100 обладают улучшенным сопротивлением абразивному износу.

(Показатель сопротивления абразивному износу) = (Расстояние, соответствующее на 1 мм)/(Расстояние, соответствующее уменьшению глубины канавки на 1 мм в сравнительном примере 1) × 100

Таблица 1

			Пример 1	Пример 2	Пример 3	Ср. пример 1	Ср. пример 2	Ср. пример 3	Ср. пример 4	Ср. пример 5
Состав (масс.ч.)	Стадия 1	Натуральный каучук	50	40	50	50	40	50	50	50
		Полибутадиеновый каучук	-	-	-	50	60	50	50	-
		Модифицированный полимер сопряженных диенов	50	60	50	-	-	-	-	50
		Сажа I	10	10	50	10	10	50	60	60
		Диоксид кремния	50	50	10	50	50	10	-	-
		Силановый связующий агент	5	5	1	5	5	1	-	-
		Масло	40	40	40	40	40	40	40	40
		Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	2	2	2
		Оксид цинка	2	2	2	2	2	2	2	2
		Антиоксидант	3	3	3	3	3	3	3	3
		Воск	2	2	2	2	2	2	2	2
	Стадия 2	Сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		Ускоритель вулканизации 1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		Ускоритель вулканизации 2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0
Оценка	Твердость (0°C, измеренное значение)		52,8	52,3	55,0	55,0	54,5	57,8	60,5	60,5
	Твердость (0°C, показатель)		96	95	100	100	99	105	110	110
	Tg (°C)		-60	-62	-60	-60	-62	-60	-60	-60
	Характеристики на льду и снегу		110	115	101	100	105	90	85	85
	Сопротивление абразивному износу		105	102	117	100	95	115	120	120

Результаты в таблице 1 показывают, что в примерах, в которых резиновые смеси содержат заданное количество диоксида кремния и каучукового компонента, включающего натуральный каучук и определенное количество модифицированного полимера сопряженных диенов, рост твердости при низких температурах снижен и достигают сбалансированного улучшения как характеристик на обледенелой и заснеженной дороге, так и сопротивления абразивному износу.

Примеры 4-7

В соответствии с составами, указанными в таблице 2, материалы, за исключением серы и ускорителей вулканизации (химические вещества в количестве, указанном в таблице 2, стадия 1) вымешивали при температуре приблизительно 150°C в течение 5 мин, с использованием смесителя Бенбери объемом 1,7 л, выпускаемого Kobe Steel, Ltd., с получением вымешанной смеси. При вымешивании добавляли масло двумя порциями, в зависимости от состава. Затем вымешанную смесь объединяли с серой и ускорителями вулканизации в количестве, указанном в таблице 2, стадия 2. Полученную смесь вымешивали при температуре приблизительно 80°C в течение 3 мин, используя открытые валки, для приготовления невулканизированной резиновой смеси. Невулканизированную резиновую смесь формовали в форме протектора и собирали с другими элементами

шины на станке для сборки шины с получением невулканизированной шины. Затем невулканизированную шину вулканизировали в течение 15 мин при температуре 170°C, посредством чего получали испытательную нешипованную зимнюю шину (шину для легковых автомобилей размером 195/65R15 и с рисунком DSX-2).

- 5 Для таким образом полученных невулканизированных резиновых смесей и испытательных нешипованных зимних шин проводили оценку указанных ниже параметров. Результаты представлены в таблице 2.

Обрабатываемость

- 10 Невулканизированную резиновую смесь в количестве 1 кг, шириной 20 см и толщиной 2 мм наматывали вокруг открытого валка диаметром 20 см (8 дюймов), и затем вымешивали до достижения резиновой смесью температуры $50 \pm 10^\circ\text{C}$, посредством чего получали резиновый лист. Затем резиновый лист обрезали и отделяли от валка. Результаты определяли в соответствии с критериями, приведенными ниже, для оценки обрабатываемости.

- 15 Критерии оценки

Хорошо: резиновый лист отделяется без сопротивления.

Удовлетворительно: резиновый лист отделяется без разрыва, но с некоторым сопротивлением.

Неудовлетворительно: резиновый лист разрывается при отделении.

- 20 Твердость

Твердость оценивали, как описано для таблицы 1.

Температура (T_g) максимального $\tan \delta$

Температуру максимального $\tan \delta$ оценивали, как описано для таблицы 1.

Характеристики на обледенелой и заснеженной дороге

- 25 Характеристики на обледенелой и заснеженной дороге оценивали, как описано для таблицы 1.

Сопротивление абразивному износу

Сопротивление абразивному износу оценивали, как описано для таблицы 1.

30

35

40

45

Таблица 2

			Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7
Состав (масс. ч.)	Стадия 1	Натуральный каучук	50	50	50	50
		Полибутадиеновый каучук	-	-	-	-
		Модифицированный полимер сопряженных диенов	50	50	50	50
		Сажа I	10	35	-	10
		Диоксида кремния	50	25	75	30
		Силановый связующий агент	5,0	2,5	7,5	3,0
		Масло	40	40	50	15
		Стеариновая кислота	2	2	2	2
		Оксид цинка	2	2	2	2
		Антиоксидант	3	3	3	3
		Воск	2	2	2	2
	Стадия 2	Сера	1,5	1,5	1,5	1,5
		Ускоритель вулканизации 1	1,5	1,5	1,5	1,5
		Ускоритель вулканизации 2	1,0	1,0	1,0	1,0
Оценка	Обрабатываемость		Хорошо	Хорошо	Хорошо	Хорошо
	Твердость (0°C, измеренное значение)		52,8	55,0	52,3	50,6
	Твердость (0°C, показатель)		96	100	95	92
	Tg (°C)		-60	-60	-62	-62
	Характеристики на льду и снегу		110	102	112	118
	Соппротивление абразивному износу		105	113	108	100

Результаты в таблице 2 показывают, что в случае резиновых смесей с высоким содержанием диоксида кремния и высоким содержанием масла, например, содержащих от 20 до 80 масс. ч. диоксида кремния и от 10 до 50 масс. ч. масла на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента, рост твердости при низких температурах снижен, могут быть сбалансировано улучшены как характеристики на обледенелой и заснеженной дороге, так и сопротивление абразивному износу, и в особенности, можно обеспечить хорошую обрабатываемость резины.

Примеры 8-11

В соответствии с составами, указанными в таблице 3, материалы, за исключением серы и ускорителей вулканизации (химические вещества в количестве, указанном в таблице 3, стадия 1) вымешивали при температуре приблизительно 150°C в течение 5 мин, с использованием смесителя Бенбери объемом 1,7 л, выпускаемого Kobe Steel, Ltd., и затем выдерживали в течение времени выдержки, указанного в таблице 3, и выгружали при температуре выгрузки, указанной в таблице 3, с получением вымешанной смеси. При вымешивании добавляли масло двумя порциями, в зависимости от состава. Затем вымешанную смесь объединяли с серой и ускорителями вулканизации в количестве, указанном в таблице 3, стадия 2. Полученную смесь вымешивали при температуре приблизительно 80°C в течение 3 мин, используя открытые валки, для приготовления невулканизированной резиновой смеси. Невулканизированную резиновую смесь формовали в форме протектора и собирали с другими элементами шины на станке для

сборки шины с получением невулканизированной шины. Затем невулканизированную шину вулканизировали в течение 15 мин при температуре 170°C, посредством чего получали испытательную нешипованную зимнюю шину (шину для легковых автомобилей размером 195/65R15 и с рисунком DSX-2).

- 5 Для таким образом полученных невулканизированных резиновых смесей и испытательных нешипованных зимних шин проводили оценку указанных ниже параметров. Результаты представлены в таблице 3.

Технологичность

- 10 Невулканизированную резиновую смесь в количестве 1 кг, шириной 20 см и толщиной 2 мм наматывали вокруг открытого вала диаметром 20 см (8 дюймов), и затем вымешивали до достижения резиновой смесью температуры $50 \pm 10^\circ\text{C}$, посредством чего получали резиновый лист. Затем, после того как резиновый лист обрезали, визуально осматривали текстуру поверхности резинового листа и оценивали обрабатываемость согласно критериям, приведенным ниже.

- 15 Критерии оценки

Хорошо: резиновый лист имеет плоскую и гладкую поверхность и гладкие кромки.

Удовлетворительно: хотя резиновую смесь можно сформировать в виде листа, лист имеет грубую поверхность и волнистые кромки.

- 20 Неудовлетворительно: резиновую смесь трудно сформировать в виде листа, поскольку лист имеет слишком шероховатую поверхность.

Твердость

Твердость оценивали, как описано для таблицы 1.

Температура (T_g) максимального $\tan \delta$

Температуру максимального $\tan \delta$ оценивали, как описано для таблицы 1.

- 25 Характеристики на обледенелой и заснеженной дороге

Характеристики на обледенелой и заснеженной дороге оценивали, как описано для таблицы 1.

Соппротивление абразивному износу

Соппротивление абразивному износу оценивали, как описано для таблицы 1.

30

35

40

45

Таблица 3

			Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11
Состав (масс.ч.)	Стадия 1	Натуральный каучук	50	50	50	50
		Полибутадиеновый каучук	-	-	-	-
		Модифицированный полимер сопряженных диенов	50	50	50	50
		Сажа I	10	10	10	10
		Диоксида кремния	50	50	50	50
		Силановый связующий агент	5,0	5,0	5,0	5,0
		Масло	40	40	40	40
		Стеариновая кислота	2	2	2	2
		Оксид цинка	2	2	2	2
		Антиоксидант	3	3	3	3
		Воск	2	2	2	2
	Стадия 2	Сера	1,5	1,5	1,5	1,5
		Ускоритель вулканизации 1	1,5	1,5	1,5	1,5
		Ускоритель вулканизации 2	1,0	1,0	1,0	1,0
Оценка	Температура выгрузки (°C)		150	170	150	170
	Время выдержки (с)		15	15	100	100
	Обрабатываемость		Хорошо	Хорошо	Хорошо	Хорошо
	Твердость (0°C, измеренное значение)		51,2	51,2	50,6	50,6
	Твердость (0°C, показатель)		93	93	92	92
	Tg (°C)		-62	-62	-62	-62
	Характеристики на льду и снегу		115	115	117	118
	Сопротивление абразивному износу		108	109	108	109

Результаты в таблице 3 показывают, что в особенности в случае резиновых смесей, приготовленных посредством смешивания и вымешивания компонентов, за исключением вулканизирующего вещества и ускорителей вулканизации, выдерживая их при температуре от 150°C до 180°C в течение от 10 до 120 с, и последующего смешивания и вымешивания полученной вымешанной смеси с вулканизирующим агентом и ускорителями вулканизации, и проведения после этого вулканизации, рост твердости при низких температурах снижен и можно достичь сбалансированного улучшения как характеристик на обледенелой и заснеженной дороге, так и сопротивления абразивному износу.

Примеры 12-14 и сравнительные примеры 6-9

В соответствии с составами, указанными в таблице 4, материалы, за исключением серы и ускорителей вулканизации (химические вещества в количестве, указанном в таблице 4, стадия 1) вымешивали при температуре приблизительно 150°C в течение 5 мин, с использованием смесителя Бенбери объемом 1,7 л, выпускаемого Kobe Steel, Ltd., с получением вымешанной смеси. При вымешивании добавляли масло двумя порциями, в зависимости от состава. Затем вымешанную смесь объединяли с серой и ускорителями

вулканизации в количестве, указанном в таблице 4, стадия 2. Полученную смесь вымешивали при температуре приблизительно 80°C в течение 3 мин, используя открытые валки, для приготовления невулканизированной резиновой смеси. Невулканизированную резиновую смесь вулканизировали под давлением с использованием формы 2 мм толщиной при температуре 170°C в течение 12 мин, чтобы получить вулканизированную резиновую смесь. Отдельно, невулканизированную резиновую смесь формовали в форме подпротекторного слоя и собирали с другими элементами шины на станке для сборки шины, посредством чего получали невулканизированную шину. Затем невулканизированную шину вулканизировали в течение 15 мин при температуре 170°C, посредством чего получали испытательную нешипованную зимнюю шину (шину для легковых автомобилей размером 195/65R15 и с рисунком DSX-2).

Для таким образом полученных вулканизированных резиновых смесей и испытательных нешипованных зимних шин проводили оценку указанных ниже параметров. Результаты представлены в таблице 4.

Твердость

В соответствии со стандартом JIS K 6253 «Резина, вулканизированная или термопластичная - определение твердости», твердость образца резиновой смеси, вырезанного из подпротекторного слоя испытательной нешипованной зимней шины, измеряли при температуре 0°C с помощью дюрометра типа А. Значения выражали в виде показателя (показатель твердости) относительно сравнительного примера 6 (= 100). Более низкий показатель указывает на более низкую твердость. Считается, что шины с показателем 100 или менее проявляют пониженный рост твердости при низких температурах.

Характеристики на обледенелой и заснеженной дороге

Каждый комплект испытательных нешипованных зимних шин устанавливали на японский автомобиль с приводом на задние колеса, передним расположением двигателя, объемом двигателя 2000 см³, и на автомобиле осуществляли движение по обледенелой и заснеженной дороге в условиях, указанных ниже, для оценки характеристик на обледенелой и заснеженной дороге. Более конкретно, характеристики на обледенелой и заснеженной дороге оценивали посредством вождения автомобиля на обледенелой и заснеженной дороге, торможения при скорости 30 км/ч, вызывая блокировку колес, и измерения тормозного пути автомобиля до его полной остановки (тормозной путь на обледенелой дороге, тормозной путь на заснеженной дороге). Значения выражены в виде показателя с использованием уравнения, представленного ниже. Более высокий показатель показывает более высокие характеристики на обледенелой и заснеженной дороге (характеристики сцепления на обледенелой и заснеженной дороге). Считается, что шины с показателем выше 100 обладают улучшенными характеристиками на обледенелой и заснеженной дороге.

(Показатель характеристик торможения(характеристики на обледенелых и заснеженных дорогах)) = (Тормозной путь в сравнительном примере 6)/(Тормозной путь каждой шины) × 100

	На льду	На снегу
Место проведения испытаний	Испытательный путь в Найоро, Хоккайдо, Япония	Испытательный путь в Найоро, Хоккайдо, Япония
Температура	от -1°C до -6°C	от -2°C до -10°C

Долговечность

Гантелеобразный испытательный образец №3 изготавливали из вулканизированной резиновой смеси. Измеряли предел прочности при растяжении (ППР (МПа)) вулканизированной резиновой смеси посредством проведения испытания на растяжение на испытательном образце в соответствии со стандартом JIS K 6251 «Резина, вулканизированная или термопластичная - определение деформационно-прочностных свойств при растяжении». Значения выражали в виде показателя относительно сравнительного примера 6 (=100). Более высокий показатель показывает лучшую прочность при растяжении, что в свою очередь показывает лучшую долговечность. Считается, что резиновые смеси с показателем выше 100 обладают повышенной долговечностью.

Результаты в таблице 4 показывают, что в примерах, в которых резиновые смеси содержат заданное количество диоксида кремния и каучукового компонента, включающего натуральный каучук и определенный модифицированный полимер сопряженных диенов, рост твердости при низких температурах снижен и можно достичь сбалансированного улучшения как характеристик на обледенелой и заснеженной дороге, так и долговечности.

Таблица 4

			Пример 12	Пример 13	Пример 14	Ср. пример 6	Ср. пример 7	Ср. пример 8	Ср. пример 9
Состав (масс.ч.)	Стадия 1	Натуральный каучук	50	50	50	50	50	50	50
		Полибутадиеновый каучук	-	30	-	50	50	50	-
		Модифицированный полимер сопряженных диенов	50	20	50	-	-	-	50
		Сажа SH	-	-	50	60	-	30	60
		Диоксида кремния	60	60	10	-	60	30	-
		Силановый связующий агент	4,8	4,8	0,8	-	4,8	2,4	-
		Масло	20	20	20	20	20	20	20
		Стеариновая кислота	2	2	2	2	2	2	2
		Оксид цинка	2	2	2	2	2	2	2
		Антиоксидант	3	3	3	3	3	3	3
		Воск	2	2	2	2	2	2	2
	Стадия 2	Сера	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		Ускоритель вулканизации 1	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		Ускоритель вулканизации 2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0
Оценка	Твердость (0°C, измеренное значение)		53,4	53,9	54,5	55,0	53,9	54,5	54,5
	Твердость (0°C, показатель)		97	98	99	100	98	99	99
	Характеристики на льду и снегу		120	116	105	100	115	107	100
	Сопротивление абразивному износу		103	100	101	100	85	90	98

(57) Формула изобретения

1. Нешипованная зимняя шина, включающая протектор, выполненный из резиновой смеси, содержащей:

каучуковый компонент, включающий натуральный каучук и модифицированный полимер сопряженных диенов,
вулканизирующий агент и
диоксид кремния,

причем модифицированный полимер сопряженных диенов получен способом, включающим:

стадию (А) модифицирования, которая включает проведение реакции модификации для введения по меньшей мере одного алкоксисиланового соединения, содержащего по меньшей мере одну реакционноспособную группу, помимо алкоксисилильной группы,

в активный конец цепи полимера сопряженных диенов с активными концевыми группами, имеющего содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или выше, и

стадию (В) конденсации, которая включает проведение реакции конденсации остатка алкоксисиланового соединения, введенного в активный конец цепи, в присутствии катализатора конденсации, содержащего по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из элементов группы 4, группы 12, группы 13, группы 14 и группы 15 Периодической таблицы,

причем полимеризацию полимера сопряженных диенов осуществляют в присутствии композиции катализатора, в основном содержащей смесь компонентов (а)-(в), указанных ниже,

модифицированный полимер сопряженных диенов имеет температуру стеклования -40°C или менее,

модифицированный полимер сопряженных диенов присутствует в количестве от 10 до 90 масс. % на 100 масс. % каучукового компонента,

диоксид кремния присутствует в количестве от 10 до 75 масс. ч. на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента,

компонент (а) представляет собой соединение, содержащее лантаноид, которое содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы,

состоящей из лантаноидов, или продукт химической реакции, полученный в результате взаимодействия между соединением, содержащим лантаноид, и основанием Льюиса,

компонент (б) представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алюмоксанов и алюминийорганических соединений,

представленных формулой (1): $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, где R^1 и R^2 являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородную группу или атом

водорода, а R^3 является таким же или отличается от R^1 и R^2 и представляет собой $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ углеводородную группу,

компонент (в) представляет собой соединение, содержащее йод, которое содержит по меньшей мере один атом йода в своей молекулярной структуре.

2. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где полимер сопряженных диенов имеет отношение (M_w/M_n) среднемассовой молекулярной массы (M_w) к среднечисленной молекулярной массе (M_n), определяемое посредством гелипроникающей хроматографии, составляющее 3,5 или менее.

3. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где полимер сопряженных диенов имеет содержание 1,2-винильных связей, составляющее 0,5 масс. % или менее.

4. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где катализатор конденсации содержит титан (Ti).

5. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где алкоксисилановое соединение содержит по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из следующей группы (f):

(f) эпоксигруппа.

6. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где стадия (А) модифицирования включает добавление алкоксисиланового соединения, содержащего по меньшей мере одну функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из следующей группы (j):

(j) аминогруппа.

7. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где реакцию конденсации на стадии (В) конденсации осуществляют в водном растворе при pH от 9 до 14 и температуре от 85°C до 180°C .

8. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где модифицированный полимер сопряженных диенов получен по меньшей мере из одного сопряженного диенового соединения, выбранного из группы, состоящей из 1,3-бутадиена, изопрена и 2,3-диметил-1,3-бутадиена.

9. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где диоксид кремния имеет удельную площадь поверхности, измеренную из адсорбции азота, от 80 до 200 м²/г.

10. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где резиновая смесь дополнительно содержит масло в количестве от 10 до 50 масс. ч. на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента.

11. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где резиновая смесь дополнительно содержит ускоритель вулканизации и получена посредством смешивания и вымешивания компонентов, за исключением вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации, выдерживая их при температуре от 150°C до 180°C в течение от 10 до 120 с, и дополнительного смешивания и вымешивания полученной вымешанной смеси с вулканизирующим агентом и ускорителем вулканизации с последующей вулканизацией.

12. Нешипованная зимняя шина по п. 1, где резиновая смесь имеет твердость от 40 до 70, при измерении при температуре 0°C с помощью дюрометра типа А в соответствии со стандартом JIS K 6253.

13. Нешипованная зимняя шина, включающая подпротекторный слой, выполненный из резиновой смеси, содержащей:

каучуковый компонент, включающий натуральный каучук и модифицированный полимер сопряженных диенов, вулканизирующий агент и диоксид кремния,

причем модифицированный полимер сопряженных диенов получен способом, включающим:

стадию (А) модифицирования, которая включает проведение реакции модификации для введения по меньшей мере одного алкоксисиланового соединения, содержащего по меньшей мере одну реакционноспособную группу, помимо алкоксисилильной группы, в активный конец цепи полимера сопряженных диенов с активными концевыми группами, имеющего содержание цис-1,4-связей 94,0 масс. % или выше, и

стадию (В) конденсации, которая включает проведение реакции конденсации остатка алкоксисиланового соединения, введенного в активный конец цепи, в присутствии катализатора конденсации, содержащего по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из элементов группы 4, группы 12, группы 13, группы 14 и группы 15 Периодической таблицы,

причем полимеризацию полимера сопряженных диенов осуществляют в присутствии композиции катализатора, в основном содержащей смесь компонентов (а)-(в), указанных ниже,

модифицированный полимер сопряженных диенов имеет температуру стеклования -40°C или менее,

модифицированный полимер сопряженных диенов присутствует в количестве от 10 до 90 масс. % на 100 масс. % каучукового компонента,

диоксид кремния присутствует в количестве от 10 до 75 масс. ч. на каждые 100 масс. ч. каучукового компонента,

компонент (а) представляет собой соединение, содержащее лантаноид, которое содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из лантаноидов, или продукт химической реакции, полученный в результате взаимодействия между соединением, содержащим лантаноид, и основанием Льюиса,

компонент (б) представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из алюмоксанов и алюминийорганических соединений, представленных формулой (1): $AlR^1R^2R^3$, где R^1 и R^2 являются одинаковыми или различными и каждый представляет собой C_1 - C_{10} углеводородную группу или атом водорода, а R^3 является таким же или отличается от R^1 и R^2 и представляет собой C_1 - C_{10} углеводородную группу,

компонент (в) представляет собой соединение, содержащее йод, которое содержит по меньшей мере один атом йода в своей молекулярной структуре.