



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(51) МПК

*C08F 297/02* (2006.01)*C08F 8/00* (2006.01)*C08L 53/02* (2006.01)*C08K 3/04* (2006.01)*B60C 11/00* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21), (22) Заявка: **2005138031/04, 04.05.2004**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**04.05.2004**(30) Конвенционный приоритет:  
**07.05.2003 FR 03 05590**(43) Дата публикации заявки: **27.08.2006**(45) Опубликовано: **20.06.2009** Бюл. № 17(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **EP 1018521 A1, 12.07.2000. US 5134199 A,  
28.07.1992. RU 2138517 C1, 27.09.1999. RU  
2190641 C2, 10.10.2002. EP 0709235 A1,  
01.05.1996.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
фазу: **07.12.2005**(86) Заявка РСТ:  
**EP 2004/004724 (04.05.2004)**(87) Публикация РСТ:  
**WO 2004/099278 (18.11.2004)**Адрес для переписки:  
**129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**ЛЕЗАЖ Пьер (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

**СОСЬЕТЕ ДЕ ТЕКНОЛОЖИ****МИШЛЕН (FR),****МИШЛЕН РЕШЕРШ Э ТЕКНИК С.А. (CH)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПРОТЕКТОРА  
ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ШИНЫ И УКАЗАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера, используемого в каучуковой композиции, сшиваемой серой и обладающей пониженным гистерезисом в сшитом состоянии. Описан способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера, используемого в каучуковой композиции, сшиваемой серой, содержащей сажу и обладающей пониженным гистерезисом в сшитом состоянии, причем по меньшей мере

один из указанных блоков состоит из полиизопрена и по меньшей мере другой блок состоит из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, мольное содержание звеньев одного или нескольких сопряженных диенов которого превышает 15%, отличающийся тем, что указанный способ включает: (i) сополимеризацию одного или нескольких мономеров, содержащих по меньшей мере один сопряженный диен, отличный от изопрена, с помощью каталитической системы, содержащей углеводородный растворитель, галогенирование или негалогенированное металлоорганическое

соединение А металла группы ША, соединение В щелочно-земельного металла и полимерный инициатор С, содержащий связь С-Li, который образован нефункционализированным монолитийсодержащим полиизопреном, предназначенным для образования указанного или каждого полиизопренового блока, причем указанные один или несколько блоков полиизопрена имеют среднечисловую молекулярную массу  $M_{n1}$  от 2500 до 20000 г/мол, с тем, чтобы один или несколько указанных блоков, содержащих диеновый эластомер, отличный от полиизопрена, содержал 70% или более 1,4-транс-звеньев и имел среднечисловую молекулярную массу  $M_{n2}$  от 65000 до 350000 г/мол и (ii) добавление в продукт указанной сополимеризации функционализирующего, связывающего или образующего звездообразную структуру агента, содержащего

соответственно одну, две или по меньшей мере три эпоксидные группы, для функционализации, связывания или образования звездообразной структуры указанного блока, состоящего из диенового эластомера, отличного от полиизопрена. Также описан функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер, описана сшиваемая или сшитая каучуковая композиция, содержащая указанный функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер, а также описан протектор пневматической шины и пневматическая шина. Технический эффект - получение блок-сополимера, который используют в композиции для протектора пневматической шины и который понижает гистерезис указанной композиции в сшитом состоянии. 5 н. и 35 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*C08F 297/02* (2006.01)*C08F 8/00* (2006.01)*C08L 53/02* (2006.01)*C08K 3/04* (2006.01)*B60C 11/00* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005138031/04, 04.05.2004**(24) Effective date for property rights:  
**04.05.2004**(30) Priority:  
**07.05.2003 FR 03 05590**(43) Application published: **27.08.2006**(45) Date of publication: **20.06.2009 Bull. 17**(85) Commencement of national phase: **07.12.2005**(86) PCT application:  
**EP 2004/004724 (04.05.2004)**(87) PCT publication:  
**WO 2004/099278 (18.11.2004)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):  
**LEZAZh P'er (FR)**(73) Proprietor(s):  
**SOS'ETE DE TEKNOLOZhi MISHLEN (FR),  
MISHLEN REShERSH Eh TEKNIK S.A. (CH)**(54) **METHOD OF PRODUCING BLOCK COPOLYMERS FOR COMPOSITIONS FOR PNEUMATIC TYRE TREADS AND SAID COPOLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to the method of producing functionalised, linked or star block copolymer, used in rubber compositions, cross-linked with sulphur and with low hysteresis in the cross-linked state. Described is a method of producing the said copolymer, containing soot and with low hysteresis in the cross-linked state. At least one or the above mentioned blocks consists of a diene elastomer, distinct from polyisoprene, the molar content of branches of one or several conjugate dienes of which exceeds 15%. The method is distinguished by that it involves: (i) copolymerisation of one or several monomers, containing at least one conjugated diene, distinct from isoprene, using a catalyst system, containing a hydrocarbon solvent, halogenation or non-halogenated organo-metal compound A of a group IIIA metal,

compound B of an alkali-earth metal and a polymer initiator C, containing C-Li bond, which is formed from non-functionalised mono-lithium containing polyisoprene, meant for forming the said or each polyisoprene block; the said one or several polyisoprene blocks have average molecular mass  $M_{n1}$  from 2500 to 20000 g/mol, in effect that, one or several blocks, containing diene elastomer, distinct from polyisoprene, contains 70% or more 1,4-trans-branches and has average molecular mass  $M_{n2}$  from 65000 to 350000 g/mol, and (ii) addition into the copolymerisation product of a functionalised, linking or star structure forming agent, containing one, two or at least three epoxy groups, respectively, for functionalising, linking or forming a star structure of the given block, consisting of diene elastomer, distinct from polyisoprene. Description is also given a functionalised, linked or star block-copolymer, cross-

linkable or cross-linked rubber composition, containing the said functionalised, linked or star block-copolymer, and description is also given of a pneumatic tyre tread and a pneumatic tyre.

EFFECT: obtaining a block-copolymer, which is

used in compositions for pneumatic tyre treads, and which reduces hysteresis of the given composition in cross-linked state.

40 cl, 4 ex

R U 2 3 5 8 9 8 9 C 2

R U 2 3 5 8 9 8 9 C 2

Настоящее изобретение относится к способу получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера, используемого в каучуковой композиции, сшиваемой серой и обладающей пониженным гистерезисом в сшитом состоянии, указанному блок-сополимеру и каучуковой композиции, его содержащей, используемой для протектора пневматической шины. Изобретение также относится к указанному протектору пневматической шины, его содержащему, обладающему пониженным сопротивлением качению.

Понижение гистерезиса смесей является постоянной задачей промышленности, выпускающей пневматические шины, в целях ограничения потребления горючего и, следовательно, защиты окружающей среды.

Такое понижение гистерезиса должно осуществляться без ухудшения и даже с улучшением технологичности смесей. Для достижения этой цели, заключающейся в понижении гистерезиса, уже был опробован ряд решений. В частности, интересным решением представляется функционализация концевых звеньев цепи.

Большая часть предложенных решений заключалась в поиске функциональных групп, добавляемых в конце полимеризации и способных взаимодействовать с сажей, например, включенных в состав звездообразных или связанных с оловом полимеров. В качестве примера можно привести европейский патентный документ EP-A-709235. На конце цепи добавляли также другие функциональные группы, взаимодействующие с сажей, такие как 4,4'-бис(диэтиламинобензофенон), называемый также DEAB, или другие аминированные функциональные группы. В качестве примера можно назвать патенты FR-A-2526030 и US-A-484511.

В течение нескольких последних лет стало возможным использовать кремнезем и проводился поиск функциональных групп, взаимодействующих с этим наполнителем. В частности, в этой связи можно назвать патент FR-A-2740778, который раскрывает, например, функциональные группы, содержащие силанольную группу. Можно также назвать документ US-A-5066721, который раскрывает функциональные группы алкоксисилана или арилоксисилана, или также документ US-A-3244664.

Большая часть упомянутых решений как в отношении сажи, так и в отношении кремнезема, действительно приводит к ограничению гистерезиса и усилению соответствующих композиций. К сожалению обычно эти усовершенствования еще более затрудняют применение указанных композиций.

Таким образом, был проведен поиск других средств к понижению гистерезиса, которые не затрудняют применение смесей.

В частности, использование полимеров с низким гистерезисным потенциалом, более конкретно полиизопрена, показалось перспективным. Однако прямое использование полимера такого типа не всегда приводит к компромиссу между динамическим модулем и удовлетворительным гистерезисом.

Чтобы устранить указанный недостаток попытались использовать блок-сополимеры, содержащие блочный полиизопрен.

Обычно блок-сополимеры содержат вещества с разделенными фазами. Можно, например, назвать двухблочные сополимеры полиизопрен-полистирола, синтез которых широко описан в литературе. Эти двухблочные сополимеры известны, как обладающие свойствами ударной прочности, представляющими интерес.

Блок-сополимеры, содержащие блоки полиизопрена и полибутадиена (сокращенно IR и BR соответственно) также описаны в литературе.

Некоторые реакции пост-полимеризации превращают эти эластомеры в термопластичные материалы. Например, в процессе гидрирования трехблочного сополимера BR- IR - BR, бутадиеновая фракция образует кристаллический полиэтилен, тогда как изопреновая фракция приводит к получению каучукового материала типа этилен-бутиленового.

Гидрохлорирование этих материалов может также придать им кристаллический характер.

Двухблочные сополимеры IR-SBR (полиизопрен-сополимер стирола и бутадиена) описаны в европейском патенте EP-A-438967 в отношении усиливающего наполнителя, обычно содержащего сажу. Среднечисловая молекулярная масса блока IR предпочтительно составляет от 70000 до 150000 г/мол, а среднечисловая молекулярная масса блока SBR предпочтительно составляет от 220000 до 240000 г/мол. Кроме того, отношение среднечисловой молекулярной массы блока IR к среднечисловой молекулярной массе блока SBR должно быть выше 33% и может достигать 300%.

Каучуковые композиции, описанные в этом документе, могут иметь разную структуру: слоистого типа, если указанное отношение приближается к 33%, и сферического типа, если указанное отношение приближается к 300%.

Однако следует отметить, что при всех указанных значениях этого отношения от 33% до 300% относительно высокая среднечисловая молекулярная масса блока IR всегда приводит к резкому расслоению фаз, соответствующих блокам IR и SBR соответственно в связи с повышенным содержанием звеньев 1,4 в блоке IR.

Блок-сополимеры IR-BR рассматривались также в качестве агентов совместимости смесей полиизопрена и полибутадиена.

В этой связи можно назвать статью D.J.Zanzig, F.L.Magnus, W.L. Hsu, A.F.Halasa, M.E.Testa, Rubber Chemistry and Technology vol.66, стр. 538-549 (1993), в котором упоминается использование блок-сополимеров IR-BR, содержащих 80 или 50% IR. При таких относительных количествах среднечисловая молекулярная масса блока IR всегда равна или выше 200000 г/мол и в результате блоки этих сополимеров также образуют разделенные фазы.

В этой связи можно также назвать статью R.E.Cohen, A.R.Ramos, Macromolecules, Vol. 12, n1, 131-134 (1979). В этой статье используемые двухблочные сополимеры содержат блоки IR, среднечисловая молекулярная масса которых равна 104000г/мол или равна 133000 г/мол. Относительно высокая среднечисловая молекулярная масса блоков IR и блоков BR также приводит к резкому расслоению фаз, относящихся к этим двум блокам.

Задача настоящего изобретения состоит в предложении способа получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера, который можно использовать в каучуковой композиции, сшиваемой серой, такой как композиция для протектора пневматической шины, и который понижает гистерезис этой композиции в сшитом состоянии, причем указанный сополимер является таковым, что по меньшей мере один из его блоков содержит полиизопрен, по меньшей мере другой блок содержит диеновый эластомер, отличный от полиизопрена, мольное содержание звеньев одного или нескольких сопряженных диенов которого превышает 15%. Эта задача была решена тем, что заявители неожиданно обнаружили, что:

(i) сополимеризация одного или нескольких мономеров, содержащих по меньшей мере один сопряженный диен, отличный от изопрена, с помощью каталитической

системы, содержащей углеводородный растворитель, соединение А металла группы IIIA, соединение В щелочно-земельного металла и полимерный инициатор С, содержащий связь C-Li, который образован монолитийсодержащим полиизопреном, предназначенным для образования указанного полиизопренового блока и

(ii) введение в продукт указанной сополимеризации функционализирующего, связывающего (сочетающего) или образующего звездообразную структуру агента, содержащего соответственно одну, две или по меньшей мере три эпоксидные группы, для функционализации, связывания или образования звездообразной структуры одного или каждого блока, состоящего из диенового эластомера, отличного от полиизопрена,

позволяет получить функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер, в котором указанные один или несколько полиизопреновых блоков имеют среднечисловую молекулярную массу  $M_{n1}$  от 2500 до 20000 г/мол, причем один или несколько указанных блоков, отличных от полиизопрена, имеют среднечисловую молекулярную массу  $M_{n2}$  от 65000 до 350000 г/мол и содержание 1,4-транс-звеньев, которое равно или выше 70%,

причем этот сополимер можно использовать в каучуковой композиции, сшиваемой серой, для протектора пневматической шины, содержащей сажу в качестве усиливающего агента, в связи с улучшением взаимодействия указанного сополимера с сажей, при этом указанный сополимер согласно изобретению позволяет существенно оптимизировать понижение гистерезиса этой композиции в сшитом состоянии и технологичность в несшитом состоянии.

Следует отметить, что такая низкая молекулярная масса одного или нескольких полиизопреновых блоков позволяет не очень существенно понижать модуль полученного блок-сополимера.

Предпочтительно отношение указанных среднечисловых молекулярных масс  $M_{n1} / M_{n2}$  по существу составляет от 5 до 20%.

В соответствии с другим признаком изобретения, содержание виниловых групп (3,4 и 1,2) в одном или каждом полиизопреновом блоке указанного сополимера составляет от 1 до 20%.

В частности, принимая за образец сравнения гистерезисы «контрольных» диеновых эластомеров, молярное содержание звеньев сопряженных диенов которых превышает 15%, например сополимер SBR или блок-сополимер IR-SBR, которые не являются модифицированными (т.е. ни функционализированными, ни связанными, ни звездообразными), блок-сополимер согласно изобретению имеет более низкий гистерезис, чем указанные «контрольные» эластомеры.

В качестве диенового эластомера, молярное содержание звеньев сопряженных диенов которого превышает 15%, который способен образовывать указанный блок, отличный от указанного полиизопренового блока, подразумевают любой гомополимер, полученный путем полимеризации сопряженного диенового мономера, отличного от изопрена, содержащего от 4 до 12 атомов углерода, или любой сополимер, полученный сополимеризацией одного или нескольких диенов, сопряженных между собой или с одним или несколькими винилароматическими соединениями, содержащими от 8 до 20 атомов углерода.

В качестве сопряженного диена пригодны, в частности, 1,3-бутадиен, 2,3-ди(алкил-С1-С5)-1,3-бутадиены, такие как например, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен,

2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, фенил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен.

В качестве винилароматических соединений, в частности, пригодны стирол, орто-, пара- или метаметилстирол, коммерческая смесь «винилтолуол», паратретбутилстирол, метоксистирола, винилмезитилен.

Преимущественно используют бутадиен и винилароматическое соединение, такое как стирол, в качестве мономеров для сополимеризации с полиизопреном, присутствующим в литийсодержащем инициаторе С, предпочтительно для получения блок-сополимера IR и SBR.

Относительно указанной каталитической системы, которую используют для получения блок-сополимеров согласно изобретению, можно назвать в качестве примеров применимых указанных соединений А следующие металлоорганические соединения:

галогенированные или негалогенированные алюминийорганические соединения, такие как триэтилалюминий, триизобутилалюминий, хлорид диэтилалюминия, дихлорид этилалюминия, сесквихлорид этилалюминия, сесквихлорид метилалюминия, гидриды диалкилалюминия, такие как гидрид диэтилалюминия, гидрид диизобутилалюминия.

Предпочтительно в качестве указанного соединения А используют триалкилалюминий, число атомов углерода которого составляет от 1 до 12, преимущественно триоктилалюминий.

В качестве соединений В используют, в частности, гидриды  $H_2Ba$  и  $H_2Sr$ , соли органических моно или полифункциональных кислот формул  $(R-COO)_2Ba$  или  $Sr$ ,  $R_1-(COO)_2Ba$  или  $Sr$ , в которых R и  $R_1$  обозначают органические радикалы (первый одновалентный и второй двухвалентный), соответствующие тиокислоты, моно и поливалентные алкоголяты и соответствующие меркаптиды; моно и поливалентные феноляты и соответствующие тиофеноляты; бариевые или стронциевые соли спиртов как кислот и бариевые или стронциевые соли фенолов как кислот и соответствующие тиопродукты;  $\beta$ -дикетонаты Ba или Sr, такие как продукты реакции Ba или Sr с ацетилацетоном, дибензоилметаном, теноилтрифторацетоном, бензоилтрифторацетоном, бензоилацетоном; органические производные Ba или Sr, такие как производные 1,1-дифенилэтилена, 1,2-аценафтилена, тетрафенилбутана,  $\alpha$ -метилстирола, или такие производные как дифенил Ba или Sr, бисциклопентадиенил Ba или Sr, триалкилсилил Ba или Sr, трифенилсилил Ba или Sr; смешанные органические производные, такие как фенилйодид-Ba, метилйодид-Sr, соли Ba или Sr и вторичных аминов; цетила металлов, такие как бензофенон Ba или Sr, циннамон Ba или Sr и соответствующие алкилированные продукты и серосодержащие гомологи; ион-радикалы Ba или Sr, такие как нафталина, антрацена, хризена, дифенила и т.д.

Можно также использовать в качестве соединения В алкоголят кальция.

Предпочтительно в качестве указанного соединения В используют алкоголят бария, преимущественно этилдигликолят бария или нонилфеноксид бария.

В качестве полимерного инициатора С, содержащего связь C-Li, используют монолитийсодержащий нефункционализированный полиизопрен, т.е. не содержащий каких-либо функциональных групп, таких как карбоксильные, аминные, амидные и т.д. группы, предпочтительно полученные анионным путем.

В соответствии с первым вариантом осуществления изобретения эта каталитическая система согласно изобретению содержит сокатализатор, являющийся



продуктом взаимодействия указанного соединения А и указанного соединения В в указанном углеводородном растворителе, и указанный полимерный инициатор С.

В соответствии с первым примером осуществления этого первого варианта, способ получения согласно изобретению включает следующие стадии:

5 - на первой стадии готовят сокатализатор, приводя во взаимодействие два соединения А и В в указанном инертном углеводородном растворителе. Затем нагревают полученную смесь предпочтительно до температуры от 20 до 120°C, более предпочтительно от 30 до 50°C и в течение времени, достаточного для  
10 осуществления взаимодействия между двумя соединениями А и В (обычно от 1 до 60 мин, предпочтительно от 20 до 40 мин); затем

- на второй стадии вводят в контакт указанный сокатализатор со средой полимеризации, содержащей указанный или указанные мономеры, подлежащие  
15 сополимеризации (которые, например, растворены в растворителе полимеризации в случае, если сополимеризацию проводят в растворе), за исключением указанного полимерного инициатора С; затем

- на третьей стадии в полученную таким образом среду полимеризации, добавляют указанный инициатор С так, чтобы осуществить взаимодействие смеси,  
20 полученной на указанной второй стадии, затем

- на четвертой стадии в продукт сополимеризации добавляют указанный функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент, далее останавливают реакцию функционализации, связывания или  
25 образования звездообразной структуры для получения указанного функционализованного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

В соответствии со вторым примером осуществления этого первого варианта способ получения согласно изобретению включает следующие стадии:

- первая стадия соответствует описанной в первом примере; затем

30 - на второй стадии полимерный инициатор С добавляют в предварительную смесь, полученную на первой стадии и содержащую соединения А и В, возможно после добавления алкильного литийсодержащего соединения для повышения активности каталитической системы. Предпочтительно это алкильное литийсодержащее соединение является бутиллитием; затем

35 - на третьей стадии полученную таким образом каталитическую систему вводят в среду полимеризации, содержащую указанный или указанные мономеры, подлежащие сополимеризации (которые, например, растворены в растворителе полимеризации в случае, если сополимеризацию проводят в растворе), затем

40 - на четвертой стадии в продукт сополимеризации вводят указанный функционализирующий, связывающий (сочетающий) или образующий звездообразную структуру агент, далее останавливают реакцию функционализации, соединения или образования звездной структуры для получения указанного функционализованного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

45 Условия и температура те же, что в первом примере.

В соответствии со вторым вариантом осуществления изобретения каталитическая система содержит предварительную смесь указанных соединений А и С в указанном углеводородном растворителе и указанное соединение В.

50 Этот второй вариант, например, осуществляют следующим образом:

- на первой стадии получают предварительную смесь указанных соединений А и С в указанном углеводородном растворителе;

- на второй стадии эту предварительную смесь вводят в среду полимеризации,

содержащую указанный или указанные мономеры, подлежащие сополимеризации в растворе в растворителе полимеризации, затем

- на третьей стадии добавляют указанное соединение В в смесь, полученную на указанной второй стадии, затем

- на четвертой стадии в продукт сополимеризации добавляют указанный функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент, далее останавливают реакцию функционализации, соединения или образования звездной структуры для получения указанного

функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

В обоих указанных вариантах способа получения согласно изобретению используют такое количество реактивов А и В, что мольное отношение А/В составляет от 0,5 до 5 и предпочтительно от 2,5 до 4. Кроме того, используют такое количество обоих реактивов В и С, что мольное отношение С/В составляет от 0,2 до 4 и предпочтительно от 1,5 до 4.

В случае проведения сополимеризации в растворе, растворителем полимеризации предпочтительно является углеводородный растворитель, преимущественно циклогексан, и температура полимеризации составляет от 20 до 150°C, предпочтительно от 60 до 110°C.

Более того, концентрация щелочно-земельного металла в каталитической системе согласно изобретению составляет от 0,01 до 0,5 моль·л<sup>-1</sup>, предпочтительно от 0,03 до 0,25 моль·л<sup>-1</sup>.

Следует отметить, что сополимеризация согласно изобретению может быть непрерывной, периодической, а также блочной.

Что касается модифицирующих специфических агентов функционализации, связывания или образования звездообразной структуры, которые используют для получения модифицированных блок-сополимеров согласно изобретению, эти модифицирующие агенты содержат соответственно одну, две или по меньшей мере три глицидилные группы и предпочтительно эти агенты более конкретно содержат одну, две или по меньшей мере три группы простого глицидилового эфира в зависимости от того, функционализированные, связанные или звездообразные блок-сополимеры хотят получить.

В соответствии с другим признаком изобретения указанная или каждая группа простого глицидилового эфира связана с группой алкила, циклоалкила, арила или аралкила, предпочтительно с группой арила.

Для получения функционализированного блок-сополимера согласно изобретению (т.е. по определению с одним концом цепи) используют специфический агент функционализации, содержащий моноэпоксидную группу, такую как группа простого моноглицидилового эфира, связанную с группой алкила, циклоалкила, арила или аралкила, причем полученный сополимер является линейным двухблочным сополимером (например, IR-SBR).

Для получения связанного блок-сополимера согласно изобретению используют связывающий агент, содержащий диэпоксидную группу, такую как группа простого бис(глицидилового) эфира, связанную с группой алкила, циклоалкила, арила или аралкила, причем полученный сополимер является линейным трехблочным сополимером, при этом два концевых блока являются полиизопреновыми (например, IR-SBR-IR).

Предпочтительно в качестве связывающего агента используют бис(4-глицидилоксифенил)метан.

Для получения звездообразного блок-сополимера согласно изобретению используют соответствующий агент, содержащий группу с  $n$  эпоксидными функциями, причем  $n$  обозначает целое натуральное число, которое равно или больше 3, для получения разветвленного сополимера с  $n$  ответвлениями, при этом  
 5 каждое ответвление содержит два блока, из которых концевой блок является полиизопреновым (ответвления с блоками SBR-IR).

В качестве примера таких агентов образующих звездообразную структуру, используемых согласно изобретению, можно назвать соответствующие агенты,  
 10 содержащие тетраэпоксидную группу для получения разветвленного сополимера с 4 ответвлениями, такие как бис(4-(диглицидиламино)фенил)метан и агенты, образующие звездообразную структуру, содержащие более 4 эпоксидных функциональных групп, соединенных между собой атомами азота.

В соответствии с предпочтительным признаком изобретения введение указанного модифицирующего агента осуществляют так, что мольное отношение модифицирующего агента, содержащего одну или несколько эпоксидных групп, к  $Li$  составляет от 0,2 до 1 и более предпочтительно от 0,3 до 0,8.

Действительно, испытания, проведенные в рамках настоящего изобретения,  
 20 показали, что «скачок» или отклонение характеристической вязкости немодифицированного блок-сополимера по сравнению с модифицированным блок-сополимером (т.е. функционализированным, связанным или звездообразным), являющийся достаточным показателем модификации, проведенной в отношении сополимера, оптимален, если значения указанного отношения модифицирующий агент/ $Li$  находятся в вышеупомянутых пределах.

Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер согласно изобретению, используемый в каучуковой композиции, сшиваемой с серой, обладающий пониженным гистерезисом в сшитом состоянии и содержащий сажу в  
 30 качестве усиливающего наполнителя, причем по меньшей мере один из указанных блоков состоит из полиизопрена и по меньшей мере другой блок состоит из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, мольное содержание звеньев одного или нескольких сопряженных диенов которого превышает 15%, является таковым, что;

- указанный блок, состоящий из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, является функционализированным, связанным или звездообразным с помощью агента функционализации, связывания или образования звездообразной структуры, содержащего соответственно одну, две или по меньшей мере три  
 40 эпоксидные группы, и что

- указанные один или несколько блоков полиизопрена имеют среднечисловую молекулярную массу  $M_{n1}$  от 2500 до 20000 г/мол, причем один или несколько указанных блоков, состоящих из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, имеют среднечисловую молекулярную массу  $M_{n2}$  от 65000 до 350000 г/мол и  
 45 содержание 1,4-транс-звеньев, которое равно или превышает 70%.

В соответствии с другим признаком изобретения функционализированный блок-сополимер является таковым, что указанный агент функционализации содержит моноэпоксидную группу, такую как группа простого моноглицидилового эфира, так что указанный сополимер является линейным двухблочным.

В соответствии с другим признаком изобретения связанный блок-сополимер согласно изобретению является таковым, что указанный связывающий агент содержит диэпоксидную группу, такую как группа простого бис(глицидилового)

эфира, так что полученный сополимер является линейным трехблочным, причем два концевых блока являются полиизопреновыми.

Предпочтительно в качестве связывающего агента используют бис(4-глицидилоксифенил)метан.

В соответствии с другим признаком изобретения звездообразный блок-сополимер является таковым, что указанный агент образования звездообразной структуры содержит группу с  $n$  эпоксидными функциями, причем  $n$  обозначает целое натуральное число, которое равно или больше 3, так что полученный сополимер является разветвленным с  $n$  ответвлениями, при этом каждое ответвление содержит два блока, из которых концевой блок является полиизопреновым.

Этот агент образования звездообразной структуры содержит тетраэпоксидную группу для получения разветвленного сополимера с 4 ответвлениями, такую как бис(4-(диглицидиламино)фенил)метан, или больше 4 эпоксидных функциональных групп, соединенных между собой атомами азота для получения больше четырех ответвлений.

Предпочтительно блок-сополимер согласно изобретению является таковым, что отношение указанных среднечисловых молекулярных масс  $M_{n1}/M_{n2}$  составляет от 5 до 20%.

Также предпочтительно блок-сополимер согласно изобретению является таковым, что диеновый эластомер, содержащийся в указанном или в каждом блоке, отличном от полиизопрена, является сополимером бутадиена и винилароматического соединения, такого как стирол.

Также предпочтительно блок-сополимер согласно изобретению является таковым, что указанный или каждый полиизопреновый блок содержит по существу от 1 до 20% виниловых звеньев 3,4 и 1,2.

Каучуковая композиция согласно изобретению содержит усиливающий наполнитель, полностью или частично состоящий из сажи и является таковой, что содержит указанный функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер, такой как описан выше, в связи с чем эта композиция, с одной стороны, в несшитом состоянии обладает улучшенной технологичностью и в сшитом состоянии пониженным гистерезисом и, с другой стороны, является пригодной для протектора пневматической шины, обладающей пониженным сопротивлением качению.

Предпочтительно содержание этого блок-сополимера в композиции согласно изобретению превышает 50 мас.ч и может достигать 100 мас.ч (мас.ч - массовые части на сто частей эластомера(-ров)) и более предпочтительно составляет 100 мас.ч.

Предпочтительно этот усиливающий наполнитель содержит в основном сажу (т.е. массовую фракцию, превышающую 50%).

Также предпочтительно усиливающий наполнитель содержит сажу в количестве, превышающем 40 мас.ч (мас.ч - массовые части на сто частей эластомера(-ров)).

В качестве сажи пригодны любые сажи, имеющиеся в продаже или традиционно используемые для производства пневматических шин и, в частности, протекторов, более конкретно сажи типа HAF, ISAF, SAF и предпочтительно сажи серий 200 или 300. В качестве неограничительного примера таких саж можно назвать сажи N234, N339, N347, N375, а также сажи серии 100, такие как N115 или N134.

Конечно, под «сажами» подразумевают также смесь различных саж, которую используют для того, чтобы полностью или частично образовать указанный усиливающий наполнитель.

Усиливающий наполнитель может, кроме того, содержать усиливающий неорганический наполнитель в меньшем количестве (т.е. массовую фракцию, которая составляет менее 50%).

В настоящей заявке под «усиливающим неорганическим наполнителем» понимают, как известно, неорганический или минеральный наполнитель, независимо от его цвета и его происхождения (природного или синтетического), называемый также «белым» или «светлым» в отличие от сажи, причем указанный неорганический наполнитель способен самостоятельно без другого средства, такого как промежуточный связывающий агент, усиливать каучуковую композицию для пневматической шины, иными словами, способен заменять при выполнении своей усиливающей функции традиционный наполнитель в виде сажи, применяемый для производства пневматической шины.

Предпочтительно усиливающий неорганический наполнитель полностью или по меньшей мере в большей степени представляет собой кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ).

Используемым кремнеземом может быть любой усиливающий кремнезем, известный специалисту в данной области, в частности, любой осажденный или пирогенный кремнезем, поверхность BET, а также удельная поверхность СТАВ которого обе составляют менее  $450 \text{ м}^2/\text{г}$ , даже если осажденные высокодисперсные кремнеземы являются предпочтительными.

В настоящем описании удельную поверхность BET определяют известным методом Brunauer-Emmett-Teller, описанным в “Journal of American Chemical Society” Vol. 60, стр. 309, февраль 1938, и в соответствии со стандартом AFNOR-NFT-45007(ноябрь 1987); удельная поверхность СТАВ является внешней поверхностью, определяемой в соответствии с тем же стандартом AFNOR-NFT-45007, ноябрь 1987.

Под высокодисперсным кремнеземом понимают любой кремнезем, обладающий очень важной способностью к дезагломерации и образованию дисперсии в эластомерной матрице, которую можно наблюдать известным способом путем электронной или оптической микроскопии на тонких срезах. В качестве неограничительных примеров таких предпочтительных высокодисперсных кремнеземов можно назвать кремнезем Perkasil KS 430 фирмы Akzo, кремнезем BV 3380 фирмы Degussa, кремнеземы Zeosil 1165 MP и 1115 MP фирмы Rhodia, кремнезем Hi-Sil 2000 фирмы PPG, кремнеземы Zeopol 8741 или 8745 фирмы Huber, осажденные обработанные кремнеземы, такие как, например, кремнеземы «с присутствием» алюминия, описанные в патентном документе EP-A-735088.

Физическое состояние, в котором находит усиливающий неорганический наполнитель, может быть любым: порошкообразным, в виде микрогранул, гранул или шариков. Конечно под усиливающим неорганическим наполнителем подразумевают также смеси различных усиливающих неорганических наполнителей, в частности, высокодисперсных кремнеземов, таких как описаны выше.

Например, в качестве усиливающего неорганического наполнителя подходят смеси сажа/кремнезем или сажи, частично или полностью покрытые кремнеземом.

В качестве усиливающих неорганических наполнителей подходят также модифицированные сажи, такие как сажи, выпускаемые фирмой SABOT под наименованием “CRX 2000”, которые описаны в WO-A-96/37547, глиноземы (формулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), такие как высокодисперсные глиноземы, которые описаны в европейском патенте EP-A-810258, или гидроксиды алюминия, такие как описаны в WO-A-99/28376.

Каучуковая композиция согласно изобретению может, кроме того, традиционно содержать агент образования связи усиливающего неорганического наполнителя с эластомерной матрицей (называемый также связывающим агентом), функция которого заключается в том, чтобы обеспечивать достаточную связь (или

соединение) химической или физической природы между возможным усиливающим неорганическим наполнителем и матрицей, способствуя диспергированию указанного неорганического наполнителя внутри указанной матрицы.

Как известно, в присутствии усиливающего неорганического наполнителя необходимо использовать связывающий агент, функция которого заключается в обеспечении достаточного химической и/или физической связи между неорганическим наполнителем (поверхностью его частиц) и эластомером.

Такой связывающий агент, следовательно, являющийся по меньшей мере бифункциональным, может, например, иметь упрощенную общую формулу “Y-T-X”, в которой:

- Y обозначает функциональную группу (функция “Y”), способную к образованию физической и/или химической связи с неорганическим наполнителем, причем такая связь может устанавливаться, например, между атомом кремния связывающего агента и поверхностными гидроксильными группами неорганического наполнителя (т.е. поверхностными силанолами в случае кремнезема),

- X обозначает функциональную группу (функция “X”), способную к образованию физической и/или химической связи с диеновым эластомером, т.е. посредством атома серы,

- T обозначает двухвалентную группу, связывающую Y и X.

Можно использовать любой связывающий агент, способный эффективно обеспечивать в диеновых каучуковых композициях, применяемых для производства протекторов пневматических шин, связь между усиливающим неорганическим наполнителем, таким как кремнезем, и диеновым эластомером, в частности органосиланами и полифункциональными полиорганосилоксанами, содержащими функции X и Y.

Более конкретно используют полисульфированные силаны, называемые «симметричными» и «асимметричными» в зависимости от их конкретной структуры, такие как описаны, например, в патентных документах FR 2149339, FR 2206330, US 3842111, US 3873489, US 3978103, US 3997581, US 4002594, US 4072701, US 4129585, US 5580919, US 5583245, US 5650457, US 5663358, US 5663395, US 5663396, US 5674932, US 5675014, US 5684171, US 5684172, US 5696197, US 5708053, US 5892085, EP 1043357, WO 02/083782.

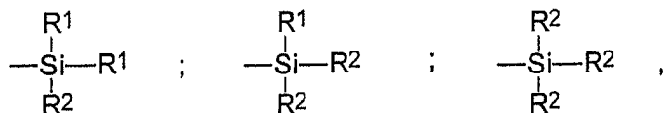
В частности, для применения согласно изобретению, причем нижеследующее определение не имеет ограничительного характера, пригодными являются полисульфированные силаны, называемые «симметричными» следующей общей формулы (I):

**(I)  $Z-A-S_n-A-Z$ , в которой:**

- n обозначает целое число от 2 до 8 (предпочтительно от 2 до 5);

- A обозначает двухвалентный углеводородный радикал (предпочтительно алкиленовые группы  $C_1-C_{18}$  или ариленовые группы  $C_6-C_{12}$ , более предпочтительно алкилены  $C_1-C_{10}$ , более конкретно,  $C_1-C_4$ , в частности пропилен);

- Z имеет одну из следующих формул



5

в которых:

- радикалы  $\text{R}^1$ , замещенные или незамещенные, одинаковые или отличающиеся друг от друга, обозначают группу алкила  $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ , циклоалкила  $\text{C}_5\text{--C}_{18}$ , или арила  $\text{C}_6\text{--C}_{18}$  (предпочтительно группы алкила  $\text{C}_1\text{--C}_6$ , циклогексила или фенила, в частности группы алкила  $\text{C}_1\text{--C}_4$ , более конкретно метил и/или этил);

- радикалы  $\text{R}^2$ , замещенные или незамещенные, одинаковые или отличающиеся друг от друга, обозначают группу алкоксила  $\text{C}_1\text{--C}_{18}$  или циклоалкоксила  $\text{C}_5\text{--C}_{18}$ , (предпочтительно группу, выбранную из алкоксилов  $\text{C}_1\text{--C}_8$  и циклоалкоксилов  $\text{C}_5\text{--C}_8$ , более предпочтительно группу, выбранную из алкоксилов  $\text{C}_1\text{--C}_4$ , более конкретно метоксил и этоксил).

В случае смеси полисульфированных алкоксисиланов вышеуказанной формулы (I), в частности, обычных, имеющих в продаже смесей, среднее значение чисел "n" является дробным числом, предпочтительно от 2 до 5, более предпочтительно около 4. Однако изобретение можно также преимущественно осуществлять с использованием, например, дисульфированных алкоксисиланов ( $n=2$ ).

В качестве примеров полисульфированных силанов можно более конкретно назвать полисульфиды (в частности, дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис(алкоксил( $\text{C}_1\text{--C}_4$ ))алкил( $\text{C}_1\text{--C}_4$ ))силлил-алкил( $\text{C}_1\text{--C}_4$ )), как например, полисульфиды бис(3-триметоксисиллилпропил) или бис(3-триэтоксисиллилпропил). Из указанных соединений, в частности, используют тетрасульфид бис(3-триэтоксисиллилпропил), сокращенно TESPT, формулы  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$  или дисульфид бис(триэтоксисиллилпропил), сокращенно TESPД, формулы  $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]_2$ .

TESPD выпускает, например, фирма Degussa под наименованием Si75 (в виде смеси дисульфида-75 мас.% и полисульфидов), или фирма Witco под наименованием Silquest A1589. TESPT выпускает, например, фирма Degussa под наименованием Si69 (или X505, если его 50 мас.% нанесены на сажу) или фирма Osi Specialities под наименованием Silquest A1289 (в обоих случаях коммерческая смесь полисульфидов имеет среднечисловое значение n, близкое к 4).

Следует также привести в качестве примеров предпочтительных связывающих агентов полисульфиды (в частности дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис(моноалкоксил( $\text{C}_1\text{--C}_4$ ))диалкил( $\text{C}_1\text{--C}_4$ ))силлилпропил), более конкретно тетрасульфид бис-моноэтоксидиметилсиллилпропила, такой как описан в упомянутой выше заявке WO 02/083782.

В качестве примеров связывающих агентов, кроме вышеупомянутых полисульфированных алкоксисиланов следует, в частности, упомянуть бифункциональные полиорганосилоксаны, такие как описаны выше в заявках WO 01/96442 или WO 01/96422, или полисульфиды гидроксисилана, такие как описаны в упомянутых выше заявках WO 02/30939 и WO 02/31041.

Композиции согласно изобретению содержат помимо эластомерной матрицы указанный усиливающий наполнитель и возможно агент образования связи между неорганическим усиливающим наполнителем и эластомером(-ами), все или часть

других добавок, традиционно используемых в каучуковых смесях, таких как пластификаторы, пигменты, антиоксиданты, антиозонирующие воски, систему сшивания на основе серы, и/или пероксида, и/или бисмалеимидов, ускорители сшивания, масло, способствующее растяжению, возможно, один или несколько  
 5 агентов покрытия усиливающего неорганического наполнителя, такие как алкоксисиланы, полиолы, амины и т.д.

Протектор пневматической шины согласно изобретению является таковым, что содержит каучуковую композицию, сшиваемую или сшитую, такую, как описано  
 10 выше.

Покрышка пневматической шины согласно изобретению такова, что содержит этот протектор.

Указанные выше признаки настоящего изобретения, а также другие признаки будут более понятны при чтении следующего описания нескольких примеров  
 15 осуществления изобретения, приведенных в качестве иллюстрации, не имеющих ограничительного характера.

- В нижеследующих примерах вязкость по Муни ML (1+4) при 100°C измеряют в соответствии со стандартом ASTM D 1646 1999 г., сокращенно ML.

- Для определения среднечисловых молекулярных масс  $M_n$  полученных сополимеров применяли метод SEC (вытеснительная хроматография по размеру). В соответствии с этим методом проводили физическое разделение макромолекул по их  
 20 размерам соответственно в разбухшем состоянии в колонках, заполненных пористой стационарной фазой.

Для указанного разделения применяли хроматограф, выпускаемый под названием «WATERS» модели «150C». Использовали комплект из двух колонок «WATERS» типа «STYRAGEL HT6E».

- Кроме того, применяли метод ядерного магнитного резонанса углерода 13 (ЯМР  
 30  $^{13}\text{C}$ ) для определения характеристик микроструктуры полученных эластомеров. Подробно эта характеристика приводится ниже.

Анализы ЯМР $^{13}\text{C}$  проводили с помощью спектрометра “Bruker AM250”. Номинальная частота углерода 13 составляет 62,9 МГц. Для количественного анализа спектры регистрировали без эффекта “Overhauser Nucleaire”(NOE). Ширина  
 35 спектральной полосы составляет 240 мд. Применяемый угловой импульс является импульсом 90° продолжительностью 5 мкс. Развязка с низкой мощностью и при широкой протонной полосе применялась для устранения скалярного взаимодействия  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  в процессе получения  $^{13}\text{C}$ . Время повтора последовательности составляло 4  
 40 секунды. Число аккумулярованных переходов для увеличения отношения сигнал/шум составляет 8192. Спектры калибровали по полосе  $\text{CDCl}_3$  при 77 мд.

- Применяли также метод количественного определения, называемый «ближним инфракрасным» (NIR), непрямой метод с использованием «контрольных»  
 45 эластомеров, микроструктуру которых измеряли методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Использовали количественное соотношение (закон Beer-Lambert), существующее между распределением мономеров в эластомере и формой спектра NIR последнего.

#### А) Калибрование

- Получали соответствующие спектры «контрольных» эластомеров.

- Создавали математическую модель, связывающую микроструктуру с данным спектром методом регрессии PLS (Partial Least Squares), основанным на факториальном анализе спектральных данных. В двух указанных ниже документах



подробно излагают теорию и практику такого метода анализа

«мультиизменяющихся» данных:

(1) P.GELADI et B/R/KOWALSKI

“Partial Least Squares Regression: a tutorial”,  
Analytica Chimica Acta, vol. 185, 1-17 (1986).

(2) M.TENENHAUS

“La regression PLS-Theorie et pratique”  
Paris, Editions Technip (1998).

2) Измерения:

- Регистрировали спектр образца.

- Осуществляли расчет микроструктуры.

### ПРИМЕРЫ

Сравнение связанных трехблочных сополимеров А и А' согласно изобретению с «контрольными» несвязанными сополимерами В и С

1) Получение сополимера А с тремя блоками IR-SBR-IR, связанного согласно изобретению

- Получение сокатализатора, входящего в каталитическую систему согласно изобретению

В бутыль объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят 15 мл циклогексана,  $3,8 \cdot 10^{-3}$  моль этилдигликолята бария (компонент В, растворенный в циклогексане) и  $13,3 \cdot 10^{-3}$  моль триоктилалюминия (компонент А, растворенный в циклогексане). Эту смесь встряхивают в течение 20 мин при 40°C и получают указанный сокатализатор.

- Получение полимерного инициатора С, образованного из литийсодержащего полиизопрена

В бутыль объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят 154 мл циклогексана и 44 мл (30 г) изопрена. Добавляют  $3 \cdot 10^{-3}$  моль s-BuLi и проводят полимеризацию при 50°C в течение 45 минут. Полученный литийсодержащий полиизопрен с  $M_n=10000$  г/моль хранят в атмосфере азота в морозильной камере при температуре -20°C.

- Сополимеризация с помощью каталитической системы согласно изобретению

В «контрольную» бутыль объемом 0,25 л в атмосфере азота и в другую такую же бутыль, используемую согласно изобретению, вводят циклогексан (154 мл), бутadiен и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,108/0,100. Добавляют 0,75 мл указанного сокатализатора (то есть 75 мкмоль эквивалента бария), затем 176 мкмоль указанного литийсодержащего полиизопрена. Полимеризацию проводят в каждой из двух бутылей при 80°C и через 35 минут степень превращения мономера составляет 75%. Этот показатель определяют путем взвешивания сухого экстракта при 110°C и пониженном давлении, составляющем 200 мм рт.ст.

В «контрольной бутылки», соержащей продукт полимеризации, полимеризацию останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («начальная» вязкость) составляет 1,25 дл/г.

- Связывание с помощью связывающего агента согласно изобретению:

В другую бутылку, содержащую тот же продукт полимеризации, впрыскивают раствор бис(4-глицидилоксибензил)метана (105 мкмоль).

Отношение бис(4-глицидилоксибензил)метан/Li таким образом составляет 0,60.

Через 15 минут от начала проведения реакции при 80°C, реакцию связывания останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая «конечная» вязкость составляет 1,82 дл/г.

Скачок вязкости, определяемый как отношение «конечной» вязкости к указанной

«начальной» вязкости, составляет в данном случае 1,45. Вязкость ML связанного таким образом полимера составляет 47.

Полученный таким образом сополимер А с тремя блоками IR-SBR-IR подвергают антиокислительной обработке путем добавления 0,5 части на сто частей эластомера (мсэ) 4,4'-метилтен-бис-2,6-третбутилфенола и 0,3 части на сто частей эластомера (мсэ) N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин. Этот сополимер получают путем сушки в сушильной камере при 50°C в токе азота.

Молекулярная масса  $M_n$  указанного сополимера А, определяемая методом SEC, составляет 101000 г/моль. Содержание остаточного свободного полиизопрена, определяемое методом SEC, ниже 2%.

Микроструктуру сополимера А определяют методом ЯМР<sup>13</sup>C:

массовое содержание BR 1,4-транс составляет 79%, BR 1,4-цис составляет 16% и BR 1,2 составляет 5% (каждый из этих трех показателей относится к звеньям бутадиена);

массовое содержание стирола составляет 29%;

массовое содержание звеньев IR 3,4 составляет 8%, звеньев IR 1,4-транс составляет 24% и звеньев IR 1,4-цис составляет 68% (все три показателя относятся к полиизопреновому блоку).

Наконец, массовая фракция этого блока IR указанного сополимера А составляет 9,7%.

2) Получение сополимера А' с тремя блоками IR-SBR-IR, связанного согласно изобретению

- Получение сокатализатора, входящего в каталитическую систему согласно изобретению

В бутыль объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят 15 мл циклогексана,  $3,8 \cdot 10^{-3}$  моль этилдигликолята бария (компонент В, растворенный в циклогексане) и  $13,3 \cdot 10^{-3}$  моль триоктилалюминия (компонент А, растворенный в циклогексане). Эту смесь встряхивают в течение 20 мин при 40°C и получают указанный сокатализатор.

- Получение полимерного инициатора С, образованного из литийсодержащего полиизопрена

В бутыль объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят 154 мл циклогексана и 44 мл (30 г) изопрена. Добавляют  $3 \cdot 10^{-3}$  моль s-BuLi и проводят полимеризацию при 50°C в течение 45 минут. Полученный литийсодержащий полиизопрен с  $M_n=10000$  г/моль хранят в атмосфере азота в морозильной камере при температуре -20°C.

- Сополимеризация с помощью каталитической системы согласно изобретению

В «контрольную бутылку» объемом 0,25 л в атмосфере азота и в другую такую же бутылку, используемую согласно изобретению, вводят циклогексан (154 мл), бутадиен и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,125/0,083. Добавляют 0,87 мл указанного сокатализатора (то есть 87,5 мкмоль эквивалента бария), затем 206 мкмоль указанного литийсодержащего полиизопрена. Полимеризацию проводят в каждой из двух бутылок при 80°C и через 30 минут степень превращения мономера составляет 75%. Этот показатель определяют путем взвешивания сухого экстракта при 110°C и пониженном давлении, составляющем 200 мм рт.ст.

В «контрольной бутылке», содержащей продукт полимеризации, полимеризацию останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («начальная» вязкость) составляет 1,26 дл/г.

- Связывание с помощью другого связывающего агента согласно изобретению:

В другую бутылку, содержащую тот же продукт полимеризации, впрыскивают раствор 1,3-бутадиендиэпоксида (123 мкмоль).

Отношение 1,3-бутадиендиэпоксид/Li таким образом составляет 0,60. Через 15 минут с начала проведения реакции при 80°C, реакцию связывания останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая «конечная» вязкость составляет 1,75 дл/г.

Скачок вязкости, определяемый как отношение «конечной» вязкости к «начальной» вязкости, составляет в данном случае 1,39. Вязкость ML связанного таким образом полимера составляет 50.

Полученный таким образом сополимер A' с тремя блоками IR-SBR-IR подвергают антиокислительной обработке путем добавления 0,5 части на сто частей эластомера (мсэ) 4,4'-метилтен-бис-2,6-третбутилфенола и 0,3 части на сто частей эластомера (мсэ) N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин. Этот сополимер получают путем сушки в сушильной камере при 50°C в токе азота.

Молекулярная масса  $M_n$  указанного сополимера A', определяемая методом SEC, составляет 94000 г/моль. Содержание остаточного свободного полиизопрена, определяемое методом SEC, ниже 2%.

Микроструктуру сополимера A' определяют методом ЯМР<sup>13</sup>C:

массовое содержание BR 1,4-транс составляет 79%, BR 1,4-цис составляет 16% и BR 1,2 составляет 5% (каждый из этих трех показателей относится к звеньям бутадиена); массовое содержание стирола составляет 23%; массовое содержание звеньев IR 3,4 составляет 8%, звеньев IR 1,4-транс составляет 24% и звеньев IR 1,4-цис составляет 68% (все три показателя относятся к полиизопреновому блоку).

Наконец, массовая фракция блока IR в указанном сополимере A составляет 10%.

### **3) Получение «контрольного» несвязанного сополимера В с блоками IR-SBR**

- Получение сокатализатора, входящего в каталитическую систему согласно изобретению

В бутылку объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят 15 мл циклогексана,  $3,8 \cdot 10^{-3}$  моль этилдигликолята бария (компонент В, растворенный в циклогексане) и  $13,3 \cdot 10^{-3}$  моль триоктилалюминия (компонент А, растворенный в циклогексане). Эту смесь встряхивают в течение 20 мин при 40°C и получают указанный сокатализатор.

- Получение полимерного инициатора С, образованного из литийсодержащего полиизопрена

В бутылку объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят 154 мл циклогексана и 44 мл (30 г) изопрена. Добавляют  $3 \cdot 10^{-3}$  моль s-BuLi и проводят полимеризацию при 50°C в течение 45 минут. Полученный литийсодержащий полиизопрен с  $M_n=10000$  г/моль хранят в атмосфере азота в морозильной камере при температуре -20°C.

- Сополимеризация с помощью каталитической системы согласно изобретению

В бутылку объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят циклогексан (154 мл), бутадиен и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,108/0,100. Добавляют 0,49 мл указанного сокатализатора (то есть 50 мкмоль эквивалента бария), затем 118 мкмоль указанного литийсодержащего полиизопрена. Полимеризацию проводят при 80°C, и через 40 минут степень превращения мономера составляет 68%. Этот показатель определяют путем взвешивания сухого экстракта при 110°C и пониженном давлении, составляющем 200 мм рт.ст. Полимеризацию останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость составляет 1,53 дл/г. Вязкость ML полученного двухблочного сополимера В составляет 53.

Этот сополимер В с блоками IR-SBR подвергают антиокислительной обработке

путем добавления 0,35 части на сто частей эластомера (мсэ)

4,4'-метилтен-бис-2,6-третбутилфенола и 0,10 мсэ

N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин. Этот сополимер получают путем сушки в сушильной камере при 60°C в токе азота.

Молекулярная масса  $M_n$  указанного сополимера В, определяемая методом SEC, составляет 100000 г/моль. Содержание остаточного свободного полиизопрена, определяемое методом SEC, ниже 2%.

Микроструктуру сополимера А определяют методом ЯМР<sup>13</sup>С:

массовое содержание BR 1,4-транс составляет 79%, BR 1,4-цис составляет 16% и BR 1,2 составляет 5% (каждый из этих трех показателей относится к звеньям бутадиена);

массовое содержание стирола составляет 32%;

массовое содержание звеньев IR 3,4 составляет 8%, звеньев IR 1,4-транс составляет 24% и звеньев IR 1,4-цис составляет 68% (все три показателя относятся к полиизопреновому блоку).

Наконец, массовая фракция блока IR указанного сополимера А составляет 5,5%.

#### 4) Получение «контрольного» несвязанного сополимера С SBR:

Этот «контрольный» SBR С получают сополимеризацией стирола и бутадиена как указано выше в пункте 3), за исключением того, что сополимеризацию инициируют с помощью н-бутиллития в качестве литийсодержащего инициатора вместо вышеупомянутого литийсодержащего полиизопрена (используют тот же вышеуказанный сокатализатор).

В бутылку объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят циклогексан (154 мл), бутадиен и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,108/0,100. Добавляют 0,85 мл указанного сокатализатора (то есть 85 мкмоль эквивалента бария), затем 234 мкмоль н-бутиллития. Полимеризацию проводят при 80°C и через 22 минуты степень превращения мономера составляет 50%. Этот показатель определяют путем взвешивания сухого экстракта при 110°C и при пониженном давлении, составляющем 200 мм рт.ст. Полимеризацию останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость составляет 1,59 дл/г. Вязкость ML полученного сополимера SBR С составляет 49.

Полученный SBR С подвергают указанной антиокислительной обработке в тех же рабочих условиях сушки.

Молекулярная масса  $M_n$  указанного SBR С, определяемая методом SEC, составляет 110000 г/моль.

Микроструктуру указанного «контрольного» SBR С определяют методом ближней инфракрасной спектроскопии (NIR):

массовое содержание BR 1,4-транс составляет 84%, BR 1,4-цис составляет 13% и BR 1,2 составляет 3% (каждый из этих трех показателей относится к звеньям бутадиена);

массовое содержание стирола составляет 27%.

#### Формула изобретения

1. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера, используемого в каучуковой композиции, сшиваемой серой, содержащей сажу и обладающей пониженным гистерезисом в сшитом состоянии, причем по меньшей мере один из указанных блоков состоит из полиизопрена, и по меньшей мере другой блок состоит из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, мольное содержание звеньев одного или нескольких сопряженных диенов которого превышает 15%, отличающийся тем, что указанный способ

включает:

(i) сополимеризацию одного или нескольких мономеров, содержащих по меньшей мере один сопряженный диен, отличный от изопрена, с помощью каталитической системы, содержащей углеводородный растворитель, галогенированное или негалогенированное металлоорганическое соединение А металла группы IIIA, соединение В щелочно-земельного металла и полимерный инициатор С, содержащий связь C-Li, который образован нефункционализированным мономером, содержащим полиизопреном, предназначенным для образования указанного или каждого полиизопренового блока, причем указанные один или несколько блоков полиизопрена имеют среднечисловую молекулярную массу  $M_{n1}$  от 2500 до 20000 г/мол., с тем, чтобы один или несколько указанных блоков, содержащих диеновый эластомер, отличный от полиизопрена, содержал 70% или более 1,4-транс-звеньев и имел среднечисловую молекулярную массу  $M_{n2}$  от 65000 до 350000 г/мол. и

(ii) добавление в продукт указанной сополимеризации функционализирующего, связывающего или образующего звездообразную структуру агента, содержащего соответственно одну, две или по меньшей мере три эпоксидные группы, для функционализации, связывания или образования звездообразной структуры указанного блока, состоящего из диенового эластомера, отличного от полиизопрена.

2. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент содержит соответственно одну, две или по меньшей мере три глицидиловые группы.

3. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.2, отличающийся тем, что функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуры агент, содержит соответственно одну, две или по меньшей мере три группы простого глицидилового эфира.

4. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.3, отличающийся тем, что указанная или каждая группа простого глицидилового эфира связана с группой алкила, циклоалкила, арила или аралкила.

5. Способ получения функционализированного блок-сополимера по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что он включает стадию добавления указанного функционализирующего агента, содержащего моноэпоксидную группу, такую как группа простого моноглицидилового эфира, для получения линейного двухблочного сополимера.

6. Способ получения связанного блок-сополимера по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что включает стадию добавления указанного связывающего агента, содержащего диэпоксидную группу, такую как группа простого бис(глицидилового) эфира, для получения линейного трехблочного сополимера, каждый из двух концевых блоков которого состоит из полиизопрена.

7. Способ получения связанного блок-сополимера по п.6, отличающийся тем, что в качестве связывающего агента используют бис(4-глицидилоксибензил)метан.

8. Способ получения звездообразного блок-сополимера по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что включает стадию добавления указанного образующего звездообразную структуру агента, содержащего группу с n эпоксидными функциями, причем n обозначает целое натуральное число, которое равно или больше 3, для получения разветвленного сополимера с n ответвлениями, при этом каждое

ответвление содержит два блока, из которых концевой блок состоит из полиизопрена.

9. Способ получения звездообразного блок-сополимера по п.8, отличающийся тем, что указанный образующий звездообразную структуру агент содержит тетраэпоксидную группу для получения разветвленного сополимера с 4 ответвлениями.

10. Способ получения звездообразного блок-сополимера по п.9, отличающийся тем, что указанный образующий звездообразную структуру агент является бис(4-(диглицидиламино)фенил)метаном.

11. Способ получения звездообразного блок-сополимера по п.8, отличающийся тем, что указанный образующий звездообразную структуру агент содержит более 4 функциональных эпоксидных групп, связанных между собой атомами азота.

12. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент является таковым, что мольное отношение функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент/Li составляет от 0,2 до 1.

13. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что отношение указанных среднечисловых молекулярных масс  $M_{n1}/M_{n2}$  составляет от 5 до 20%.

14. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что указанная каталитическая система содержит сокатализатор, являющийся продуктом взаимодействия в указанном углеводородном растворителе указанного соединения А и указанного соединения В, и указанного полимерного инициатора С.

15. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.14, отличающийся тем, что:

на первой стадии готовят сокатализатор, приводя во взаимодействие друг с другом указанные металлические соединения А и В в указанном углеводородном растворителе; затем

на второй стадии вводят в контакт указанный сокатализатор со средой полимеризации, содержащей указанный или указанные мономеры, подлежащие сополимеризации в растворе в растворителе полимеризации, за исключением указанного полимерного инициатора С; затем

на третьей стадии проводят взаимодействие смеси, полученной на указанной второй стадии, с помощью указанного полимерного инициатора С; затем

на четвертой стадии в продукт сополимеризации вводят указанный функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент, далее останавливают реакцию функционализации, связывания или образования звездообразной структуры для получения указанного функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

16. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.14, отличающийся тем, что:

на первой стадии готовят сокатализатор, приводя во взаимодействие друг с другом указанные металлические соединения А и В в указанном углеводородном растворителе; затем

на второй стадии полимерный инициатор С вводят в сокатализатор, полученный на первой стадии; затем

на третьей стадии полученную таким образом каталитическую систему вводят в среду полимеризации, содержащую указанный или указанные мономеры, подлежащие сополимеризации в растворе в растворителе полимеризации; затем на четвертой стадии в продукт сополимеризации вводят указанный функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент, далее останавливают реакцию функционализации, связывания или образования звездообразной структуры для получения указанного функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

17. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что:

на первой стадии получают предварительную смесь указанных соединений А и С в указанном углеводородном растворителе; затем

на второй стадии эту предварительную смесь вводят в среду полимеризации, содержащую указанный или указанные мономеры, подлежащие сополимеризации в растворе в растворителе полимеризации; затем

на третьей стадии вводят указанное соединение В в смесь, полученную на указанной второй стадии; затем

на четвертой стадии в продукт сополимеризации вводят указанный функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент, далее останавливают реакцию функционализации, связывания или образования звездообразной структуры для получения указанного функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

18. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что указанное соединение А является триалкилалюминием, число атомов углерода которого составляет от 1 до 12, таким как триоктилалюминий.

19. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что указанное соединение В является алколюлятом бария, стронция или кальция, таким как этилдигликолят или нонилфеноксид бария.

20. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.15 или 16, отличающийся тем, что на указанной первой стадии получают предварительную смесь соединений А и В в указанном углеводородном растворителе так, что мольное отношение А/В составляет от 0,5 до 5, затем нагревают указанную предварительную смесь до температуры от 20 до 120°C.

21. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что указанный углеводородный растворитель содержит толуол и/или циклогексан.

22. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что мольное отношение соединения С/соединение В составляет от 0,2 до 4.

23. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что указанный диеновый эластомер, образующий указанный или каждый блок, отличный от полиизопрена, является сополимером бутадиена и винилароматического соединения, такого как стирол.

24. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер, используемый в каучуковой композиции, сшиваемой серой, содержащий сажу в качестве усиливающего наполнителя и обладающий пониженным гистерезисом в

сшитом состоянии, причем по меньшей мере один из указанных блоков состоит из полиизопрена, и по меньшей мере другой блок состоит из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, мольное содержание звеньев одного или нескольких сопряженных диенов которого превышает 15%, отличающийся тем, что:

указанный блок, состоящий из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, является функционализированным, связанным или звездообразным с помощью агента функционализации, связывания или образующего звездообразную структуру, содержащего соответственно одну, две или по меньшей мере три

эпоксидные группы, и что

указанные один или несколько блоков полиизопрена имеют среднечисловую молекулярную массу  $M_{n1}$  от 2500 до 20000 г/мол., причем один или несколько указанных блоков, содержащих диеновый эластомер, отличный от полиизопрена, имеют среднечисловую молекулярную массу  $M_{n2}$  от 65000 до 350000 г/мол. и содержание 1,4-транс-звеньев, которое равно или превышает 70%.

25. Функционализированный блок-сополимер по п.24, отличающийся тем, что указанный функционализирующий агент содержит моноэпоксидную группу, такую как группа простого моноглицидилового эфира, так что указанный сополимер является линейным двухблочным.

26. Связанный блок-сополимер по п.24, отличающийся тем, что указанный связывающий агент содержит диэпоксидную группу, такую как группа простого бис(глицидилового) эфира, так что полученный сополимер является линейным трехблочным, причем оба концевых блока являются полиизопреном.

27. Связанный блок-сополимер по п.26, отличающийся тем, что в качестве указанного связывающего агента используют бис (4-глицидилоксифенил)метан.

28. Звездообразный блок-сополимер по п.24, отличающийся тем, что указанный образующий звездообразную структуру агент содержит группу с  $n$  эпоксидными функциями, причем  $n$  обозначает целое натуральное число, которое равно или больше 3, так что полученный сополимер является разветвленным с  $n$  ответвлениями, при этом каждое ответвление содержит два блока, из которых концевой блок является полиизопреновым.

29. Звездообразный блок-сополимер по п.28, отличающийся тем, что указанный образующий звездообразную структуру агент содержит тетраэпоксидную группу для получения разветвленного сополимера с 4 ответвлениями.

30. Звездообразный блок-сополимер по п.29, отличающийся тем, что указанный образующий звездообразную структуру агент является бис(4-(диглицидиламино)фенил)метаном.

31. Звездообразный блок-сополимер по п.28, отличающийся тем, что указанный образующий звездообразную структуру агент содержит больше 4 эпоксидных функциональных групп, соединенных между собой атомами азота.

32. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по любому из пп.24-31, отличающийся тем, что отношение указанных среднечисловых молекулярных масс  $M_{n1}/M_{n2}$  составляет от 5 до 20%.

33. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по п.24, отличающийся тем, что указанный диеновый эластомер, образующий указанный или каждый блок, отличный от полиизопрена, является сополимером бутадиена и винилароматического соединения, такого как стирол.

34. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по



п.24, отличающийся тем, что содержание виниловых 3,4- и 1,2-звеньев в указанном или каждом полиизопреновом блоке составляет, по существу, от 1 до 20%.

35. Сшиваемая или сшитая каучуковая композиция, обладающая пониженным гистерезисом в сшитом состоянии и используемая для протектора пневматической шины, причем указанная композиция содержит усиливающий наполнитель, полностью или частично состоящий из сажи, отличающаяся тем, что она содержит функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по любому из пп.24-34 в количестве, превышающем 50 мсэ и достигающем 100 мсэ, где мсэ - массовые части на сто частей эластомера(-ов).

36. Каучуковая композиция по п.35, отличающаяся тем, что она содержит указанный блок-сополимер в количестве 100 мсэ.

37. Каучуковая композиция по любому из пп.35 и 36, отличающаяся тем, что указанный усиливающий наполнитель содержит в основном сажу.

38. Каучуковая композиция по п.35, отличающаяся тем, что указанный усиливающий наполнитель содержит сажу в количестве, превышающем 40 мсэ.

39. Протектор пневматической шины, применяемый для понижения сопротивления качению пневматической шины, его содержащей, отличающийся тем, что содержит каучуковую композицию по любому из пп.35 и 38.

40. Пневматическая шина, обладающая пониженным сопротивлением качению, отличающаяся тем, что содержит протектор по п.39.