



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08F 236/08 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

B60C 11/00 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005138032/04, 04.05.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.05.2004(30) Конвенционный приоритет:
07.05.2003 FR 03 05589

(43) Дата публикации заявки: 27.08.2006

(45) Опубликовано: 10.09.2009 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1018521 A, 12.07.2000. EP 0709235 A,
01.05.1996. US 6271317 B1, 07.08.2001. RU
2114126 C1, 27.06.1998. RU 2058322 C1,
20.04.1996. GB 1516861, 05.07.1978.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 07.12.2005(86) Заявка РСТ:
EP 2004/004722 (04.05.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/099277 (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

полиизопрена, 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 монолитийсодержащим полиизопреном, предназначенным для образования указанного или каждого полиизопренового блока, и (ii) введение в продукт указанной сополимеризации функционализирующего, связывающего или образующего звездообразную структуру агента, содержащего группу ацетокси формулы $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, в которой n обозначает целое натуральное число от 0 до 4 и R и R' обозначают каждый группы алкила, циклоалкила, арила или аралкила, одинаковые или разные, для функционализации, связывания или образования звездообразной структуры указанного блока, состоящего из диенового эластомера, отличного от

полиизопрена, причем указанные один или несколько блоков полиизопрена имеют среднечисловую молекулярную массу M_{n1} от 2500 до 20000 г/мол., указанные один или несколько блоков, состоящих из диенового эластомера, имеют среднечисловую молекулярную массу M_{n2} от 65000 до 350000 г/мол. Также описан функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер, описана сшиваемая или сшитая каучуковая композиция, обладающая пониженным гистерезисом в сшитом состоянии, содержащая усиливающий наполнитель, полностью или частично состоящий из сажи, и содержащая описанный выше функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер. Описан протектор пневматической шины, содержащий указанную выше каучуковую композицию, а также описана пневматическая шина, содержащая указанный выше протектор. Технический результат - понижение гистерезиса сшитой каучуковой композиции. 5 н. и 31 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)*C08F 297/04* (2006.01)*C08F 236/08* (2006.01)*C08F 8/00* (2006.01)*C08L 53/02* (2006.01)*B60C 11/00* (2006.01)*C08K 3/06* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005138032/04, 04.05.2004**(24) Effective date for property rights:
04.05.2004(30) Priority:
07.05.2003 FR 03 05589(43) Application published: **27.08.2006**(45) Date of publication: **10.09.2009 Bull. 25**(85) Commencement of national phase: **07.12.2005**(86) PCT application:
EP 2004/004722 (04.05.2004)(87) PCT publication:
WO 2004/099277 (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 FOR PREPARATION OF BLOCK-COPOLYMERS FOR PNEUMATIC TYRE TREAD COMPOSITION AND SAID COPOLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method for preparation of functionalised, bound or star-block copolymer used in sulphur-cured rubber composition containing carbon char and having in cured state decreased hysteresis with at least one of said blocks containing polyisoprene and at least one other block consisting of diene elastomer different from polyisopren with mole content of repeating units of one or more of conjugated dienes exceeding 15% includes: copolymerisation of one or more monomers containing at least one conjugated diene different from polyisoprene with catalytical system containing hydrocarbon solvent halogenated or unhalogenated metal-organic compound A of the group IIIA metal, alkaline-earth metal compound B and polymer initiator C containing bound C-Li formed by unfunctionalised monolithium-containing

polyisopren intended for formation of the said block or every polyisoprene block and (ii) adding to the product of the said polymerisation of the functionalising, binding or star-shape forming agent containing acetoxy group of formula $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4n}$ whereat n is integer natural number from 0 to 4 and R and R' each represents following groups: alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, same or different, for functionalisation or binding or forming of star-shape structure of the said block consisting of diene elastomer different from polyisopren. The said one or more polyisopren blocks have number average molecular mass M_{n1} from 2500 to 20000 g/mole, the said one or more diene elastomer blocks have number average molecular mass M_{n2} from 65000 to 350000 g/mole. Functionalised, bound or star-block copolymer, curable or cured rubber composition with lowered hysteresis in cured state, containing

reinforcing filler completely or partially consisting of carbon char and containing aforementioned functionalised, bound or star-block copolymer are described also. Pneumatic tyre tread containing aforementioned rubber composition is described as

well as pneumatic tyre containing described above tread.

EFFECT: hysteresis decrease of cured the rubber composition.

36 cl, 5 ex

R U 2 3 6 6 6 6 8 C 2

R U 2 3 6 6 6 6 8 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 патент 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 арилалкоксисилана, 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 полиизопренполистирола, 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.Nalasa, 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 или образующего звездообразную структуру агента, содержащего группу ацетокси формулы (1) $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, в которой n обозначает целое натуральное число от 0 до 4 и R и R' обозначают каждый группы алкила, циклоалкила, арила или аралкила, одинаковые или разные, для функционализации, связывания или образования звездообразной структуры указанного блока, состоящего из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, позволяет получить функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер, используемый 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.

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

В качестве диенового эластомера, мольное 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-C1-C5)-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.

В соответствии с другим признаком изобретения один или каждый блок, отличный от полиизопрена, имеет содержание 1,4-транс-звеньев, которое равно или выше 70%.

В соответствии с другим признаком изобретения один или каждый полиизопреновый блок (IR) сополимера согласно изобретению содержит по существу от 1 до 20% виниловых групп (3,4 и 1,2).

В соответствии с другим признаком изобретения 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.

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%.

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; β -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, α -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; цетилов 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 монокатионсодержащий 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:

- 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 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 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, полученной на указанной второй стадии, затем

- на четвертой стадии в продукт сополимеризации вводят указанный функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент,

и далее останавливают реакцию функционализации, связывания или образования звездообразной структуры для получения указанного функционализированного, 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

- 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

- 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

- на четвертой стадии в продукт сополимеризации вводят указанный функционализирующий, связывающий или образующий звездообразную структуру агент,

и далее останавливают реакцию функционализации, соединения или образования звездной структуры для получения указанного функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

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.

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 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,

и далее останавливают реакцию функционализации, соединения или образования звездообразной 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 мол·л⁻¹, предпочтительно от 0,03 до 0,25 моль·л⁻¹.

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, со ссылкой на указанную формулу (1) следует указать, что группы R и R' могут содержать переменное число атомов углерода, которое может, например, достигать 22 (т.е. от 1 до 22 атомов углерода в алкильных группах и от 6 до 22 атомов углерода в группах циклоалкила, арила или аралкила).

Для получения функционализированного блок-сополимера согласно изобретению (т.е. по определению с одним концом цепи) используют функционализирующий агент указанной формулы (1), в которой n=3, т.е. R₃-Sn-(O-CO-R'), причем полученный сополимер является линейным двухблочным (т.е. IR-SBR).

В качестве примера функционализирующего агента, используемого согласно изобретению, можно назвать трибутилацетат олова.

Для получения связанного блок-сополимера согласно изобретению используют связывающий агент формулы (1), в которой n=2, т.е. R₂-Sn-(O-CO-R')₂, причем этот сополимер является линейным трехблочным сополимером, при этом оба концевых блока являются полиизопреновыми (IR-SBR-IR).

Предпочтительно в качестве связывающего агента используют дибутилдиацетат олова.

Можно также без ограничения использовать другие связывающие агенты формулы (1), такие как дибутилдилаурат олова или дибутилдистеарат олова.

Для получения звездообразного блок-сополимера согласно изобретению используют образующий звездообразную структуру агент формулы (1), в которой $n=0$ или 1, т.е. $\text{Sn}-(\text{O}-\text{CO}-\text{R}')_4$ или $\text{R}_1-\text{Sn}-(\text{O}-\text{CO}-\text{R}')_3$ соответственно для получения разветвленного сополимера с четырьмя или тремя ответвлениями, при этом каждое ответвление в этих двух случаях содержит два блока, из которых концевой блок является полиизопреновым (4 или 3 ответвления с блоками SBR-IR).

В качестве примера таких образующих звездообразные структуры агентов, используемых согласно изобретению, можно назвать бутилтриацетат олова ($n=1$) и тетраацетат олова ($n=0$).

Можно также использовать без ограничения другие образующие звездообразные структуры агенты формулы (1), такие как этилтристеарат олова, бутилтриоктаноат олова, бутилтристеарат олова или бутилтрилаурат олова.

В соответствии с предпочтительным признаком изобретения введение указанного модифицирующего агента осуществляют так, что мольное отношение Sn/Li (т.е. модифицирующий агент/литийсодержащий полиизопрен) составляет от 0,2 до 1 и более предпочтительно от 0,3 до 0,8. Действительно, испытания, проведенные в рамках настоящего изобретения, 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 Sn/Li находятся в вышеупомянутых пределах.

Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер согласно изобретению, используемый в каучуковой композиции, сшиваемой с серой, обладающей пониженным гистерезисом в сшитом состоянии и содержащей сажу в 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, сшитым или разветвленным с помощью агента, содержащего группу ацетокси формулы $\text{R}_n-\text{Sn}-(\text{O}-\text{CO}-\text{R}')_{4-n}$, в которой n обозначает целое натуральное число от 0 до 4 и в которой R и R' обозначают каждый группы алкила, циклоалкила, арила или аралкила, которые являются одинаковыми или разными.

В соответствии с другим признаком изобретения этот функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер является таковым, что один или каждый блок, содержащий диеновый эластомер, отличный от полиизопрена, имеет содержание 1,4-транс-звеньев, которое равно или превышает 70%.

В соответствии с другим признаком изобретения этот функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер является таковым, что один или несколько полиизопреновых блоков имеют среднечисловую молекулярную массу M_{n1} от 2500 до 20000 г/мол, причем один или несколько блоков, состоящих из указанного диенового эластомера, имеют среднечисловую молекулярную массу M_{n2} от 65000 до 350000 г/мол.

В соответствии с другим примером осуществления изобретения этот блок-сополимер функционализирован с помощью указанного агента

функционализации формулы $R_3-Sn-(O-CO-R')$, так что указанный сополимер является линейным двухблочным.

В соответствии с другим примером осуществления изобретения блок-сополимер согласно изобретению связан с помощью указанного связывающего агента согласно изобретению формулы $R_2-Sn-(O-CO-R')$, предпочтительно дибутилацетата олова, так что указанный сополимер является линейным трехблочным, причем два концевых блока являются полиизопреновыми.

В соответствии с другим примером осуществления изобретения этот блок-сополимер становится имеющим звездообразную структуру с помощью указанного образующего звездообразную структуру агента формулы $Sn-(O-CO-R')$ или $R_1-Sn-(O-CO-R')$, так что указанный сополимер является звездообразным с четырьмя или тремя ответвлениями, при этом каждое ответвление содержит два блока, из которых концевой блок является полиизопреновым.

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, составляющий указанный или каждый блок, отличный 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 (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 патенте 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 Al_2O_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, помимо 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.

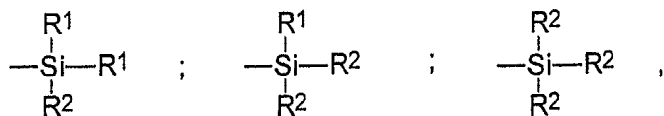
В частности для применения согласно изобретению, причем нижеследующее определение не имеет ограничительного характера, пригодными являются полисульфированные силаны, называемые «симметричными» следующей общей формулы (I):

(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 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 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 имеющихся 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($\text{C}_1\text{-C}_4$)силилалкил($\text{C}_1\text{-C}_4$)), как например, полисульфиды бис(3-триметоксисилилпропил) или бис(3-триэтоксисилилпропил). Из указанных соединений в частности, используют тетрасульфид бис(3-триэтоксисилилпропил), 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(триэтоксисилилпропил), 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($\text{C}_1\text{-C}_4$)силилпропил), более конкретно тетрасульфид бис-моноэтоксидиметилсилилпропила, такой как описан в упомянутой выше заявке WO 02/083782.

В качестве примеров сочетающих 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 агентов покрытия усиливающего неорганического наполнителя, такие как

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

Пневматическая шина согласно изобретению такова, что содержит этот протектор.

Указанные выше признаки настоящего изобретения, а также другие признаки будут более понятны из нижеследующих примеров 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 рроматография по размеру). В соответствии с этим методом проводили физическое разделение макромолекул по их 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}C (ЯМР ^{13}C) для определения характеристик микроструктуры полученных эластомеров. Подробно эта характеристика приводится ниже.

Анализы ЯМР ^{13}C проводили с помощью спектрометра «Bruker AM250». Номинальная частота углерода ^{13}C составляет 62,9 МГц. Для количественного анализа спектры регистрировали без эффекта «Overhauser Nucleaire» (NOE). Ширина 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 ^1H - ^{13}C в процессе получения ^{13}C . Время повтора последовательности составляло 4 секунды. Число аккумулялированных переходов для увеличения отношения сигнал/шум составляет 8192. Спектры калибровали по полосе CDCl_3 при 77 мд.

- Применяли также метод количественного определения, называемый «ближним инфракрасным» (NIR), непрямой метод с использованием «контрольных» эластомеров, микроструктуру которых измеряли методом ЯМР ^{13}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 связанного в трехблочный IR-SBR-IR сополимер сополимера А согласно изобретению с «контрольными» связанными сополимерами SBR B,C,D, E

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

- Получение сокатализатора, входящего в каталитическую систему согласно изобретению

В бутыль объемом 0,25 л в атмосфере азота вводят 20 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, в состав которого входит литийсодержащий полиизопрен

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), бутадие и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,113/0,102. Добавляют 0,62 мл указанного сокатализатора (то есть 62,5 мкмоль эквивалента бария), затем 147 мкмоль указанного литийсодержащего полиизопрена. Полимеризацию проводят в каждой из двух бутылок при 80°C и через 155 минут степень превращения мономера составляет 68%. 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 1,39 дл/г.

- Связывание с помощью связывающего агента согласно изобретению:

В другую бутылку, содержащую тот же продукт полимеризации, впрыскивают раствор дибутилдицетата олова (59 мкмоль). Отношение Sn/Li таким образом составляет 0,40. 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 1,81 дл/г.

Скачок вязкости, определяемый как отношение «конечной» вязкости к указанной «начальной» вязкости, составляет в данном случае 1,30. Вязкость ML связанного таким образом полимера составляет 55.

Полученный таким образом сополимер А с тремя блоками IR-SBR-IR подвергают антиокислительной обработке путем добавления 0,35 части на сто частей эластомеров (мсэ) 4,4'-метилена-бис-2,6-третбутилфенола и 0,10 части на сто частей эластомеров (мсэ) N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин. Этот сополимер

получают путем сушки в сушильной камере при 60°C в потоке азота.

Молекулярная масса M_n указанного сополимера А, определяемая методом SEC, составляет 117000 г/моль. Содержание остаточного свободного полиизопрена, определяемое методом SEC, ниже 2%.

Микроструктуру сополимера А определяют методом ЯМР¹³С:

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 28%;

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 в указанном сополимере А составляет 8%.

2) Получение «контрольного» сополимера SBR связанного посредством дибутилдиацетата олова:

Этот «контрольный» SBR В получают сополимеризацией стирола и бутадиена в соответствии с изложенным выше п.1, за исключением того, что полимеризацию инициируют с помощью п-бутиллития в качестве литийсодержащего инициатора вместо вышеуказанного литийсодержащего полиизопрена (используют тот же сокатализатор, что и раньше).

В «контрольную» бутылку объемом 0,25 л в атмосфере азота и в другую такую же бутылку, используемую для осуществления связывания, вводят циклогексан (154 мл), бутадиен и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,108/0,100. Добавляют 1,5 мл указанного сокатализатора (то есть 150 мкмоль эквивалента бария), затем 412 мкмоль п-бутиллития. Полимеризацию проводят при 80°C в каждой из этих двух бутылок и через 18 минут степень превращения мономера составляет 59%. Этот показатель определяют путем взвешивания сухого экстракта при 110°C и пониженном давлении, составляющем 200 мм рт.ст.

В «контрольной» бутылке, содержащей продукт сополимеризации, сополимеризацию останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («начальная» вязкость) составляет 1,07 дл/г.

В другую бутылку, содержащую тот же продукт полимеризации, впрыскивают раствор дибутилдиацетата олова (125 мкмоль). Отношение Sn/Li таким образом составляет 0,30. 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 1,60 дл/г.

Скачок вязкости («конечная» вязкость/ «первичной» вязкость) составляет в данном случае 1,50.

Вязкость ML связанного таким образом полимера составляет 51.

Полученный SBR В подвергают указанной выше антиокислительной обработке и операции высушивания, что и в предыдущем пункте 1.

Молекулярная масса M_n указанного сополимера В SBR, определяемая методом SEC, составляет 108000 г/моль.

Микроструктуру этого «контрольного» сополимера В определяют методом ближней инфракрасной спектроскопии (NIR):

массовое содержание BR 1,4-транс составляет 85%, BR 1,4-цис составляет 12% и BR 1,2 составляет 3% (каждый из этих трех показателей относится к звеньям бутадиена); массовое содержание стирола составляет 30%.

3) Получение «контрольного» сополимера SBR C, связанного посредством дихлордибутилолова:

Этот «контрольный» SBR C получают сополимеризацией стирола и бутадиена в соответствии с изложенным выше п.2, за исключением того, что в качестве связывающего агента используют дихлордибутилолово, т.е. не относящееся к настоящему изобретению (используют тот же сокатализатор, что и раньше).

В бутылку объемом 0,25 л в атмосфере азота и в другую такую же бутылку, используемую для осуществления связывания, вводят циклогексан (154 мл), бутадиен и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,108/0,100. Добавляют 1 мл указанного сокатализатора (то есть 100 мкмоль эквивалента бария), затем 275 мкмоль n-бутиллития. Полимеризацию проводят при 80°C в каждой из этих двух бутылок и через 15 минут степень превращения мономера составляет 53%. Этот показатель определяют путем взвешивания сухого экстракта при 110°C и пониженном давлении, составляющем 200 мм рт.ст.

В «контрольной» бутылке, содержащей продукт сополимеризации, сополимеризацию останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («начальная» вязкость) составляет 1,28 дл/г.

В другую бутылку, содержащую тот же продукт сополимеризации, впрыскивают раствор дихлордибутилолова (200 мкмоль). Отношение Sn/Li таким образом составляет 0,73. Через 15 минут с начала проведения реакции при 80°C, реакцию связывания останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («конечная» вязкость) составляет 1,49 дл/г.

Скачок вязкости («конечная» вязкость/«начальная» вязкость) составляет только 1,16 (по сравнению со скачком вязкости 1,50, полученным в пункте 2) в отношении SBR B, связанного с помощью связывающего агента согласно изобретению, содержащего дибутилдиацетат олова).

Полученный SBR C подвергают указанной выше антиокислительной обработке и тем же операциям высушивания.

Микроструктуру этого «контрольного» SBR C определяют методом ближней инфракрасной спектроскопии (NIR):

массовое содержание BR 1,4-транс составляет 85%, BR 1,4-цис составляет 12% и BR 1,2 составляет 3% (каждый из этих трех показателей относится к звеньям бутадиена); массовое содержание стирола составляет 30%.

4) Получение «контрольного» сополимера SBR D, связанного посредством дихлордиметилолова:

Этот «контрольный» SBR D получают сополимеризацией стирола и бутадиена в соответствии с изложенным выше п.2, за исключением того, что в качестве связывающего агента используют дихлордиметилолово, т.е. не относящееся к настоящему изобретению (используют тот же сокатализатор, что и раньше).

В бутылку объемом 0,25 л в атмосфере азота и в другую такую же бутылку, используемую для осуществления связывания, вводят циклогексан (154 мл), бутадиен и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,108/0,100. Добавляют 1 мл указанного сокатализатора (то есть 100 мкмоль эквивалента бария), затем 275 мкмоль n-бутиллития. Полимеризацию проводят при 80°C в каждой из этих двух бутылок и через 30 минут степень превращения мономера составляет 68%. Этот показатель определяют путем взвешивания сухого экстракта при 110°C и пониженном давлении, составляющем 200 мм рт.ст.

В «контрольной» бутылке, содержащей продукт сополимеризации,

сополимеризацию останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («начальная» вязкость) составляет 1,29 дл/г.

В другую бутылку, содержащую тот же продукт сополимеризации, впрыскивают раствор дихлордиметил олова (200 мкмоль). Отношение Sn/Li таким образом составляет 0,73. Через 15 минут с начала проведения реакции при 80°C реакцию связывания останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («конечная» вязкость) составляет 1,44 дл/г.

Скачок вязкости («конечная» вязкость/«начальная» вязкость) составляет только 1,12 (по сравнению со скачком вязкости 1,50, полученным в пункте 2) в отношении SBR B, связанного с помощью связывающего агента согласно изобретению, содержащего дибутилдиацетат олова).

Полученный SBR D подвергают указанной выше антиокислительной обработке и таким же операциям высушивания.

Микроструктуру этого сополимера D определяют методом ближней инфракрасной спектроскопии:

массовое содержание BR 1,4-транс составляет 85%, BR 1,4-цис составляет 12% и BR 1,2 составляет 3% (каждый из этих трех показателей относится к звеньям бутадиена);

массовое содержание стирола составляет 30%.

5) Получение «контрольного» сополимера SBR E, связанного посредством дихлордифенилолова:

Этот «контрольный» SBR E получают сополимеризацией стирола и бутадиена в соответствии с изложенным выше п.2, за исключением того, что в качестве связывающего агента используют дихлордифенилолово, т.е. не относящееся к настоящему изобретению (используют тот же сокатализатор, что и раньше).

В бутылку объемом 0,25 л в атмосфере азота и в другую такую же бутылку, используемую для осуществления связывания, вводят циклогексан (154 мл), бутадиен и стирол в соответствующих массовых соотношениях 1/0,108/0,100. Добавляют 1 мл указанного сокатализатора (то есть 100 мкмоль эквивалента бария), затем 275 мкмоль n-бутиллития. Полимеризацию проводят при 80°C в каждой из этих двух бутылок и через 28 минут степень превращения мономера составляет 60%. Этот показатель определяют путем взвешивания сухого экстракта при 110°C и пониженном давлении, составляющем 200 мм рт.ст.

В «контрольной» бутылке, содержащей продукт сополимеризации, сополимеризацию останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («начальная» вязкость) составляет 1,33 дл/г.

В другую бутылку, содержащую тот же продукт сополимеризации, впрыскивают раствор дихлордифенилолова (200 мкмоль). Отношение Sn/Li таким образом составляет 0,73. Через 15 минут с начала проведения реакции при 80°C реакцию связывания останавливают при избытке метанола по отношению к литию. Измеренная присущая вязкость («конечная» вязкость) составляет 1,50 дл/г.

Скачок вязкости («конечная» вязкость/«начальная» вязкость) составляет только 1,13 (по сравнению со скачком вязкости 1,50, полученным в пункте 2) в отношении SBR B, связанного с помощью связывающего агента согласно изобретению, содержащего дибутилдиацетат олова).

Полученный SBR E подвергают указанной выше антиокислительной обработке и таким же операциям высушивания.

Микроструктуру этого «контрольного» сополимера E определяют методом ближней инфракрасной спектроскопии:

массовое содержание BR 1,4-транс составляет 85%, BR 1,4-цис составляет 12% и BR 1,2 составляет 3% (каждый из этих трех показателей относится к звеньям бутадиена); массовое содержание стирола составляет 30%.

5

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 полиизопрена, с помощью каталитической системы, содержащей углеводородный растворитель, галогенированное или негалогенированное металлоорганическое соединение А металла группы ША, соединение В щелочноземельного металла и полимерный инициатор С, содержащий связь C-Li, который образован нефункционализированным монолитийсодержащим полиизопреном, предназначенным для образования указанного или каждого полиизопренового блока, и

(ii) введение в продукт указанной сополимеризации функционализирующего, связывающего или образующего звездообразную структуру агента, содержащего группу ацетокси формулы $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, в которой n обозначает целое натуральное число от 0 до 4, и R и R' обозначают каждый группы алкила, циклоалкила, арила или аралкила, одинаковые или разные, для функционализации, связывания или образования звездообразной структуры указанного блока, состоящего из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, причем указанные один или несколько блоков полиизопрена имеют среднечисловую молекулярную массу M_{n1} от 2500 до 20000 г/мол, указанные один или несколько блоков, состоящих из диенового эластомера, имеют среднечисловую молекулярную массу M_{n2} от 65000 до 350000 г/мол.

2. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что указанный или каждый блок, состоящий из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, содержит 70% или более 1,4-транс-звеньев.

3. Способ получения функционализированного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что включает стадию добавления указанного функционализирующего агента формулы $R_2-Sn-(O-CO-R')$, в которой n=3, для получения линейного двухблочного сополимера.

4. Способ получения связанного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что он включает стадию добавления указанного связывающего агента формулы $R_2-Sn-(O-CO-R')_2$, в которой n=2 для получения линейного трехблочного сополимера, оба конечных блока которого состоят из полиизопрена.

5. Способ получения связанного блок-сополимера по п.4, отличающийся тем, что указанный связывающий агент является дибутилдиацетатом олова.

6. Способ получения звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что он включает стадию добавления указанного образующего звездообразную

структуру агента формулы $\text{Sn}-(\text{O}-\text{CO}-\text{R}')_4$ или формулы $\text{R}-\text{Sn}-(\text{O}-\text{CO}-\text{R}')_3$, в которой $n=0$ или 1 соответственно, для получения разветвленного сополимера с четырьмя или тремя ответвлениями, при этом каждое ответвление содержит два блока, из которых

концевой блок состоит из полиизопрена.

7. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.1, отличающийся тем, что добавление указанного функционализирующего, связывающего или образующего звездообразную структуру агента осуществляют так, что мольное отношение Sn/Li составляет от 0,2 до 1.

8. Способ получения связанного блок-сополимера по п.5, отличающийся тем, что добавление указанного связывающего агента осуществляют так, что мольное отношение Sn/Li составляет от 0,2 до 1.

9. Способ получения звездообразного блок-сополимера по п.6, отличающийся тем, что добавление образующего звездообразную структуру агента осуществляют так, что мольное отношение Sn/Li составляет от 0,2 до 1.

10. 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%.

11. 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 указанный полимерный инициатор С.

12. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.11, 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 реакцию 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.

13. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.11, 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,

и далее останавливают реакцию функционализации, связывания или образования звездообразной структуры для получения указанного функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

14. 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,

и далее останавливают реакцию функционализации, связывания или образования звездообразной структуры для получения указанного функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера.

15. 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.

16. 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.

17. Способ получения функционализированного, связанного или звездообразного блок-сополимера по п.12, 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.

18. Способ получения функционализированного, связанного ли звездообразного блок-сополимера по п.13, 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.

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

20. 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.

21. 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.

22. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер, используемый в каучуковой композиции, сшиваемой серой, содержащей сажу в качестве усиливающего наполнителя 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 блок, состоящий из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, является функционализированным, связанным или звездообразным с помощью агента, содержащего группу ацетокси формулы $R_n-Sn-(O-CO-R')_{4-n}$, в которой n обозначает целое натуральное число от 0 до 4, и R и R' обозначают каждый группы алкила, циклоалкила, арила или аралкила, одинаковые или разные, причем указанный или указанные полиизопреновые блоки 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.

23. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по п.22, отличающийся тем, что указанный или каждый блок, состоящий из диенового эластомера, отличного от полиизопрена, содержит 70% или более 1,4-транс-звеньев.

24. Функционализированный блок-сополимер по любому из пп.22 и 23, отличающийся тем, что указанный функционализирующий агент имеет формулу $R_2-Sn-(O-CO-R')$ для получения линейного двухблочного сополимера.

25. Связанный блок-сополимер по любому из пп.22 и 23, отличающийся тем, что указанный связывающий агент имеет формулу $R_2-Sn-(O-CO-R')_2$ для получения линейного трехблочного сополимера, оба концевых блока которого состоят из полиизопрена.

26. Связанный блок-сополимер по п.25, отличающийся тем, что указанный связывающий агент является дибутилдиацетатом олова.

27. Звездообразный блок-сополимер по любому из пп.22 и 23, отличающийся тем, что указанный образующий звездообразную структуру агент имеет формулу $Sn-(O-CO-R')_4$ или формулу $R_1-Sn-(O-CO-R')_3$ соответственно для получения разветвленного сополимера с четырьмя или тремя ответвлениями, при этом каждое ответвление содержит два блока, из которых концевой блок состоит из полиизопрена.

28. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по любому из пп.22 и 23, отличающийся тем, что отношение указанных среднечисловых молекулярных масс M_{n1}/M_{n2} составляет от 5 до 20%.

29. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по любому из пп.22 и 23, отличающийся тем, что указанный диеновый эластомер, образующий указанный или каждый блок, отличный от полиизопрена, является сополимером бутадиена и винилароматического соединения, такого как стирол.

30. Функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по любому из пп.22 и 23, отличающийся тем, что содержание виниловых 3, 4- и 1, 2-звеньев в указанном или каждом полиизопреновом блоке составляет, по существу, от 1 до 20%.

31. 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 содержит функционализированный, связанный или звездообразный блок-сополимер по любому из пп.22-30 в количестве, превышающем 50 мсэ и достигающем 100 мсэ (мсэ: массовые части на сто частей эластомера(-ов)).

32. Каучуковая композиция по п.31, отличающаяся тем, что содержит указанный блок-сополимер в количестве 100 мсэ.

33. Каучуковая композиция по любому из пп.31 и 32, отличающаяся тем, что указанный усиливающий наполнитель содержит в основном сажу.

34. Каучуковая композиция по п.33, отличающаяся тем, что указанный усиливающий наполнитель содержит сажу в количестве, превышающем 40 мсэ (мсэ: массовые части на сто частей эластомера(-ов)).

35. Протектор пневматической шины, используемый для понижения сопротивления качению пневматической шины, его содержащей, отличающийся тем, что содержит каучуковую композицию по любому из пп.31-34.

36. Пневматическая шина, обладающая пониженным сопротивлением качению, отличающаяся тем, что содержит протектор по п.35.