



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
B60C 1/00 (2020.05)

(21)(22) Заявка: 2018146489, 06.06.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.06.2017

Дата регистрации:
09.09.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
07.06.2016 EP 16173276.3

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2020 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 09.09.2020 Бюл. № 25

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 09.01.2019

(86) Заявка РСТ:
EP 2017/063706 (06.06.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/211823 (14.12.2017)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ДЕ КАНЧЕЛЛИС Пьерлуиджи (IT),
ХАНЕЛ Томас (IT),
ПАРАЦЗОЛИ Франческо (IT),
РАТТИ Джузеппина (IT),
ВАГЕМАHN Юрген (IT),
ЦИННА Марианна (IT)

(73) Патентообладатель(и):

ПИРЕЛЛИ ТАЙР С.П.А. (IT)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2007238822 A1, 11.10.2007. US
5432232 A, 11.07.1995. WO 2009148932 A1,
10.12.2009.

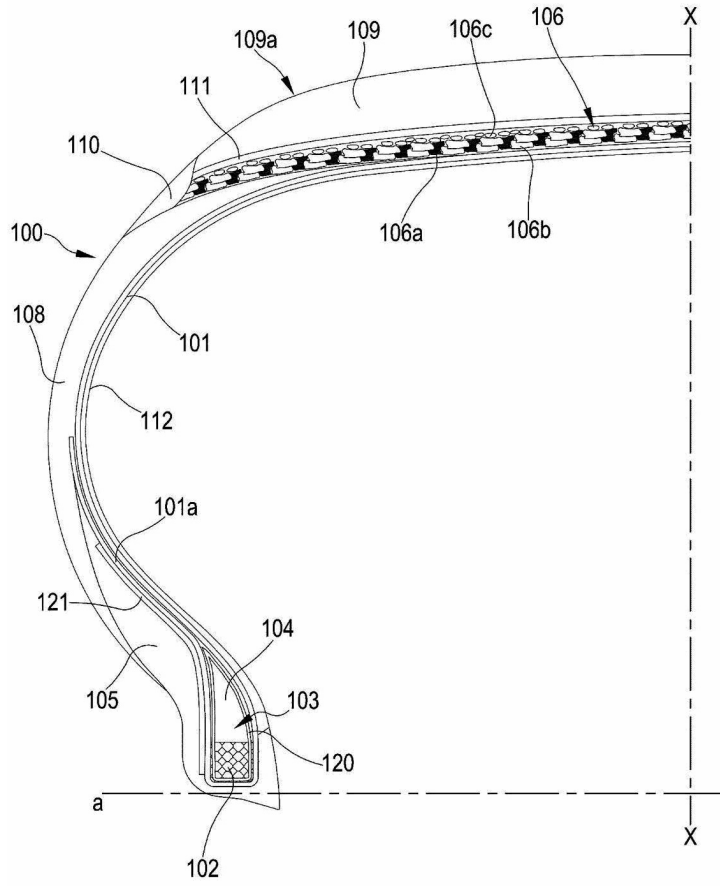
(54) ШИНА ДЛЯ КОЛЕС ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к зимним шинам. Шина (100) включает компонент шины, содержащий сшитый эластомерный материал, полученный сшиванием сшиваемой эластомерной композиции, где эластомерная композиция содержит полимерную смесь, содержащую (а) от 50 до 95% масс. первого эластомерного полимера и (b) от 5 до 50% масс. второго эластомерного полимера из расчета на общую массу полимерной смеси. Второй эластомерный полимер (b) может быть получен (i) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера сопряженного

диена и одного или более α -олефинового(ых) мономера(ов) в присутствии инициатора полимеризации в органическом растворителе и (ii) связыванием полимерных цепей, полученных в (i), посредством связующего агента. Второй эластомерный полимер (b) имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) в интервале 5000-40000 г/моль и степень связывания, по меньшей мере, 50% масс. Технический результат - улучшение баланса характеристик шин на мокром и снежном грунте, особенно зимних шин, и одновременно достижение таких же или лучших характеристик

с точки зрения торможения на сухих поверхностях. 2 н. и 18 з.п. ф-лы, 1 ил., 5 табл.



ФИГ. 1

RU 2731944 C2

RU 2731944 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
B60C 1/00 (2020.05)

(21)(22) Application: **2018146489, 06.06.2017**

(24) Effective date for property rights:
06.06.2017

Registration date:
09.09.2020

Priority:

(30) Convention priority:
07.06.2016 EP 16173276.3

(43) Application published: **10.07.2020 Bull. № 19**

(45) Date of publication: **09.09.2020 Bull. № 25**

(85) Commencement of national phase: **09.01.2019**

(86) PCT application:
EP 2017/063706 (06.06.2017)

(87) PCT publication:
WO 2017/211823 (14.12.2017)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):
**DE CANCELLIS, Pierluigi (IT),
HANEL, Thomas (IT),
PARAZZOLI, Francesco (IT),
RATTI, Giuseppina (IT),
WAGEMANN, Juergen (IT),
ZINNA, Marianna (IT)**

(73) Proprietor(s):
PIRELLI TYRE S.P.A. (IT)

(54) **TIRE FOR WHEELS OF VEHICLES**

(57) Abstract:

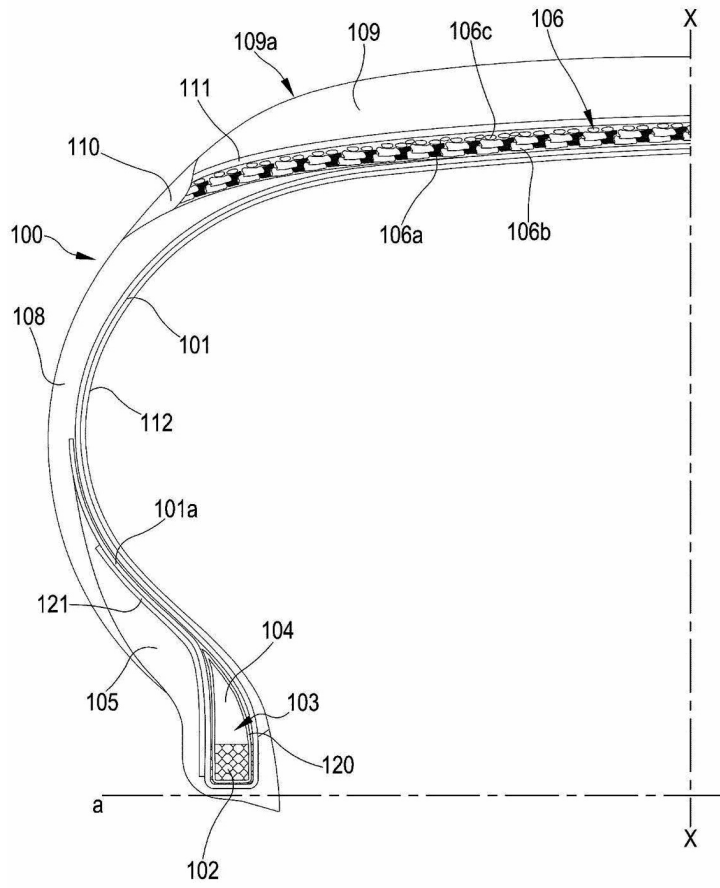
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to winter tires. Tire (100) includes a tire component comprising a cross-linked elastomer material obtained by cross-linking a crosslinkable elastomeric composition, where the elastomeric composition contains a polymer mixture containing (a) from 50 to 95 wt. % of first elastomeric polymer and (b) from 5 to 50 wt. % of second elastomeric polymer based on the total weight of the polymer mixture. Second elastomeric polymer (b) can be obtained (i) by anionic polymerisation of at least one conjugated diene monomer and one or more α -olefin

monomer(s) in the presence of a polymerisation initiator in an organic solvent and (ii) bonding polymer chains obtained in (i) through a binding agent. Second elastomeric polymer (b) has a weight average molecular weight (M_w) in range of 5,000–40,000 g/mol and a degree of binding, at least 50 % by weight.

EFFECT: improved balance of characteristics of tires on wet and snowy ground, especially winter tires, and simultaneously achieving same or better characteristics from the point of view of braking on dry surfaces.

20 cl, 1 dwg, 5 tbl



ФИГ. 1

Область техники

Настоящее изобретение относится к шине для колес транспортных средств, особенно легковых автомобилей.

В частности, настоящее изобретение относится к шине, предпочтительно, но не исключительно, к зимней шине, включающей компонент шины, содержащий сшитый эластомерный материал, полученный сшиванием сшиваемой эластомерной композиции, содержащей полимерную смесь, содержащую:

- (a) от 50 до 95% масс. высокомолекулярного первого эластомерного полимера; и
- (b) от 5 до 50% масс. второго низкомолекулярного эластомерного полимера.

Уровень техники

Документ US 5432232 раскрывает каучуковую композицию для применения в протекторном браслете пневматической шины с высокими ходовыми характеристиками и, более конкретно, каучуковую композицию для применения в протекторном браслете пневматической шины с высокими ходовыми характеристиками.

Согласно этой ссылке раскрытая шина обеспечивает хорошую износостойкость и устойчивость к разрушению и превосходные стойкость к проскальзыванию на мокрой дороге, стойкость к заносу на льду и сцепление на сухой дороге за счет включения низкомолекулярного бутадиенового полимера в качестве каучукового ингредиента.

Согласно этой ссылке такая каучуковая композиция включает, по меньшей мере, 30% масс. каучукового ингредиента, который состоит из 100 массовых частей конкретного разветвленного бутадиен-стирольного сополимера (А) и 15-100 массовых частей конкретного низкомолекулярного бутадиенового полимера (В) и имеет вязкость по Муни 30-100.

Сущность изобретения

Настоящее краткое изложение не является широким обзором изобретения. Оно не предназначено ни для определения ключевых или критических элементов изобретения, ни для установления объема изобретения. Приведенное ниже краткое изложение предоставляет только некоторые концепции изобретения в упрощенной форме в качестве вводной части более подробного описания служащих примерами вариантов осуществления изобретения.

В области шин производители автомобилей требуют все более высоких технических характеристик как на сухом, так и на мокром грунте при увеличении сцепления с дорогой при низкой температуре без разбалансировки общих свойств.

Действительно, были бы желательны идеальные шины, которые являются одинаково высокопроизводительными на всех типах поверхности грунта и во всех атмосферных и температурных условиях. Этот результат очень трудно достичь, особенно в области зимних шин.

На самом деле, сила тяги и торможение при низких температурах фактически находятся в противоречии с поведением на сухих или мокрых поверхностях, и достижение успеха в получении зимней шины, одновременно характеризующейся всеми этими свойствами, является особенно сложной задачей.

Возможные модификации, которые могут быть обеспечены в композициях, такие как увеличение содержания наполнителя или изменение количества обычных пластификаторов, таких как минеральные масла, или же использование пластифицирующих смесей, имеющих разные температуры стеклования $T_{ст}$, как было установлено, сами по себе не являются полностью устраивающими.

Была поставлена задача достижения лучшего баланса характеристик шин на мокром и снежном грунте, особенно зимних шин, и одновременно достижения таких же или

лучших характеристик с точки зрения торможения на сухих поверхностях.

Неожиданно установлено, что за счет создания шины с компонентом шины, включающим сшитый эластомерный материал, полученный сшиванием сшиваемой эластомерной композиции, содержащей определенные количества низкомолекулярного эластомерного полимера, имеющего связанную или разветвленную структуру, как определено ниже, может быть достигнут лучший баланс характеристик сцепления с мокрой дорогой и на льду шины, особенно зимних шин.

Такой эластомерный полимер, имеющий низкую молекулярную массу и связанную или разветвленную структуру соответствует второму эластомерному полимеру, как изложено ниже и в формуле изобретения.

Таким образом, настоящее изобретение относится к шине для транспортных средств, как определено в прилагаемом пункте 1.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к шине для транспортных средств, включающей компонент шины, содержащий сшитый эластомерный материал, полученный сшиванием сшиваемой эластомерной композиции, где указанная эластомерная композиция содержит полимерную смесь, содержащую:

(a) от 50 до 95% масс. первого эластомерного полимера; и

(b) от 5 до 50% масс. второго эластомерного полимера;

где первый эластомерный полимер (a) может быть получен:

(I) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера сопряженного диена и одного или более α -олефинового(ых) мономера(ов) в присутствии инициатора полимеризации в органическом растворителе и (II) необязательно связыванием полимерных цепей, полученных в (I), посредством связывающего агента;

где второй эластомерный полимер (b) может быть получен:

(i) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера сопряженного диена и одного или более α -олефинового(ых) мономера(ов) в присутствии инициатора полимеризации в органическом растворителе, и (ii) связыванием полимерных цепей, полученных в (i), посредством связующего агента;

где первый эластомерный полимер (a) имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) от 300000 до 4000000 г/моль;

где второй эластомерный полимер (b) имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) в интервале 5000-40000 г/моль;

где степень связывания второго эластомерного полимера (b) составляет, по меньшей мере, 50% масс.; и

где количества компонентов (a) и (b) приведены из расчета на общую массу полимерной смеси.

Не желая быть связанными с какой-либо конкретной теорией, авторы неожиданно установили, что за счет создания шины с компонентом шины, включающим сшитый эластомерный материал, полученный сшиванием сшиваемой эластомерной композиции, содержащей полимерную смесь, включающую в комбинации:

- определенное количество между 50 и 95% масс. высокомолекулярного первого эластомерного полимера (a), имеющего средневесовую молекулярную массу (M_w) от 300000 до 4000000 г/моль; и

- определенное количество между 5 и 50% масс. второго низкомолекулярного эластомерного полимера, имеющего средневесовую молекулярную массу (M_w) в определенном интервале между 5000 и 40000 г/моль;

причем низкомолекулярный эластомерный полимер имеет определенную высокую

степень связывания, по меньшей мере, 50% масс.;

достигается хороший баланс эксплуатационных характеристик шины на мокром и снежном грунте и такие же или лучшие свойства с точки зрения торможения на сухих поверхностях, особенно в случае зимних шин.

5 **Подробное описание изобретения**

Общие определения

В рамках настоящего описания и в приведенной далее формуле изобретения термин «масс.ч./100 масс.ч. каучука» (части на сто частей каучука) указывает на массовые части конкретного компонента на 100 массовых частей эластомерной полимерной основы.

Если не указано иное, все проценты выражены в виде массовых процентов.

В рамках настоящего описания и в приведенной далее формуле изобретения термин «степень связывания» указывает на долю связанного полимера, выраженную в массовых процентах и определенную посредством ГПХ (GPC).

15 В рамках настоящего описания и в приведенной далее формуле изобретения следует понимать, что термин «связывание» может не быть взаимозаменяемым с «модификацией» или «функционализацией». Последнее относится к реакции модификации концов цепей между одним концом отдельной полимерной цепи и одним или более агентом(ами) модификации, которая не приводит к разветвлению полимера.

20 Напротив, «связывание» или «разветвление» соответствует реакции конца цепи между двумя (связывание) и, соответственно, больше чем двумя (разветвление) концами отдельных полимерных цепей и одним или более связующим(и) агентом(ами).

Связывание между более чем двумя концами отдельных полимерных цепей и одним связующим агентом приводит к разветвленным полимерным макромолекулам или к образованию звездообразных полимерных макромолекул. Реакция модификации концов цепи между более чем двумя концами отдельных полимерных цепей и одним связующим агентом приводит к макромолекулам, содержащим три или более ответвлений в точке связывания.

30 Например, до четырех концов живых полимерных цепей может взаимодействовать с SnCl_4 в качестве связующего агента, связывая в результате полимерные цепи вместе. Полученный полимер может иметь максимум четыре ответвления.

Применительно к настоящему описанию и к формуле изобретения, которая последует, все числа, выражающие суммы, количества, проценты и т.д., следует понимать, как предваряемые во всех случаях термином «приблизительно», если не указано иное. Кроме того, все интервалы числовых объектов включают все возможные комбинации максимальных и минимальных числовых значений и всех возможных промежуточных интервалов в них, в дополнение к тем, которые конкретно указаны ниже.

40 Глаголы «содержит» и «включает» используют в данном документе как открытые ограничения, которые не исключают и не требуют существования неперечисленных признаков.

Предпочтительные признаки, раскрытые в настоящем описании и/или перечисленные в зависимых пунктах, являются свободно объединяемыми, если ясно не указано иное.

45 Более того, следует понимать, что использование артикля «а» или «an», то есть, формы единственного числа, по всему данному документу не исключает форму множественного числа.

Выражение «состоящий по существу из» имеет такой смысл, что могут присутствовать конкретные дополнительные компоненты, а именно компоненты, которые не оказывают существенного влияния на принципиальные характеристики рассматриваемой

полимерной смеси или эластомерной композиции.

Алкильные группы, которые определены в документе, или как они есть или в связи с другими группами, такими как алкиларил или алкокси-группа, включают линейные алкильные группы, такие как метил (Me), этил (Et), н-пропил (Pr), н-бутил (Bu), н-пентил, н-гексил и т.д.; разветвленные алкильные группы, такие как изопропил, трет-бутил (t-Bu) и т.д.; и циклические алкильные группы, такие как циклогексил.

Алкокси-группы, которые определены в документе, включают метокси- (MeO), этокси- (EtO), пропокси- (PrO), бутокси- (BuO), изопропокси-, изобутокси-, пентокси-группу и им подобные группы.

Арильные группы, которые определены в документе, включают фенильные и бифенильные соединения. Арильные группы предпочтительно содержат только одно ароматическое кольцо и наиболее предпочтительно содержат C₆-ароматическое кольцо, то есть, бензол.

Алкиларильные группы, которые определены в документе, относятся к комбинации одной или более арильных групп, связанных с одной или более алкильными группами, например, в форме алкил-арил, арил-алкил, алкил-арил-алкил и арил-алкил-арил. Алкиларильные группы предпочтительно содержат только одно ароматическое кольцо и наиболее предпочтительно содержат C₆-ароматическое кольцо.

Сополимер, как определено в документе, может содержать незначительное количество третьего мономера, такого как, например, дивинилбензол, в интервале до 1% масс. из расчета на общую массу полимера.

Неупорядоченный (или статистический) полимер, как определено в документе, включает два или более типов мономеров, которые полимеризованы нерегулярным или несогласованным образом, то есть, последовательность мономеров в пределах полимерной цепи следует статистическому правилу.

Блок-сополимер, как определено в документе, состоит по существу из двух типов мономеров, которые полимеризованы регулярным или согласованным образом, образуя в результате два или более гомополимерных подзвеньев, которые связаны ковалентными связями.

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Шина в соответствии с изобретением и сшиваемая эластомерная композиция, используемая для получения одного или более компонентов шины, могут иметь один или более из приведенных ниже предпочтительных признаков, взятых по отдельности или в любой желаемой комбинации друг с другом.

В предпочтительном варианте осуществления полимерная смесь содержит от 10 до 50, более предпочтительно от 15 до 25% масс., второго эластомерного полимера (b) из расчета на общую массу полимерной смеси.

Установлено, что в этом последнем случае достигаются наилучшие результаты с точки зрения более хорошего баланса эксплуатационных характеристик шины на мокром и снежном грунте и такие же или более хорошие характеристики с точки зрения торможения на сухих поверхностях, особенно при применении в зимних шинах.

В предпочтительном варианте осуществления второй эластомерный полимер (b) имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) в интервале 8000-30000 г/моль, более предпочтительно 10000-20000 г/моль.

Установлено, что также в этом случае достигаются наилучшие результаты с точки зрения более хорошего баланса эксплуатационных характеристик шины на мокром и снежном грунте и такие же или более хорошие характеристики торможения на сухих

поверхностях, особенно при применении в зимних шинах.

В предпочтительном варианте осуществления вышеупомянутая полимерная смесь может содержать (с) от 0 до 13% масс. одного или более масел-наполнителей.

5 Последние также известны в данной области техники под определением «мягчители» и будут описаны более подробно ниже.

В предпочтительном варианте осуществления концы полимерных цепей первого эластомерного полимера (а), полученного в (I), могут быть модифицированы за счет добавления и реакции, по меньшей мере, одного соединения, представленного любой из формулы (1) или формулы (12), как показано более четко в разделе «Реакция
10 модификации» настоящего описания.

В предпочтительном варианте осуществления концы полимерных цепей первого эластомерного полимера (а), полученного в (I), и/или концы полимерных цепей второго эластомерного полимера (b), полученного в (i), могут быть модифицированы за счет добавления и реакции, по меньшей мере, одного соединения, представленного любой
15 из формулы (2), как показано более четко ниже в разделе «Реакция модификации» настоящего описания.

Предпочтительно связующий агент может представлять собой, по меньшей мере, одно соединение, обозначенное любой из формулы (16), формулы (II) или формулы (III), как показано более четко ниже в разделе «Реакция связывания» настоящего
20 описания. Особенно предпочтительными являются SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ или SnCl_4 .

В предпочтительном варианте осуществления инициатор полимеризации, используемый в (I), может быть выбран из $n\text{-BuLi}$, втор-BuLi , трет-BuLi , $\text{Li}-(\text{CH}_2)(\text{Me})_2\text{Si-N}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Li}-(\text{CH}_2)(\text{Me})_2\text{Si-N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, предпочтительно из группы, состоящей из
25 приведенных выше соединений.

Наиболее предпочтительно инициатор полимеризации, используемый в (i), может быть выбран из $n\text{-BuLi}$, втор-BuLi или трет-BuLi , предпочтительно из группы, состоящей из приведенных выше соединений.

В предпочтительном варианте осуществления инициатор полимеризации, используемый в (I), может также представлять собой соединение, обозначенное формулой (6) или формулой (7), или их аддукт с основанием Льюиса, и/или их смесь, как показано более четко ниже в разделе «Анионная полимеризация» настоящего
30 описания.

В предпочтительном варианте осуществления мономер сопряженного диена содержит от 4 до 12, более предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода и более предпочтительно
35 может быть выбран из 1,3-бутадиена, 2-алкил-1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 2,4-гексадиена, 1,3-гексадиена, 1,3-гептадиена, 1,3-октадиена, 3-бутил-1,3-октадиена, 2-метил-2,4-пентадиена, циклопентадиена, 2,4-гексадиена, 2-фенил-1,3-бутадиена, 1,3-циклооктадиена или их смесей.

40 Наиболее предпочтительно мономер сопряженного диена представляет собой 1,3-бутадиен и/или 2-метил-1,3-бутадиен.

В предпочтительном варианте осуществления α -олефиновый мономер содержит от 8 до 20, предпочтительно от 8 до 12 атомов углерода и более предпочтительно может быть выбран из стирола, 1-винилнафтена, 2-винилнафтена, алкильных, циклоалкильных, арильных, алкильных или арилалкильных производных стирола, таких как α -метилстирол, 2-метилстирол, 3-метилстирол, 4-метилстирол, 4-пропилстирол, 4-циклогексилстирол, 4-додецилстирол, 2-этил-4-бензилстирол, 4-п-толилстирол, 4-(4-фенилбутил)стирол, 2,4-диметилстирол, 2,4,6-триметилстирол, α -метилстирол, стильбен,
45

2,4-диизопропилстирол, 4-трет-бутилстирол, винилбензилдиметил-амин, (4-винилбензил) диметиламиноэтиловый эфир, N,N-диметил-аминоэтилстирол, N,N-бис-(триалкилсилил) аминостирол, трет-бутоксистирол, винилпиридин, дивинилбензол или их смеси.

Наиболее предпочтительно α -олефиновый мономер представляет собой стирол, α -метилстирол и/или дивинилбензол.

В предпочтительном варианте осуществления первый эластомерный полимер (а) может представлять собой необязательно связанный и необязательно модифицированный стирол-бутадиеновый сополимер.

В предпочтительном варианте осуществления второй эластомерный полимер (b) представляет собой связанный и необязательно модифицированный стирол-бутадиеновый сополимер.

В предпочтительном варианте осуществления степень связывания второго эластомерного полимера (b) составляет выше чем 60% масс.

Предпочтительно степень связывания второго эластомерного полимера (b) составляет ниже чем 98% масс.

Установлено, что в этом случае достигаются наилучшие результаты с точки зрения более хорошего баланса эксплуатационных характеристик шины на мокром и снежном грунте и такие же или более хорошие характеристики торможения на сухих поверхностях, особенно при применении в зимних шинах.

В предпочтительном варианте осуществления степень разветвления второго эластомерного полимера (b) составляет более чем 2.

В предпочтительном варианте осуществления первый эластомерный полимер (а) и/или второй эластомерный полимер (b) представляет собой статистический полимер.

Благодаря этому наблюдаются наилучшие результаты с точки зрения более хорошего баланса характеристик сцепления шины с мокрой и обледенелой дорогой, особенно для зимних шин.

В соответствии с этим предпочтительным вариантом осуществления анионную полимеризацию (I) и/или (i) проводят в присутствии, по меньшей мере, одного рандомизатора, такого как дитетрагидрофурилпропан (ДТГФП (DTHFP)) и тетраметилэтилен-диамин (ТМЭДА (TMEDA)).

В (I) мольное отношение рандомизатора, такого как ДТГФП, для активации инициатора полимеризации составляет от 1 до 1,5 моль/моль.

В (i) мольное отношение рандомизатора, такого как ДТГФП, для активации инициатора полимеризации составляет от 0,1 до 1 моль/моль.

Полимерная смесь

Полимерная смесь, используемая в эластомерной композиции, применяемой для получения компонента шины в соответствии с изобретением, содержит, или по существу состоит из, или состоит из первого эластомерного полимера, имеющего высокую молекулярную массу (здесь также называемого как «компонент (а)»), второго эластомерного полимера, имеющего низкую молекулярную массу (здесь также называемого как «компонент (b)»), и необязательно (обычного) масла-наполнителя, имеющего низкую молекулярную массу (также называемого как «компонент (с)»).

Компонент (а) -высокомолекулярный эластомерный полимер

Как упоминалось выше, компонент (а) предпочтительно представляет собой статистический полимер и может быть получен (I) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера сопряженного диена и одного или более α -олефинового(ых) мономера(ов)) в присутствии инициатора полимеризации в органическом растворителе.

Кроме того, полимерные цепи, полученные в (I), необязательно могут быть связаны

(или разветвлены) за счет связывания (II) посредством связующего агента, как определено ниже.

Необязательно полимерные цепи, полученные в (I) или (II), если допустимо, могут быть модифицированы посредством модифицирующего агента, как определено ниже.

5 Конкретный(е) мономер(ы) и подходящие условия для реакции анионной полимеризации и реакции связывания/реакции модификации, если допустимо, описаны ниже более подробно.

В дополнение к приведенному далее конкретному описанию общеприменимые методики полимеризации, в том числе соединения инициаторов полимеризации, полярные координативные соединения и ускорители (для повышения/изменения реакционной способности инициатора, для статистического распределения винилароматических мономеров и/или для статистического распределения и/или изменения концентрации звеньев 1,2-полибутадиена, или 1,2-полиизопрена, или 3,4-полиизопрена, введенных в полимер), подходящие количества реагентов, подходящий(е) мономер(ы) и подходящие условия процесса, описаны в документе WO 2009/148932, который полностью включен в настоящее описание посредством ссылки.

Анионная полимеризация

Предпочтительные примеры типичных мономеров сопряженного диена могут включать, но без ограничения ими, 1,3-бутадиен, 2-алкил-1,3-бутадиен, изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен, 1,3-гексадиен, 1,3-гептадиен, 1,3-октадиен, 2-метил-2,4-пентадиен, циклопентадиен, 2,4-гексадиен, 1,3-циклооктадиен и их комбинации. Предпочтительными являются 1,3-бутадиен, изопрен и их комбинации.

Предпочтительные примеры подходящих α -олефиновых мономеров могут включать, но без ограничения ими, стирол и его производные, в том числе, без ограничения, C₁₋₄-алкил-замещенные стиролы, такие как 2-метилстирол, 3-метилстирол, α -метилстирол, 2,4-диметилстирол, 2,4,6-триметилстирол и стильбен, 2,4-диизопропилстирол, 4-трет-бутилстирол, винилбензилдиметиламин, (4-винилбензил) диметиламиноэтиловый эфир, N,N-диметиламиноэтил-стирол, N,N-бис(триалкилсилил) аминостирол, трет-бутоксистирол, винилпиридин, дивинилбензол, в том числе 1,2-дивинилбензол, 1,3-дивинилбензол и 1,4-дивинилбензол, и/или их смеси.

Наиболее предпочтительно стирол, α -метилстирол и/или дивинилбензол, в том числе 1,2-дивинилбензол, 1,3-дивинилбензол и 1,4-дивинилбензол, используют в качестве, по меньшей мере, одного α -олефинового мономера, как определено в пункте 1.

35 Предпочтительно полимеризация мономеров, то есть, по меньшей мере, одного мономера сопряженного диена и одного или более α -олефинового(ых) мономера(ов), как определено выше, может быть проведена при температуре выше 0°C.

В предпочтительном варианте осуществления температура полимеризации находится в интервале 20-110°C, более предпочтительно в интервале 30-95°C.

40 Органический растворитель может быть соответствующим образом использован для реакции полимеризации.

В предпочтительном варианте осуществления растворитель для полимеризации выбирают из неполярных ароматических и неароматических растворителей, включая, но без ограничения, бутан, бутен, пентан, циклогексан, толуол, гексан, гептан и октан.

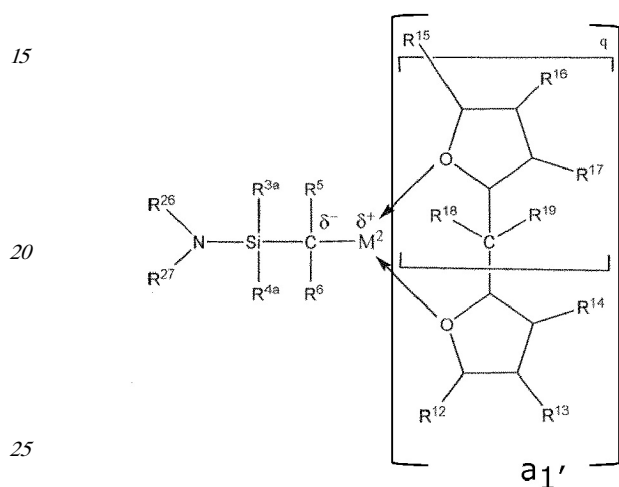
45 В предпочтительном варианте осуществления растворитель выбирают из бутана, бутена, циклогексана, гексана, гептана, толуола или их смесей.

Предпочтительно содержание твердых веществ мономеров, которые полимеризуют, составляет от 5 до 35% масс., более предпочтительно от 10 до 30% масс. и наиболее

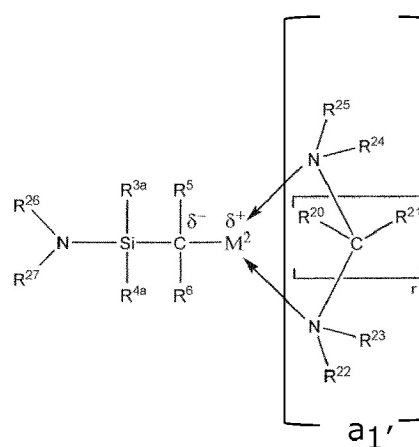
предпочтительно от 15 до 25% масс. из расчета на общую массу мономеров и растворителя.

Термин «общее содержание твердого вещества мономеров» (далее сокращенно ОСТ (TSC)), «содержание твердого вещества мономеров» или аналогичные термины, используемые в документе, относятся к общей массе (или весу) в процентах мономеров из расчета на общую массу растворителя и мономеров (например, 1,3-бутадиена и стирола).

В предпочтительном варианте осуществления инициатор полимеризации представляет собой соответственно алкиллитиевое соединение, такое как этиллитий, пропиллитий, н-бутиллитий, втор-бутиллитий, трет-бутиллитий, фениллитий, гексиллитий, 1,4-лититио-н-бутан, соединение, представленное следующей формулой (6) или формулой (7), или их аддукты с основанием Льюиса. Смеси таких инициаторов полимеризации также могут быть использованы.



Формула (6)



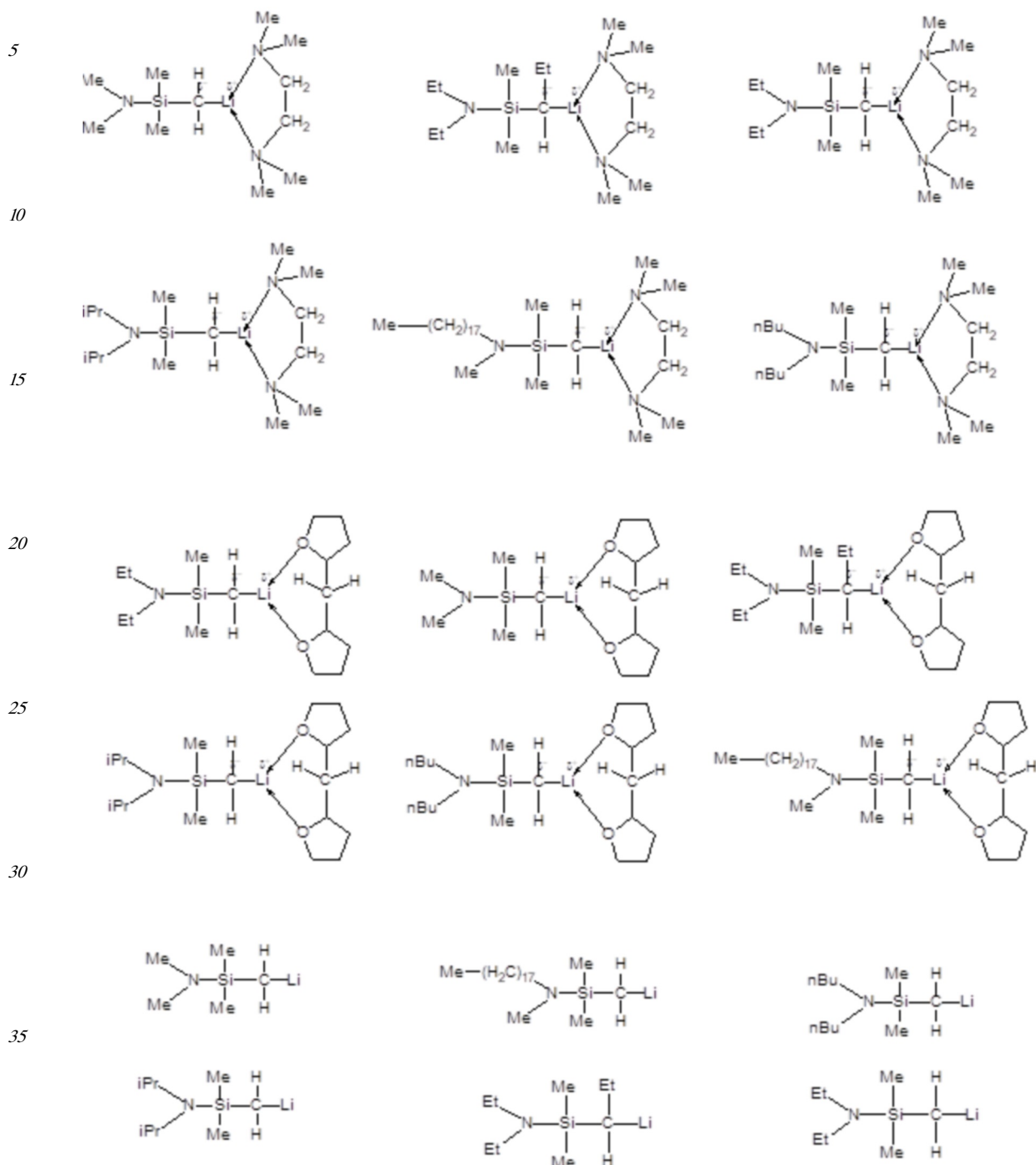
Формула (7),

где заместитель R^{3a} независимо выбирают из $-N(R^{28})R^{29}$, C_1-C_{18} -алкила, C_6-C_{18} -арила и (C_7-C_{18}) -аралкила; заместитель R^{4a} независимо выбирают из $-N(R^{30a})R^{31a}$, (C_1-C_{18}) -алкила, (C_6-C_{18}) -арила и (C_7-C_{18}) -аралкила; заместители R^5 и R^6 каждый независимо выбирают из атома водорода, C_1-C_{18} -алкила, C_6-C_{18} -арила и C_7-C_{18} -аралкила; M^2 представляет собой литий; заместители R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} и R^{25} каждый независимо выбирают из атома водорода, C_1-C_{18} -алкила, C_6-C_{18} -арила и C_7-C_{18} -аралкила; заместители R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30a} и R^{31a} каждый независимо выбирают из C_1-C_{18} -алкила, C_6-C_{18} -арила и C_7-C_{18} -аралкила; q выбирают из целого числа 1, 2, 3, 4 и 5; и r выбирают из целого числа 1, 2 и 3; и a_1' выбирают из целого числа 0 или 1.

В предпочтительном варианте осуществления заместители R^{3a} , R^{4a} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} и R^{27} каждый независимо выбирают из (C_1-C_{18}) -алкила; заместители R^5 , R^6 , R^{18} , R^{19} , R^{20} и R^{21} каждый независимо выбирают из атома водорода и (C_1-C_{18}) -алкила; и заместители R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} и R^{17} каждый независимо выбирают из атома водорода и (C_1-C_6) -алкила; и остальные группы и параметры имеют значения, как и выше в

формуле (6) и формуле (7).

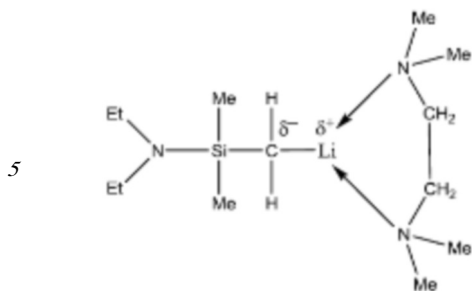
Полезные аminosилановые инициаторы полимеризации формулы (6) и (7) включают следующие соединения:



или их аддукты с основанием Льюиса, и/или их смеси.

Аminosилановые инициаторы полимеризации, описанные выше, раскрыты более подробно в документе WO 2014/040640, который полностью включен посредством ссылки.

Наиболее предпочтительно используют н-бутиллитий, втор-бутиллитий или соединение формулы (6) или формулы (7), в частности:



10 Описанные выше ингибиторы могут быть использованы по отдельности или в комбинации в виде смеси из двух или более разных типов.

Реакция связывания

15 В предпочтительных вариантах осуществления концы полимерных цепей компонента (а), полученного по реакции анионной полимеризации (I), описанной выше, могут быть связаны (или разветвлены) на дополнительной стадии реакции связывания, по меньшей мере, посредством одного связывающего агента, представленного любой из формулы (16), формулы (II) или формулы (III), которые описаны ниже.

$(R^{100})_{a100}(Z^{**})X_{b100}$ формула (16),

$(R^{100}O)_{a100}(Z^{**})X_{b100}$ формула (II),

20 $(R^{100}O)_{b100}(Z^{**})(R^{100})_{a100}$ формула (III),

где Z^{**} представляет собой олово или кремний; X_{b100} независимо выбирают из хлора, брома и йода; R^{100} независимо выбирают из (C_1-C_{20}) -алкила, (C_3-C_{20}) -циклоалкила, (C_6-C_{16}) -арила и (C_7-C_{16}) -аралкила, предпочтительно из группы, состоящей из
25 приведенных выше заместителей; $a100$ независимо представляет собой целое число от 0 до 1, и $b100$ независимо представляет собой целое число от 3 до 4, при условии, что $a+b=4$.

30 Предпочтительные примеры связующих агентов могут включать, без ограничения, $SiCl_4$, $Si(OCH_3)_4$ и $SnCl_4$.

На стадии связывания один или более связующих агентов формулы (16), формулы (II) и/или формулы (III), которые определены выше, могут быть добавлены к живому полимеру в таком количестве, что мольное отношение составляет от 0,05 до 0,7, предпочтительно от 0,07 до 0,4, более предпочтительно от 0,09 до 0,3.

35 Такой(ие) связующий(е) агент(ы) может/могут быть добавлен(ы) предпочтительно при почти полной или полной конверсии мономера(ов), который(е) полимеризуют, предпочтительно при степени конверсии при анионной полимеризации выше чем 85% масс. из расчета на количество представленных мономеров.

40 Выражения «количество представленных мономеров», «загруженное количество мономеров» или аналогичные термины, которые используют в данном документе, относятся к количеству мономеров, присутствующему на стадии полимеризации.

В предпочтительном варианте осуществления степень конверсии составляет, по меньшей мере, 92,0% масс., предпочтительно больше чем 94,0% масс. из расчета на количество представленных мономеров.

45 Термин «конверсия мономеров», который используют в данном документе, относится к конверсии мономеров (например, к сумме конверсии стирола и 1,3-бутадиена), определенной, например, на выходе из данного реактора полимеризации.

Предпочтительно существенное количество концов полимерных цепей живого

полимера не завершено до реакции с модифицирующим соединением, то есть, концы цепей живого полимера присутствуют и способны реагировать со связующим агентом в реакции модификации концов полимерной цепи.

В ходе реакции модификации одна или более полимерная(ых) цепь(цепей) могут реагировать со связующим агентом, в результате чего происходит связывание или разветвление полимерных цепей.

Соответственно реакция связывания, описанная выше, приводит к связанным или разветвленным первым эластомерным полимерам.

В одном варианте осуществления такие эластомерные полимеры имеют степень разветвления (число полимерных ответвлений/цепей у точки связывания), по меньшей мере, 2, например, 2, или 3, или 4.

Полученная степень разветвления зависит от типа используемого связующего агента. Например, SnCl_4 в качестве связующих агентов будет обеспечивать степень разветвления до 4, тогда как SnCH_3Cl_3 будет обеспечивать степень разветвления до 3, и т.д.

Степень связывания первого эластомерного полимера составляет выше чем 20% масс. и ниже чем 75% масс., предпочтительно 25-60% масс.

Связующий агент может быть добавлен к раствору полимера напрямую без разбавления. Однако может быть полезно добавлять связующий агент в растворе с использованием инертного растворителя, например, описанного выше растворителя.

Первый эластомерный полимер содержит 50% или больше, предпочтительно 40% или больше полимерных макромолекул, которые образованы посредством связывания трех или более концов полимерных цепей на выбранном(ых) связующем(их) агенте(ах).

Соединения формулы (2) (см. ниже) также могут действовать как связующий агент, предоставляя две или более групп R_{10} для реакции с концами цепи живого полимера.

Реакция модификации

В предпочтительных вариантах осуществления концы полимерных цепей компонента (а), полученного по реакции анионной полимеризации (I), которая описана выше, могут быть модифицированы на дополнительной стадии модификации (или функционализации) посредством, по меньшей мере, одного соединения формулы (1), формулы (2) и/или формулы (12), как описано ниже.

$(\text{R}^{***}\text{O})_x(\text{R}^{**})_y\text{Si-A-S-SiR}^{**}_3$ формула (1),

где каждый из заместителей R^{**} независимо выбирают из C_1 - C_{16} -алкила или алкиларила; заместитель R^{***} независимо выбирают из C_1 - C_4 -алкила; А выбирают из C_6 - C_{18} -арила, C_7 - C_{50} -алкиларила, C_1 - C_{50} -алкила и C_2 - C_{50} -диалкилэфира; и необязательно R^{**} , R^{***} или А могут быть независимо замещены одной или более группами, выбираемыми из C_1 - C_4 -алкила, C_1 - C_4 -алкокси-группы, C_6 - C_{12} -арила, C_7 - C_{16} -алкиларила, ди(C_1 - C_7 -гидрокарбил)амино-группы, бис(три(C_1 - C_{12} -алкил)силил)амино-группы, трис(C_1 - C_7 -гидрокарбил)силила и C_1 - C_{12} -тиоалкила; x представляет собой целое число, выбираемое из 1, 2 и 3; y представляет собой целое число, выбираемое из 0, 1 и 2; при условии, что $x+y=3$.

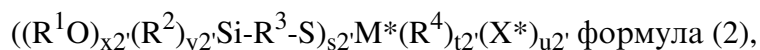
Более предпочтительно каждый из заместителей R^{***} независимо выбирают из метила, этила, изопропила, н-пропила, н-бутила, изобутила или трет-бутила; каждый из заместителей R^{**} независимо выбирают из C_1 - C_6 -алкила, C_6 - C_{12} -арила или C_7 - C_{10} -аралкила; и А представляет собой группу $-(\text{CH}_2)_N-$, где N представляет собой целое число, выбираемое из 1, 2, 3, 4, 5 или 6.

Предпочтительные примеры соединений, представленных формулой (1), в качестве

$\text{CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$,
 5 $(\text{MeO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{EtO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{PrO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{BuO})_2\text{MeSi-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$,
 $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiMe}_3$,
 10 $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$,
 $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_3$,
 15 $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiEt}_3$,
 $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$,
 20 $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$,
 $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$,
 25 $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$,
 30 $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-CMe}_2\text{-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{MeO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{EtO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$,
 $(\text{PrO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$, $(\text{BuO})\text{Me}_2\text{Si-CH}_2\text{-C(H)Me-CH}_2\text{-S-SiMe}_2\text{tBu}$.

35 Наиболее предпочтительно, сульфанилсилановое соединение формулы (1) выбирают из числа $(\text{MeO})_3\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_2\text{C(Me)}_3$, $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiEt}_3$, $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-Si(tBu)}_3$, $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-Si(Bz)}_3$ или $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-SiMe}_2\text{C(Me)}$, и их смесей.

40 С другой стороны, может быть использовано соединение формулы (2):



где M^* представляет собой кремний или олово; $x2'$ представляет собой целое число, выбираемое из 1, 2 и 3; $y2'$ представляет собой целое число, выбираемое из 0, 1, и 2; где $x2'+y2'=3$; $s2'$ представляет собой целое число, выбираемое из 2, 3 и 4; $t2'$ представляет собой целое число, выбираемое из 0, 1 и 2;

45 $u2'$ представляет собой целое число, выбираемое из 0, 1 и 2; где $s2'+t2'+u2'=4$;

заместитель R^1 независимо выбирают из атома водорода и $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ -алкила; заместитель

R^2 независимо выбирают из (C_1-C_{16})-алкила, (C_7-C_{16})-алкиларила и (C_7-C_{16})-арилалкила; заместитель R^3 является, по меньшей мере, двухвалентным и его независимо выбирают из (C_1-C_{16})-алкила, (C_8-C_{16})-алкиларилалкила, (C_7-C_{16})-арилалкила и (C_7-C_{16})-алкиларила, и каждая группа может быть замещена одной или более из следующих групп: третичная амино-группа, силильная группа, (C_7-C_{18})-арилалкильная группа и (C_6-C_{18})-арильная группа;

заместитель R^4 независимо выбирают из (C_1-C_{16})-алкила и (C_7-C_{16})-алкиларила; X^*

независимо выбирают из хлорида, бромида и группы $-OR^{5*}$; где заместитель R^{5*} выбирают из (C_1-C_{16})-алкила и (C_7-C_{16})-арилалкила.

В предпочтительном варианте осуществления M^* представляет собой атом кремния; заместитель R^3 является двухвалентным и представляет собой (C_1-C_{16})-алкил; X^*

представляет собой $-OR^{5*}$, где заместитель R^{5*} выбирают из (C_1-C_4)-алкила; заместители R^1 , R^2 и R^4 независимо выбирают (C_1-C_4)-алкила; $s2'$ и $t2'$ каждый имеет значение 2 и $u2'$ имеет значение 0; и $x2'$ имеет значение 2 и $y2'$ имеет значение 1; и остальные группы и параметры имеют значения, определенные для формулы (2).

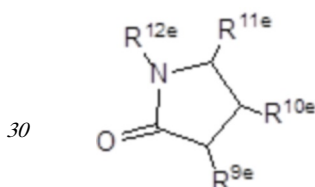
Конкретные предпочтительные разновидности силианового сульфидного модифицирующего агента настоящего изобретения включают следующие соединения и их соответствующие аддукты с основанием Льюиса:

$(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_3-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_3-Si(OPr)_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Me)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Et)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$, $(PrO)_3Si-(CH_2)_2-S-Si(Bu)_2-S-(CH_2)_2-Si(OPr)_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-Si(OMe)_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-Si(OEt)_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-Si(OPr)_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-Si(OPr)_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-Si(OPr)_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OMe)_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OEt)_3$, $(EtO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OEt)_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OPr)_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OPr)_3$, $(PrO)_3Si-CH_2-CMe_2-CH_2-S-Si(Bu)_2-S-CH_2-CMe_2-CH_2-Si(OPr)_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Me)_2-S-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(OMe)_3$, $(MeO)_3Si-CH_2-C(H)Me-CH_2-S-Si(Et)_2-S-CH_2-C(H)Me-$

Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OEt)₂(Me),
 (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-Si
 (OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-
 5 CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-
 Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-
 CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si
 (OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂
 10 (Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-
 CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-
 Sn(Et)₂-S-CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-CMe₂-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-
 CH₂-CMe₂-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-
 15 CH₂-Si(OMe)₂(Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂
 (Me), (MeO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OMe)₂(Me), (EtO)₂
 (Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C
 (H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (EtO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-
 20 Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OEt)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Me)₂-S-
 CH₂-C(H)Me-CH₂-Si(OPr)₂(Me), (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Et)₂-S-CH₂-C(H)Me-
 CH₂-Si(OPr)₂(Me), и/или (PrO)₂(Me)Si-CH₂-C(H)Me-CH₂-S-Sn(Bu)₂-S-CH₂-C(H)Me-CH₂-Si
 (OPr)₂(Me).

Модифицирующие соединения (2), описанные выше, раскрыты более подробно в
 25 документе WO 2014/040639, который полностью включен посредством ссылки.

С другой стороны, может быть использовано соединение формулы (12).



Формула (12),

где заместители R^{9e}, R^{10e}, R^{11e} и R^{12e} независимо выбирают из атома водорода,
 35 (C₁-C₁₆)-алкила, (C₆-C₁₆)-арила и (C₇-C₁₆)-аралкила, предпочтительно заместители R^{9e},
 R^{10e}, R^{11e} представляют собой атом водорода и заместитель R^{12e} представляет собой
 метил.

В предпочтительном варианте осуществления, таким образом, соединение формулы
 40 (12) представляет собой N-метил-2-пирролидон.

На стадии модификации одно или более модифицирующих соединений формулы (1),
 формулы (2) или формулы (12), которые определены выше, могут быть добавлены к
 живому полимеру в таком количестве, что мольное отношение составляет 0,05 или
 больше, предпочтительно 0,1 или больше, более предпочтительно 0,15 или больше.

Модифицирующие соединения, представленные формулой (1), формулой (2) или
 45 формулой (12), предпочтительно могут быть добавлены при почти полной или полной
 конверсии мономера(ов), который(е) полимеризуют, предпочтительно при степени
 конверсии при анионной полимеризации выше чем 85% масс. из расчета на количество
 представленных мономеров.

Выражение «количество представленных мономеров», «загруженное количество мономеров» или аналогичные термины, которые используют в данном документе, относятся к количеству мономеров, присутствующих на стадии полимеризации.

5 В предпочтительном варианте осуществления степень конверсии составляет, по меньшей мере, 92,0% масс., предпочтительно выше чем 94,0% масс. из расчета на количестве присутствующих мономеров.

Термин «конверсия мономеров», используемый в документе, относится к конверсии мономеров (например, к суммарной конверсии стирола и 1,3-бутадиена), определенной, например, на выходе из данного реактора полимеризации.

10 Предпочтительно значительное количество концов цепи живого полимера не закончено до реакции с модифицирующим соединением, то есть, концы цепи живого полимера присутствуют и способны реагировать с модифицирующим соединением, представленным формулой (1), формулой (2) или формулой (12), в реакции модификации концов полимерной цепи.

15 Может быть полезно менять концы полимерной цепи до диенильных концов цепи перед загрузкой модифицирующих соединений путем добавления небольших количеств мономера сопряженного диена, такого как 1,3-бутадиен. В ходе реакции модификации одна или более полимерных цепей могут реагировать с указанными модифицирующими соединениями.

20 Таким образом, реакция модификации с использованием соединения, представленного формулой (1), формулой (2) и/или формулой (12), которая описана выше, приводит к модифицированным или функционализированным эластомерным полимерам.

В предпочтительном варианте осуществления такие эластомерные полимеры имеют степень модификации (% мол. модифицированных концов цепи из расчета общее число произведенных макромолекул) 20% или больше, предпочтительно 50% или больше, наиболее предпочтительно 80% или больше.

Модифицирующие соединения, представленные формулой (1), формулой (2) и/или формулой (12), могут быть добавлены к раствору полимера напрямую без разбавления.

30 Однако может быть полезным добавлять соединения, представленные формулой (1), формулой (2) и/или формулой (12), в растворе с использованием инертного растворителя, например, описанного выше растворителя.

В целом, следует понимать, что термины «модификация» или «функционализация» могут быть использованы взаимозаменяемо.

Свойства первого эластомерного полимера

35 В одном варианте осуществления эластомерный полимер (а) предпочтительно представляет собой статистический или блочный со- или терполимер, получаемый (I) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного сопряженного диена, предпочтительно 1,3-бутадиена или изопрена, по меньшей мере, с одним α -олефиновым мономером, предпочтительно со стиролом и/или дивинилбензолом, (II) связыванием 40 цепей статистического или блочного со- или терполимера, полученного в (I), путем добавления и реакции, по меньшей мере, связующего агента, такого как соединение, представленные формулой (16), формулой (II) и/или формулой (III), как определено выше, и (III) модификацией цепей связанного статистического или блочного со- или терполимера, полученного в (II), путем добавления и реакции, по меньшей мере, одного 45 или более соединений, представленных формулой (1), формулой (2) и/или формулой (12), как определено выше.

Наиболее предпочтительно первый эластомерный полимер (а) представляет собой статистический со- или терполимер, то есть, имеет одну температуру стеклования.

Наиболее предпочтительно, кроме того, первый эластомерный полимер (а) представляет собой статистический стирол-бутадиеновый сополимер (в документе сокращенно SBR), статистический связанный SBR или статистический связанный и модифицированный SBR при использовании связывающих и модифицирующих агентов, как описано выше.

Эластомерный полимер (а), такой как стирол-бутадиеновый сополимер, имеет средневесовую молекулярную массу (здесь сокращенно M_w) в интервале от 300000 до 4000000 г/моль, более предпочтительно в интервале от 400000 до 2000000 г/моль, наиболее предпочтительно в интервале от 500000 до 1000000 г/моль, измеренную посредством эксклюзионной хроматографии (здесь сокращенно SEC) и преобразованную к полистирольным эквивалентам.

Другими словами, эластомерный полимер (а) представляет собой высокомолекулярный полимер.

В предпочтительном варианте осуществления содержание α -олефина, такого как стирол, в эластомерном полимере (а), как определено выше, находится в интервале от 10 до 50% масс.

Термин «содержание α -олефина» или «содержание стирола», как используют в документе, относится к массовому (или весовому) проценту α -олефина или стирола в эластомерном полимере (а) из расчета на общую массу эластомерного полимера.

В предпочтительном варианте осуществления содержание мономера сопряженного диена, такое как содержание винила, в первом эластомерном полимере (а) составляет предпочтительно от 10 до 70% масс.

Термины «содержание винила» или «содержание мономера сопряженного диена», как используют в данном документе, относятся к массовому (или весовому) проценту, по меньшей мере, одного диена, такого как, например, 1,3-бутадиен и/или изопрен, который введен в полимерную цепь эластомерного полимера (а) в 1,2- и в 1,2- или в 3,4-положение, соответственно, и основано на доле диена, например, бутадиена и/или изопрена (общее количество полимеризованного диена) в эластомерном полимере.

Количество компонента (а) в полимерной смеси находится в интервале от 50 до 95% масс. из расчета на общую массу полимерной смеси.

Также предпочтительно, когда эластомерный полимер (а) в полимерной смеси в соответствии с изобретением имеет температуру стеклования (здесь сокращенно $T_{ст}$) от -50 до -5°C , измеренную посредством ДСК (DSC) (см. ниже методы испытаний).

Когда первый эластомерный полимер (а) представляет собой статистический полимер, последний характеризуется только одной температурой стеклования, тогда как, если он, как правило, характеризуется двумя отдельными температурами стеклования, то полимер (а) представляет собой блок-сополимер.

Компонент (b) -низкомолекулярный эластомерный полимер, имеющий разветвленную или связанную структуру

Компонент (b) может быть получен (i) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера сопряженного диена и одного или более α -олефинового(ых) мономера (ов) в присутствии инициатора полимеризации в органическом растворителе и (ii) связыванием полимерных цепей, полученных в (i), посредством связывающего агента.

Кроме того, (iii) полимерные цепи, полученные в (ii), необязательно могут быть модифицированы посредством модифицирующего агента.

Относительно конкретного(ых) мономера(ов) и подходящих условий реакции анионной полимеризации (i), реакции связывания (ii) и реакции модификации (iii), если она допустима, можно сослаться на описанные выше реакцию полимеризации (I),

реакцию связывания (II) и реакцию модификации (III) для получения компонента (а).

Таким образом, реагент(ы) и условия, применяемые в случае получения компонента (b), как правило, являются такими же, как и описанные выше в случае эластомерного полимера (а), если не указано иное.

5 В общем случае реагент(ы) и условия реакции анионной полимеризации (i) являются теми же самыми, что и описанные выше для компонента (а), при условии, что соединения, представленные формулой (6) или формулой (7), определенные выше, не используют в качестве инициатора полимеризации.

Кроме того, степень связывания второго эластомерного полимера составляет
10 предпочтительно выше чем 60% масс.

Как упоминалось выше, степень связывания второго эластомерного полимера (b) составляет предпочтительно ниже чем 98% масс.

Для оптимальной реакции модификации (iii) реагент(ы) и условия реакции модификации (iii) являются такими же, как и рассмотренные выше для компонента (а),
15 при условии, что соединения, представленные формулой (1) или формулой (12), которые определены выше, не используют в качестве модифицирующего(их) или функционализирующего(их) агента(ов).

Свойства второго эластомерного полимера

В предпочтительном варианте осуществления эластомерный полимер (b) представляет
20 собой статистический или блочный со- или терполимер, получаемый (i) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного сопряженного диена, предпочтительно 1,3-бутадиена или изопрена, по меньшей мере, с одним α -олефиновым мономером, предпочтительно со стиролом и/или дивинилбензолом, (ii) связыванием цепей статистического или блочного со- или терполимера, полученного в (i), путем добавления
25 и реакции, по меньшей мере, связующего агента, такого как соединение, представленное формулой (16), формулой (II) и/или формулой (III), определенными выше, и (iii) модификации цепей связанного статистического или блочного со- или терполимера, полученного в (ii), путем добавления и реакции, по меньшей мере, одного или более соединений, представленных формулой (2), как определено выше.

30 Наиболее предпочтительно второй эластомерный полимер (b) представляет собой статистический со- или терполимер, то есть, имеет одну температуру стеклования.

Наиболее предпочтительно, кроме того, второй эластомерный полимер (b) представляет собой связанный SBR или связанный и модифицированный SBR при
использовании связующих и модифицирующих агентов, как описано выше.

35 Эластомерный полимер (b), такой как связанный стирол-бутадиеновый сополимер, имеет средневесовую молекулярную массу (здесь сокращенно M_w) в интервале 5000-40000 г/моль, более предпочтительно в интервале 8000-30000 г/моль, даже более предпочтительно в интервале 10000-20000 г/моль, наиболее предпочтительно в интервале 12000-15000 г/моль, измеренную посредством эксклюзионной хроматографии (здесь
40 сокращенно SEC) и преобразованную к полистирольным эквивалентам.

Другими словами, эластомерный полимер (b) представляет собой низкомолекулярный полимер.

В одном варианте осуществления содержание α -олефина, такого как стирол, в эластомерном полимере (b), как определено выше, находится в интервале от 5 до 50%
45 масс., предпочтительно от 10 до 30% масс.

В одном варианте осуществления содержание мономера сопряженного диена, такое как содержание винила, во втором эластомерном полимере (b) составляет предпочтительно от 30 до 75% масс., предпочтительно от 50 до 70% масс.

Как упоминалось выше, количество компонента (b) в полимерной смеси, как определено в пункте 1, находится в интервале от 5 до 50% масс., более предпочтительно от 10 до 30% масс., наиболее предпочтительно от 15 до 25% масс. из расчета на общую массу полимерной смеси.

5 *Компонент (c) -необязательно присутствующее (обычное) масло-наполнитель*

Компонент (c) полимерной смеси присутствует необязательно и соответствует одному или более маслам-наполнителям, которые также хорошо известны как мягчители.

10 Количество компонента (c) в полимерной смеси, если он присутствует, находится в интервале от 0 до 13% масс., то есть, составляет до 13% масс. из расчета на общую массу полимерной смеси.

Относительно типичных примеров и классификации масел-наполнителей можно сделать ссылку на заявку на международный патент № PCT/US09/045553 и опубликованную патентную заявку США № 2005/0159513, каждая из которых включена в данный документ посредством ссылки во всей полноте.

15 Типичные масла-наполнители включают, но не ограничиваются ими, MES (мягкий экстракционный сольват), TDAE (очищенный дистиллированный ароматический экстракт), RAE (остаточный ароматический экстракт), в том числе, но без ограничения, T-RAE и S-RAE, DAE (дистиллированный ароматический экстракт), включающий T-DAE и NAP (легкое и тяжелое нафтеновые масла), в том числе, но без ограничения ими,
20 Nytex 4700, Nytex 8450, Nytex 5450, Nytex 832, Tufflo 2000 и Tufflo 1200. Кроме того, натуральные масла, в том числе, но без ограничения, растительные масла, могут быть использованы в качестве масел-наполнителей.

Типичные масла также включают функционализированные разновидности вышеупомянутых масел, особенно эпоксицированные или гидроксильные масла.

25 Вышеупомянутые масла-наполнители включают разные концентрации полициклических ароматических соединений, парафины, нафтеновые и ароматические соединения, и имеют разные температуры стеклования.

Вышеупомянутые типы масла были охарактеризованы в публикации «*Kautschuk Gummi Kunststoffe*», vol. 52, pp. 799-805.

30 В предпочтительных вариантах осуществления в качестве (обычных) масел-наполнителей используют MES, RAE и/или TDAE.

Способы получения полимерной смеси

В соответствии с настоящим описанием полимерная смесь может быть приготовлена в растворе или путем полимеризации *in situ* обоих компонентов (a) и (b), как описано
35 выше, в таком же процессе или путем смешения растворов соответствующих полимеров, полученных после реакции полимеризации (включая реакцию связывания и/или модификации, если она применима) соответствующих компонентов (a) и (b), как описано выше.

40 Необязательные масла-наполнители (c), если они вообще используются, затем примешивают в полученный полимерный раствор, содержащий как эластомерный полимер (a), так и эластомерный полимер (b).

Количества каждого компонента являются такими, как определено в настоящем описании.

45 Полимерную смесь затем выделяют из раствора полимерной смеси, как в целом известно и как используют в промышленном масштабе для производства каучука, например, путем отпарки паром при повышенной температуре, предпочтительно приблизительно при 100°C, после чего следует стадия обезвоживания и сушки при повышенной температуре.

Полученная свободная от растворителя полимерная смесь предпочтительно может иметь вязкость по Муни в интервале 35-80.

Сшиваемая эластомерная композиция

5 Как упоминалось выше, шина для транспортных средств по настоящему изобретению содержит компонент шины, включающий сшитый эластомерный материал, полученный путем сшивания сшиваемой эластомерной композиции, содержащей, в свою очередь, полимерную смесь, описанную выше, и необязательно одно или более масел-наполнителей.

10 В предпочтительном варианте осуществления сшиваемая эластомерная композиция содержит, по меньшей мере, 20 масс.ч./100 масс.ч. каучука полимерной смеси, описанной выше, более предпочтительно от 20 до 80 масс.ч./100 масс.ч. каучука указанной полимерной смеси.

15 Установлено, что в этом случае получают наилучшие результаты с точки зрения более хорошего баланса эксплуатационных характеристик шины на мокром и снежном грунте и такие же или более хорошие характеристики торможения на сухих поверхностях, особенно при применении в зимних шинах.

В предпочтительном варианте осуществления сшиваемая эластомерная композиция содержит, по меньшей мере, 2 масс.ч./100 масс.ч. каучука указанного второго эластомерного полимера (b), более предпочтительно от 5 до 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука указанного второго эластомерного полимера (b).

20 Как является обычным в области производства шин, сшиваемая эластомерная композиция предпочтительно содержит, помимо полимерной смеси, описанной выше, одно или более масел-наполнителей. Последние предпочтительно могут быть выбраны среди масел-наполнителей, описанных выше в связи с полимерной смесью.

25 Предпочтительно сшиваемая эластомерная композиция содержит от 10 до 70 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного масла-наполнителя.

30 Как является обычным в области производства шин, сшиваемая эластомерная композиция также предпочтительно содержит, помимо полимерной смеси, описанной выше, по меньшей мере, один дополнительный диеновый эластомерный полимер (D), выбираемый из полимеров, обычно используемых в области эластомерных материалов, которые могут быть использованы для производства шин.

35 В рамках настоящего описания и в приведенной далее формуле изобретения термин «диеновый полимер» относится к полимеру или сополимеру, полученному в результате полимеризации одного или более разных мономеров, из которых, по меньшей мере, один представляет собой сопряженный диен (сопряженный диолефин).

Предпочтительно дополнительные диеновые эластомерные полимеры (D), подходящие для целей настоящего изобретения, имеют средневесовую молекулярную массу (M_w) больше чем 80000 г/моль.

40 Предпочтительно дополнительные диеновые эластомерные полимеры (D), подходящие для целей настоящего изобретения, являются сшиваемыми посредством серы.

45 Предпочтительно, дополнительные диеновые эластомерные полимеры (D), подходящие для целей настоящего изобретения, представляют собой эластомерные полимеры или сополимеры, имеющие ненасыщенную цепь, имеющую температуру стеклования ($T_{ст}$) обычно ниже чем 20°C, предпочтительно находящуюся в интервале от 0 до -110°C.

Предпочтительно дополнительные диеновые эластомерные полимеры (D), подходящие для целей настоящего изобретения, выбирают, по меньшей мере, из одного

дополнительного стирол-бутадиенового полимера (SBR), по меньшей мере, одного полибутадиенового полимера (BR), по меньшей мере, одного полиизопренового полимера (IR) и, по меньшей мере, одного эластомерного полимера одного или более моноолефинов с олефиновым сомономером или его производными (a').

5 По меньшей мере, один дополнительный стирол-бутадиеновый эластомерный полимер (SBR) относится к полимеру или сополимеру, полученному при полимеризации, в растворе (S-SBR) или в эмульсии (E-SBR) или в газовой фазе, одного или более мономеров сопряженного диена, по меньшей мере, с одним α -олефиновым мономером, и необязательно полярными сомономерами.

10 Предпочтительные мономеры сопряженного диена и α -олефиновые мономеры представляют собой соединения, рассмотренные выше при описании полимерной смеси.

Предпочтительно полярные сомономеры выбирают из винил-пиридина, винилхинолина, сложных эфиров акриловой кислоты и алкилакриловой кислоты, нитрилов или их смесей, таких как метилакрилат, этилакрилат, метилметакрилат, 15 этилметакрилат, арилонитрил или их смеси.

Примеры твердых эластомерных полимеров SBR представляют собой сополимеры стирол/1,3-бутадиена (SBR), стирол/изопрен/1,3-бутадиена, стирол/1,3-бутадиен/акрилонитрила.

20 Примеры твердых эластомерных полимеров SBR представляют собой SBR Sprintan SLR 4630 (Trinseo), SSBR 2560 TDAE (Sibur), SOL R 72612 (Versalis).

По меньшей мере, один полибутадиеновый эластомерный полимер (BR) относится к полимеру, полученному при полимеризации 1,3-бутадиена, необязательно в присутствии других мономеров сопряженного диена, описанных выше, где 1,3-дибутадиен присутствует в количествах не меньше чем 50% масс. из расчета на общую 25 массу мономеров.

Примеры полибутадиенов, обычно используемых в этой области, представляют собой 1,4-цис-полибутадиены, имеющие высокое содержание двойных связей, полибутадиен, имеющий высокое содержание винильных звеньев, металлоценовый полибутадиен, сополимеры 1,3-бутадиен/акрилонитрил.

30 Примерами полибутадиенов BR являются полибутадиен (Europrene Neocis® BR40) (Versalis), SKD NHEODIMIO (Nizhnekamskneftchim Export), BUNA CB 29 MES (Lanxess).

По меньшей мере, один полиизопреновый полимер (IR) относится к полимеру, полученному в результате полимеризации изопрена, необязательно в присутствии других мономеров сопряженного диена, описанных выше, где изопреновый мономер 35 присутствует в количестве не меньше чем 50% масс. из расчета на общую массу мономеров.

Предпочтительно полиизопреновый полимер (IR) представляет собой цис-1,4-полиизопрен (натуральный или синтетический), 3,4-полиизопрен, необязательно галогенированный сополимер изопрен/изобутен или их смеси, более предпочтительно 40 натуральный каучук (NR).

Примерами натурального каучука (NR) являются SIR 20, SIR 10, STR 20, SMR-2, SKI 3 - GROUP II (Sibur), SKI - GROUP II (Nizhnekamskneftchim Export).

По меньшей мере, в одном эластомерном полимере (a'), упомянутом выше, моноолефины могут быть выбраны из числа этилена и α -олефинов, обычно содержащих 45 от 3 до 12 атомов углерода, таких как пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-октен или их смеси.

Предпочтительными являются следующие: сополимеры этилена и α -олефина, необязательно с диеном; гомополимеры изобутена или его сополимеры с небольшими

количествами диена, которые необязательно галогенированы, по меньшей мере, частично.

Диен, который присутствует необязательно, как правило, содержит от 4 до 20 атомов углерода и предпочтительно выбран из числа 1,3-бутадиена, изопрена, 1,4-гексадиена, 1,4-циклогекса-диена, 5-этилдиен-2-норборнена, 5-метилен-2-норборнена, винил-норборнена или их смесей.

Из них особенно предпочтительными являются сополимеры этилен/пропилена (EPR) или сополимеры этилен/пропилен/диена (EPDM); полиизобутен; бутилкаучуки, галогенированные бутил-каучуки, особенно хлорбутил- или бромбутил-каучуки или их смеси.

Дополнительные диеновые эластомерные полимеры (D) необязательно могут быть функционализированы по реакции с подходящими агентами обрыва цепи или связующими агентами (диеновые эластомерные полимеры а'). В частности, диеновые эластомерные полимеры, полученные анионной полимеризацией в присутствии металлорганического инициатора (особенно литий-органического инициатора), могут быть функционализированы по реакции остаточных металлорганических групп, полученных от инициатора, с подходящими агентами обрыва цепи или связующими агентами, такими как имины, карбодиимиды, галогениды алкилолова, замещенные бензофеноны, алкоксисиланы или арилоксисиланы.

Предпочтительно сшиваемая эластомерная композиция, используемая для получения компонента шины по изобретению, содержит:

- от 20 до 80 масс.ч./100 масс.ч. каучука полимерной смеси, описанной выше;
 - от 0 до 40 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного дополнительного стирола-бутадиенового эластомерного полимера (SBR);
 - от 0 до 50 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного полибутадиенового полимера (BR), и
 - от 0 до 60 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного полиизопренового полимера (IR), предпочтительно натурального каучука (NR);
- при условии, что эластомерная полимерная основа составляет 100 масс.ч./100 масс.ч. каучука в целом и включает, по меньшей мере, один полимер из числа полибутадиенового полимера (BR) и полиизопренового полимера (IR).

Предпочтительно сшиваемая эластомерная композиция для использования при получении компонента шины по изобретению, содержит, по меньшей мере, 1 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного армирующего наполнителя (E).

Предпочтительно сшиваемая композиция содержит, по меньшей мере, 20 масс.ч./100 масс.ч. каучука или, по меньшей мере, 30 масс.ч./100 масс.ч. каучука или, по меньшей мере, 40 масс.ч./100 масс.ч. каучука или, по меньшей мере, 50 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного армирующего наполнителя (E).

Предпочтительно композиция содержит не больше чем 150 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или больше чем 140 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или больше чем 130 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или больше чем 120 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или больше чем 110 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или больше чем 100 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного армирующего наполнителя (E).

Предпочтительно композиция содержит от 10 до 150 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или от 30 до 120 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или от 50 до 120 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или от 70 до 110 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или от 80 до 100 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного армирующего наполнителя (E).

Предпочтительно армирующий наполнитель (E) выбирают из числа углеродной

сажи, светлого наполнителя или их смесей.

Предпочтительно указанный армирующий наполнитель (E) представляет собой загрузку светлого наполнителя, выбираемого из гидроксидов, оксидов и гидратированных оксидов, солей и гидратированных солей металлов, силикатных волокон или их смесей.

Предпочтительно указанный наполнитель представляет собой наполнитель на основе диоксида кремния.

Диоксид кремния, присутствующий в предшествующей композиции, может взаимодействовать во время смешения с силановым связующим агентом, добавленным, чтобы сделать диоксид кремния совместимым и диспергируемым в эластомерном полимере.

Предпочтительно указанный армирующий наполнитель (E) представляет собой углеродную сажу.

Предпочтительно указанный армирующий наполнитель на основе углеродной сажи присутствует в эластомерной композиции в количестве, находящемся в интервале между 1 и 120 масс.ч./100 масс.ч. каучука, предпочтительно приблизительно между 40 и 110 масс.ч./100 масс.ч. каучука.

Предпочтительно армирующий наполнитель на основе углеродной сажи выбирают из числа наполнителей, имеющих площадь поверхности не меньше чем $20 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно больше чем $50 \text{ м}^2/\text{г}$ (определенную посредством статистической площади поверхностного слоя (STSA), в соответствии со стандартом ISO 18852:2005).

Примером углеродной сажи является N234, продаваемая на рынке компанией Birla Group (India) или компанией Cabot Corporation.

Предпочтительно указанный армирующий наполнитель (E) содержит больше наполнителей, более предпочтительно диоксид кремния и углеродную сажу.

Предпочтительно, по меньшей мере, 60% масс., по меньшей мере, 70% масс., по меньшей мере, 80% масс. или, по меньшей мере, 90% масс. от всего армирующего наполнителя составляет диоксид кремния.

Предпочтительно сшиваемая эластомерная композиция, используемая для получения компонента шины по изобретению, содержит, по меньшей мере, 0,05 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного вулканизирующего агента (F).

Предпочтительно сшиваемая композиция содержит, по меньшей мере, 0,1 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, 1 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, 2 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, 3 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, 4 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного вулканизирующего агента (F).

Предпочтительно сшиваемая композиция содержит не больше чем 15 масс.ч./100 масс.ч. каучука, больше чем 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука, больше чем 8 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного вулканизирующего агента (F).

Предпочтительно сшиваемая композиция содержит от 0,05 до 15 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или от 0,1 до 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или от 0,2 до 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или от 1 до 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука, или от 2 до 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука, по меньшей мере, одного вулканизирующего агента (F).

Предпочтительно вулканизирующий агент (F) выбирают из числа серы и серосодержащих молекул, которые действуют как доноры серы.

Сера или ее производные преимущественно могут быть выбраны, например, из:

- (i) растворимой серы (кристаллической серы);
- (ii) нерастворимой серы (полимерной серы);

(iii) серы, диспергированной в стирол-бутадиеновом полимере (например, 70%-ная сера, известная под торговым наименованием Multisperse S-IS70P от компании Omya);

(iv) доноров серы, таких как капролактамдисульфид (CLD), бис(триалкоксисил)пропил)полисульфиды, дитиофосфаты или их смеси.

5 Вулканизирующий агент (F) предпочтительно используют вместе с адьювантами в качестве активирующих вулканизацию агентов, ускорителей и/или замедлителей, известных специалисту в данной области техники.

Активирующими вулканизацию агентами, которые особенно эффективны, являются соединения цинка. В частности, предпочтительно используют ZnO, ZnCO₃, цинковые
10 соли насыщенных или ненасыщенных жирных кислот, содержащих от 8 до 18 атомов углерода.

Например, используют стеарат цинка, предпочтительно полученный в эластомерной композиции *in situ* из ZnO и жирной кислоты, а также предпочтительно стеарат магния, полученный из MgO, или их смеси.

15 Указанные активирующие вулканизацию агенты предпочтительно используют в эластомерной композиции в количестве приблизительно от 0,5 до 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука. Более предпочтительно указанные активирующие вулканизацию агенты используют в эластомерной композиции в количестве приблизительно от 1 до 5 масс.ч./
20 100 масс.ч. каучука. Даже более предпочтительно указанные активирующие вулканизацию агенты используют в эластомерной композиции в количестве приблизительно от 1,5 до 3,5 масс.ч./100 масс.ч. каучука.

Примером активирующего агента является продукт Aktiplast ST, продаваемый на рынке компанией Rheinchemie.

25 Предпочтительно сшиваемая эластомерная композиция также может содержать, по меньшей мере, один ускоритель вулканизации.

Ускорители вулканизации, которые обычно используют, могут быть выбраны из числа, например, дитиокарбаматов, гуанидинов, тиомочевин, тиазолов, сульфонамидов, сульфенимидов, тиурамов, аминов, ксантогенатов или их смесей.

30 Примером ускорителя вулканизации является N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид Vulkacit® NZ/EG-C, продаваемый на рынке компанией Lanxess.

Указанные ускорители вулканизации предпочтительно используют в эластомерной композиции в количестве приблизительно от 0,05 до 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука.

35 Более предпочтительно указанные ускорители вулканизации используют в эластомерной композиции в количестве приблизительно от 0,1 до 5 масс.ч./100 масс.ч. каучука.

Даже более предпочтительно указанные ускорители вулканизации используют в эластомерной композиции в количестве приблизительно от 0,5 до 3 масс.ч./100 масс.ч. каучука.

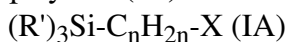
40 Настоящая сшиваемая эластомерная композиция необязательно может включать один или более замедлителей вулканизации, например, N-циклогексилтиофталамид (VULKALENT G, Lanxess).

Предпочтительно, если они присутствуют, указанные замедлители используют в количестве в интервале от 0,05 до 2 масс.ч./100 масс.ч. каучука.

45 Сшиваемая эластомерная композиция в соответствии с изобретением также может содержать от 0,1 до 20 масс.ч./100 масс.ч. каучука связующего агента (G).

Предпочтительно указанный связующий агент (G) представляет собой силановый связующий агент, выбираемый из числа имеющих, по меньшей мере, одну гидролизуемую силановую группу, который может быть определен, например, следующей общей

формулой (IA):



где группы R', одинаковые или отличающиеся друг от друга, выбирают из числа алкила, алкокси- или арилокси-групп, или атомов галогена, при условии, что, по меньшей мере, одна из групп R' представляет собой алкокси- или арилокси-группу; n представляет собой целое число между 1 и 6 включительно; X представляет собой группу, выбираемую из числа нитрозо-группы, меркапто-группы, amino-группы, эпоксидной группы, винила, имида, хлора, $-(S)_mC_nH_{2n}-Si-(R')_3$ и $-S-COR'$, где m и n представляют собой целые числа между 1 и 6 включительно, и группы R' имеют описанные выше значения. Из силановых связующих агентов особенно предпочтительными являются бис(3-триэтоксисилпропил)-тетрасульфид и бис(3-триэтоксисилпропил)дисульфид. Указанные связующие агенты могут быть использованы как они есть или в подходящей смеси с инертным наполнителем (например, углеродной сажей) так, чтобы сделать более легким его введение в эластомерную композицию.

Предпочтительно указанный силановый связующий агент присутствует в сшиваемой эластомерной композиции в количестве в интервале приблизительно между 0,1 и 15 масс.ч./100 масс.ч. каучука, предпочтительно приблизительно между 0,5 и 10 масс.ч./100 масс.ч. каучука.

Примером силанового связующего агента является TESPT: бис(3-триэтоксисилпропил)тетрасульфид Si69, продаваемый на рынке компанией Evonik.

Сшиваемая эластомерная композиция может включать другие обычно используемые добавки, выбираемые на основании конкретного варианта применения, для которого предназначена композиция, например, противостарители, антиреверсивные агенты, адгезивы, антиозонанты, в особенности п-фенилдиаминного типа, антиоксиданты, воски, волокна (например, пульпа Kevlar®) или их смеси.

Приготовление композиции

Сшиваемая эластомерная композиция, упоминаемая выше, может быть приготовлена путем смешения вместе основных эластомерных компонентов вместе с другими добавками, необязательно присутствующими, в соответствии с методиками, известными специалистам в данной области техники. Стадии смешения могут быть проведены, например, с использованием открытого смесителя типа открытой месильной машины, или закрытого резиносмесителя с тангенциальными роторами (Banbury) или с взаимопроникающими роторами (Intermix), или непрерывного смесителя типа со-Kneader (Buss), или двухшнекового смесителя с вращающимися в одну сторону или в противоположные стороны шнеками.

Шина и компонент шины

В предпочтительном варианте осуществления шина для транспортных средств по изобретению представляет собой зимнюю шину или шину для движения по снегу.

В соответствии с изобретением и как упоминалось выше, шина для транспортных средств включает компонент шины, содержащий сшитый эластомерный материал, полученный сшиванием сшиваемой эластомерной композиции, раскрытой выше.

В предпочтительном варианте осуществления компонент шины для шины в соответствии с изобретением выбирают из протекторного браслета, боковины, мини-боковины, бортового наполнительного шнура, антиабразивной ленты, прослойки, расположенной между брекерной структурой и протекторным браслетом.

Предпочтительно компонент шины представляет собой протекторный браслет.

В предпочтительном варианте осуществления шина в соответствии с изобретением включает:

- каркасную структуру, содержащую, по меньшей мере, один слой каркаса, имеющий противоположные боковые кромки, соединенные с соответствующими бортовыми структурами, включающими один кольцевой крепежный элемент и, по мере, один бортовой наполнительный шнур;

5 - брекерную структуру, содержащую, по меньшей мере, один брекерный слой, наложенный на каркасную структуру в радиально внешнем положении;

- протекторный браслет, наложенный на указанную брекерную структуру в радиально внешнем положении;

10 где указанный протекторный браслет содержит сшиваемую эластомерную композицию, полученную вулканизацией сшиваемой эластомерной композиции, раскрытой в данном документе.

В предпочтительном варианте осуществления шина в соответствии с изобретением может быть получена способом, который включает:

15 а) производство зеленой шины, содержащей протекторный браслет, наложенный в радиально внешнем положении шины;

б) проведение на указанной зеленой шине формования и вулканизации так, чтобы получить готовую шину;

где протекторный браслет указанной зеленой шины содержит описанную выше сшиваемую эластомерную композицию.

20 Предпочтительно шина в соответствии с изобретением представляет собой шину, более предпочтительно зимнюю шину, для высокопроизводительных или сверхвысокопроизводительных транспортных средств (HP, UHP, SUV).

Предпочтительно шина в соответствии с изобретением представляет собой шину, более предпочтительно зимнюю шину, для легковых автомобилей.

25 В предпочтительном варианте осуществления шина в соответствии с изобретением может представлять собой шину для тяжелых транспортных средств или для мотоциклов.

Установлено, что в силу особенностей описанной здесь сшиваемой эластомерной композиции можно получить шину, более предпочтительно зимнюю шину, которая обеспечивает лучший баланс ходовых характеристик на снегу и на мокром грунте.

30 **Краткое описание чертежа**

Дополнительные признаки и преимущества изобретения будут более очевидны из приведенного далее описания предпочтительного варианта осуществления шины в соответствии с изобретением, изготовленной для целей иллюстрации, но не для ограничения, со ссылкой на приложенный чертеж на ФИГ. 1, на котором схематично 35 показан частичный разрез зимней шины для колес транспортного средства в соответствии с настоящим изобретением.

Описание предпочтительной шины в соответствии с изобретением

40 Что касается ФИГ. 1, то направление «а» означает аксиальное направление и направление «х-х», следующее экваториальной плоскости шины, обозначает радиальное направление. Для простоты ФИГ. 1 показывает только часть шины, причем не показанная остальная часть является идентичной и расположена симметрично относительно радиального направления «г».

На ФИГ. 1 ссылочная позиция 100 означает шину, предпочтительно зимнюю шину, для колес транспортных средств в соответствии с предпочтительным вариантом 45 осуществления изобретения и образованную множеством структурных элементов.

Шина 100 содержит, по меньшей мере, одну каркасную структуру, содержащую, по меньшей мере, один слой каркаса 101, имеющий противоположные концевые ободные ленты, прикрепленные к соответствующим кольцевым крепежным структурам 102,

известным как сердечники бортов, необязательно соединенные с бортовым наполнительным шнуром 104.

Область шины, содержащая сердечник борта 102 и наполнительный шнур 104, образует кольцевую армирующую структуру 103, так называемый борт, для
5 прикрепления шины к соответствующему монтажному ободу, который не показан.

Каркасная структура обычно является радиальной, другими словами, армирующие элементы, по меньшей мере, одного слоя каркаса 101 расположены на плоскостях, включающих ось вращения шины и по существу перпендикулярно экваториальной плоскости шины.

10 Указанные армирующие элементы могут быть образованы посредством текстильных шнуров, например, из вискозного волокна, нейлона, полиэфира (например, полиэтиленнафталата (PEN)), или посредством металлических шнуров.

Каждая кольцевая армирующая структура соединена с каркасной структурой путем отгибания противоположных боковых кромок, по меньшей мере, одного слоя каркаса
15 101 вокруг кольцевой крепежной структуры 102 так, что образуется так называемые отогнутые части каркаса 101а, как показано на ФИГ. 1.

В одном варианте осуществления соединение между каркасной структурой и кольцевым армирующим кольцом может быть обеспечено посредством второго слоя каркаса (не показан на ФИГ. 1), наложенного в аксиально внешнем положении
20 относительно первого слоя каркаса.

Предпочтительно антиабразивная ленка 105 расположена во внешнем положении относительно каждой кольцевой армирующей структуры 103.

Предпочтительно каждая антиабразивная лента 105 расположена, по меньшей мере, в аксиально внешнем положении на кольцевой армирующей структуре 103, простираясь,
25 по меньшей мере, между боковиной 108 и радиально более низкой частью на кольцевой армирующей структуре 103.

Предпочтительно антиабразивная лента 105 расположена так, чтобы охватывать кольцевую армирующую структуру 103 вдоль аксиально внутренней, аксиально внешней и радиально внутренней областей армирующей структуры 103 с тем, чтобы быть
30 вставленной между указанной структурой и ободом колеса, когда на нем смонтирована шина 100.

Брекерная структура 106, содержащая один или более брекерных слоев, например, два слоя 106а, 106b, размещенных наложенными один относительно другого и относительно каркасного слоя, соединена с каркасной структурой.

35 В предпочтительном варианте осуществления брекерные слои 106а, 106b могут включать армирующие шнуры, выполненные из металла.

Такие армирующие шнуры могут иметь скрещенную ориентацию относительно окружного направления развертки шины 100.

40 «Окружное» направление относится в данном случае к направлению, обычно простирающемуся вдоль направления вращения шины.

В радиально внешнем положении относительно брекерных слоев 106а, 106b может быть наложен, по меньшей мере, один армирующий слой нулевого градуса 106с, обычно известный как «0°-брекер».

Армирующий слой нулевого градуса 106с, как правило, включает множество
45 армирующих кордов, обычно текстильных или металлических кордов, необязательно объединенных друг с другом, ориентированных по существу вдоль окружного направления, что означает с этим термином, что армирующие корды образуют угол в несколько градусов (например, угол между приблизительно между 0 и 6°) относительно

экваториальной плоскости шины.

Предпочтительно армирующие корды покрыты эластомерным материалом.

Протекторный браслет 109 накладывают в радиально внешнем положении на брекерную структуру 106.

5 Протекторный браслет 109 включает сшитую эластомерную композицию, полученную вулканизацией сшиваемой эластомерной композиции, как описано в данном документе.

В радиально внешнем положении протекторный браслет 109 имеет поверхность качения 109а, предназначенную для вхождения в контакт с грунтом.

10 В предпочтительном варианте осуществления протекторный браслет 109 содержит множество канавок и блоков, не показанных для простоты, образующих подходящий рисунок протектора, предназначенный для придания шине 100 желаемых тяговых характеристик, характеристик курсовой устойчивости и характеристик водоотведения.

15 Соответствующие боковины 108 из эластомерного материала дополнительно накладывают в аксиально внешнем положении на аксиально боковые поверхности каркасной структуры.

Более конкретно, каждая боковина 108 простирается от одной из боковых кромок протектора 109 до размещения в линию с соответствующей армирующей кольцевой структурой 103.

20 Прослойку 111 размещают между брекерной структурой 106 и протектором шины 109.

Полоса, образованная из эластомерного материала, 110, обычно известная как «мини-боковина», необязательно присутствует в соединительной области между боковинами 108 и протекторным браслетом 109, причем такую мини-боковину получают со-экструзией с протекторным браслетом 109.

25 «Мини-боковина» 110 преимущественно дает возможность улучшать механическое взаимодействие между протекторным браслетом 109 и боковинами 108.

Предпочтительно концевая часть боковины 108 непосредственно покрывает боковые кромки протекторного браслета 109.

30 Как правило, каучуковый слой 112, обычно известный как «герметизирующий слой», который обеспечивает необходимую непроницаемость по отношению к накачиванию воздухом шины, также может быть предусмотрен в радиально внутреннем положении относительно слоя каркаса 101.

35 Кольцевая армирующая структура шины 103 может включать дополнительный защитный слой, обычно известный под названием «бортовая лента» 121 или защитная полоса, и имеющий цель повышения жесткости и целостности бортовой структуры 103.

Бортовая лента 121 обычно содержит множество шнуров, заключенных в сшитый эластомерный материал, которая, как правило, изготовлена из текстильных материалов (например, из арамида или вискозного волокна) или металлических материалов (например, из стальных шнуров).

40 Жесткость боковин шины 108 может быть улучшена за счет создания кольцевой армирующей структуры 103 с армирующим слоем 120, обычно известным как «флиппер» или как дополнительный лентообразный вкладыш.

45 Флиппер 120 представляет собой армирующий слой, который завернут вокруг соответствующей кольцевой крепежной структуры 102 и бортового наполнительного шнура 104 так, что, по меньшей мере, частично охватывает их, причем флиппер 120 расположен между, по меньшей мере, одним слоем каркаса 101 и кольцевой армирующей структурой 103.

Предпочтительно флиппер 120 находится в контакте с указанным, по меньшей мере,

одним слоем каркаса 101 и указанной кольцевой армирующей структурой 103.

Флиппер 120 предпочтительно включает множество металлических или текстильных шнуров, заключенных в сшитый эластомерный материал.

5 Производство зимней шины 100, которая описана выше, может быть реализовано обычным способом путем сборки соответствующих частей-полуфабрикатов, подходящих для формирования компонентов шины, на формующем барабане, который не показан, для сборки, по меньшей мере, посредством одного сборного устройства.

10 На формующем барабане могут быть установлены и/или смонтированы, по меньшей мере, некоторые из компонентов, предназначенных для формирования каркасной структуры шины.

Более конкретно, формующий барабан изначально подходит для размещения необязательного вкладыша и потом каркасной структуры.

15 Затем обычные устройства, которые не показаны, прикрепляют одну из кольцевых крепежных структур коаксиально вокруг каждой из концевых ободных лент, размещают внешний рукав, включающий брекерную структуру и протекторный браслет, в положение, коаксиально центрированное вокруг цилиндрического каркасного рукава, и формируют каркасный рукав в тороидальную конфигурацию путем расширения радиально каркасной структуры так, чтобы присоединить последний к радиально внутренней поверхности внешнего рукава.

20 После производства зеленой шины проводят формование и вулканизацию, чтобы обеспечить структурную стабилизацию шины путем сшивания эластомерных композиций, формируя одновременно желаемый рисунок протектора на протекторном браслете и необязательные графические символы на боковинах.

ПРИМЕРЫ

25 Следующие примеры представлены для иллюстрации изобретения и не должны рассматриваться в качестве ограничения настоящего изобретения. «Комнатная температура» относится к температуре приблизительно 20°C. Все реакции полимеризации проводят в атмосфере азота при исключении влаги и кислорода.

Методы испытаний

30 *Эксклюзионная хроматография*

Молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение полимера измеряют с использованием эксклюзионной хроматографии (SEC) на основании полистирольных стандартов. Каждый образец полимера (от 9 до 11 мг) растворяют в тетрагидрофуране (10 мл) с получением раствора.

35 Раствор фильтруют с использованием 0,45-мкм фильтра. Образец (100 мкл) подают в колонку ГПХ (система Hewlett Packard 1100 с колонками 3 PL gel 10 μ m MIXED-B).

Для анализа молекулярной массы в качестве детектора используют детектирование по показателю преломления.

40 Молекулярную массу рассчитывают по полистиролу на основании калибровки посредством полистирольных стандартов EasiCal PS1 (Easy A и B) от Polymer Laboratories.

Фигуры средневесовой молекулярной массы (M_w) приведены на основании полистирольных стандартов.

Анализ степени конверсии мономеров

45 Конверсию мономеров определяют путем измерения концентрации твердых веществ (TSC) полимерного раствора в конце полимеризации.

Максимальное содержание твердых веществ получают при конверсии 100% масс. загруженных бутадиена ($m_{БД}$) и стирола ($m_{СТ}$) для конечного полимера по формуле:

$$TSC_{\text{макс}} = (m_{\text{Бд}} + m_{\text{СТ}}) / (m_{\text{Бд}} + m_{\text{СТ}} + m_{\text{(полярный агент)}} + m_{\text{NBL}} + m_{\text{(циклогексан)}}) * 100\%.$$

Образец раствора полимера массой в интервале приблизительно от 1 до 10 г в зависимости от ожидаемой конверсии мономеров отбирают из реактора непосредственно в колбу Эрленмейера объемом 200 мл, заполненную этанолом (50 мл).

5 Массу заполненной колбы Эрленмейера определяют перед отбором образца («А») и после отбора образца («В»). Осажденный полимер извлекают из этанола путем фильтрования на взвешенном бумажном фильтре (микростекловолоконная бумага, диаметр 90 мм, MUNKTELL, масса «С»), сушат при 140°C с использованием анализатора влаги HR73 (Mettler-Toledo), пока не будет достигнута потеря массы меньше чем 1 мг
10 в пределах 140 сек.

И, наконец, проводят второй период сушки с использованием отключения при потере массы меньше чем 1 мг в пределах 90 сек, чтобы получить конечную массу «D» сухого образца на фильтровальной бумаге.

15 Содержание полимера в образце рассчитывают, как $TSC = (D - C) / (B - A) * 100\%$. Конечную конверсию мономера рассчитывают, как $TSC / TSC_{\text{макс}} * 100\%$.

Измерение температуры стеклования $T_{\text{ст}}$

Температуру стеклования определяют с использованием прибора DSC Q2000 (TA instruments), как описано в стандарте ISO 11357-2 (1999), при следующих условиях:

20 Масса: приблизительно 10-12 мг;
 Контейнер для образца: стандартные алюминиевые поддоны;
 Температурный интервал: от -140 до 80°C;
 Скорость нагревания: 20 К/мин;
 Скорость охлаждения: свободное охлаждение;
 25 Продувочный газ: 20 мл Ar/мин;
 Охлаждающий агент: жидкий азот;
 Метод оценки: метод перегиба.

Каждый образец оценивают, по меньшей мере, один раз. Измерения состоят из двух циклов нагревания. 2-ой цикл нагревания используют для определения температуры
30 стеклования.

^1H -ЯМР

35 Содержание винила и общее содержание стирола измеряют с использованием ^1H -ЯМР, следуя стандарту ISO 21561-2005 с использованием ЯМР-спектрометра BRUKER Avance (400 МГц) и 5-мм двойного зонда. В качестве растворителя используют CDCl_3/TMS в массовом отношении 0,05:99,95%.

Последовательности стирола (олигомеры стирола), длиннее чем 6 стирольных звеньев, из расчета на общее число стирольных звеньев (также называемое фракцией блочного стирола (BS) в %), оценивают так, как рекомендовано в публикации Tanaka et al. «Rubber Chem. and Techn.», (1981), 54 (4), 685-91, то есть, фракцию последовательностей стирола,
40 длиннее чем 6 звеньев, определяют по относительной интенсивности сигналов протонов орто-фенила, резонирующих выше чем 6,7 м.д. Это основано на открытии, что сигналы орто-фенильного протона, метинового протона и метиленового протона сдвигаются в более высокое магнитное поле с повышением степени полимеризации. Следовательно,
45 блочный стирол определяют, как последовательности стирола, длиннее чем 6 звеньев.

Свойства сшиваемых композиций

(Исходные) сшиваемые эластомерные композиции примеров, раскрытых в данном документе, подвергают оценкам по следующим параметрам:

Вязкость по Муни ML (1+4) при 100°C измеряют в соответствии со стандартом ISO

289-1:2005.

Время подвулканизации при 127°C измеряют в соответствии со стандартом ISO 289-2:1994.

5 Реометрический анализ MDR (в соответствии со стандартом ISO 6502) с использованием реометра MDR2000 Alpha Technologies; испытания проводят при 170°C в течение 20 мин при частоте колебаний 1,66 Гц (100 колебаний в минуту) и при амплитуде колебаний $\pm 0,5^\circ$, измеряя время, требуемое, чтобы вызвать повышение на две реометрические единицы (TS2), и время, требуемое для достижения 30% (T30) и 90% (T90) соответственно конечного крутящего момента (Mf). Также измеряют
10 максимальный крутящий момент МН и минимальный крутящий момент МL.

Свойства шпигтых композиций

После сшивания (вулканизации) эластомерные композиции примеров, раскрытых в данном документе, подвергают оценкам по следующим параметрам:

15 Статические механические свойства измеряют при 23°C в соответствии со стандартом ISO 37:2005.

В частности, напряжение при растяжении при различных уровнях удлинения (50%, 100% и 300%, обозначаемое в этом порядке как T50%, T100%, T300%), разрушающее напряжение TSb и относительное удлинение при разрыве Eb измеряют на образцах вышеупомянутых эластомерных композиций, вулканизированных при 170°C в течение
20 10 мин.

Испытания на растяжение проводят на образцах кольцевого типа, имеющих прямую ось.

25 Твердость в международных единицах твердости резины (IRHD) (23°C) измеряют в соответствии со стандартом ISO 48:2007 на образцах вышеупомянутых эластомерных материалов, вулканизированных при 170°C в течение 10 мин.

Динамические механические свойства измеряют с использованием динамического устройства Instron в режиме сжатия-растяжения следующими методами.

30 Образец исходных эластомерных композиций примеров, описанных в данном документе, вулканизированный при 170°C в течение 10 мин, имеющий цилиндрическую форму (длина 25 мм; диаметр 14 мм), предварительно нагружают сжатием до 25%-ной продольной деформации относительно начальной длины и выдерживают при заданной температуре (-10°C, 0°C, 23°C или 70°C) в ходе всего испытания, подвергают воздействию синусоидального динамического натяжения, имеющего амплитуду $\pm 3,5\%$ относительно
предварительно нагруженной длины при частоте 10 Гц.

35 Динамические механические свойства выражают в значениях величин динамического модуля упругости (E') и tan delta или tan d (коэффициента затухания). Значение tan delta рассчитывают в виде отношения между модулем вязкости (E'') и модулем упругости (E').

Экспериментальная часть

40 Если не указано иное, в настоящей экспериментальной части компоненты композиции выражают в масс.ч./100 масс.ч. каучука (частей на сто частей каучука).

Сравнительный высокомолекулярный (ВМ) полимер А

В примерах, которые последуют, используют сравнительный высокомолекулярный эластомерный полимер А, связанный посредством TMS.

45 Этот полимер характеризуется следующими свойствами:

ВМ полимер	M _w	CR	Содержание стирола	Содержание винила	TDAE
Звено	(г/моль)	(%)	(%)	(%)	(масс.ч./100 масс.ч. каучука)
Полимер А*	883000	52	25	62	37,5

* SBR промышленного сорта SLR 4630 (Trinseo GmbH).

Высокомолекулярный эластомерный полимер В (статистический, маслоненаполненный, связанный посредством SiCl_4 , степень связывания 50,2%)

Первый высокомолекулярный эластомерный полимер В (статистический, маслоненаполненный, связанный посредством SiCl_4 , степень связывания 50,2% масс.) получают следующим образом.

В реактор объемом 40 л загружают 19,597 кг циклогексана, 2040 г бутадиена, 693 г стирола и 2,99 г ДТГФП (DTNFP). Примеси в системе титруют путем постепенного добавления н-бутиллития, добавление бутиллития останавливают при появлении желтого цвета полимерного раствора. Реакционную смесь нагревают до 40°C (начальная температур).

В реактор для запуска полимеризации загружают 2,7 г инициатора, раствор н-бутиллития в циклогексане (концентрация 3,1 ммоль/г). Температуру повышают от 40 до 75°C за 25 мин. Полимеризационной смеси дают реагировать в течение 90 мин. Через этот промежуток времени добавляют раствор 2,67 г тетрахлорида кремния (SiCl_4) в циклогексане (0,5942 ммоль/г).

Для остановки реакции добавляют 37 г метанола. Полимерный раствор стабилизируют 6,8 г Irganox 1520 (0,25 масс.ч./100 масс.ч. каучука).

Получают полимер, имеющий следующие характеристики:
 $M_w=889000$ г/моль (определена посредством ГПХ с калибровкой по полистиролу),
 Степень связывания=50,2% масс.

Полимерная микроструктура (определена посредством ^1H -ЯМР) и температура стеклования полученного полимера представляют собой:
 содержание стирола=25%,
 содержание винила=62%,
 содержание блочного стирола=0%,
 $T_{ст}=-22,6^\circ\text{C}$.

Высокомолекулярный эластомерный полимер С (статистический, связанный посредством TMS, степень связывания 42,1%)

Второй высокомолекулярный эластомерный полимер С (статистический, связанный посредством TMS и модифицированный посредством NMP) получают следующим образом.

В реактор объемом 40 л загружают 19,597 кг циклогексана, 1999 г бутадиена, 693 г стирола и 2,99 г ДТГФП. Примеси в системе титруют путем постепенного добавления н-бутиллития, добавление бутиллития останавливают при появлении желтого цвета полимерного раствора. Реакционную смесь нагревают до 40°C (начальная температура).

Для запуска полимеризации в реактор загружают 24,01 г инициатора, раствор в циклогексане $\text{Li}-(\text{CH}_2)(\text{Me})_2\text{Si}-\text{N}-(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (концентрация 0,3329 ммоль/г). Температуру повышают от 40 до 75°C за 25 мин. Полимеризационной смеси дают реагировать в течение 90 мин.

Через этот промежуток времени добавляют раствор 1,5 г тетраметоксисилана (TMS) в циклогексане (0,7659 ммоль/г).

Через 30 мин добавляют 40,8 г бутадиена и вскоре после этого раствора 0,9286 г NMP в циклогексане (концентрация 8,25 ммоль/г).

Через 30 мин реакционного времени для остановки реакции добавляют 37 г метанола. Полимерный раствор стабилизируют 3,45 г стеариламина (0,13 масс.ч./100 масс.ч. каучука) и 6,8 г Irganox 1520 (0,25 масс.ч./100 масс.ч. каучука).

Получают полимер, имеющий следующие характеристики:

$M_w=984000$ г/моль (определена посредством ГПХ с калибровкой по полистиролу),
степень связывания=42,1% масс.

Полимерная микроструктура (определена посредством ^1H -ЯМР) и температура стеклования полученного полимера имеют значения:

содержание стирола=24,9%,

содержание винила=61,4%,

содержание блочного стирола=0%,

$T_{ст}=-22,6^\circ\text{C}$.

Низкомолекулярный эластомерный полимер D (статистический, связанный посредством TMS)

Первый низкомолекулярный эластомерный полимер D (статистический, связанный посредством TMS) получают следующим образом.

В реактор объемом 10 л загружают 20555 г циклогексана, 12,893 г ТМЭДА (TMEDA) и раствора 31,11 г бутиллития в циклогексане (3,1533 ммоль/г) и нагревают до температуры начала полимеризации 42°C . В реактор в течение 30 мин загружают 327 г бутадиена и 106,4 г стирола (соответствующие целевой молекулярной массе 4,0 кг/моль).

Температуру полимеризационной смеси поддерживают постоянной при 42°C . Полимеризационной смеси дают реагировать в течение еще 30 мин. По прошествии этого времени добавляют 175,6 г раствора TMS в циклогексане (0,1626 ммоль/г).

Через 60 мин времени реакции добавляют 7 г метанола. Полимерный раствор стабилизируют 0,88 г Irganox 1520.

Молекулярную массу определяют посредством ГПХ с калибровкой по полистиролу и получают M_w 16910 г/моль.

Посредством ^1H -ЯМР определяют следующую полимерную микроструктуру:

содержание стирола: 28,3%,

содержание винила: 63,6%.

Степень связывания полимера составляет 61,4% масс.

Низкомолекулярный эластомерный полимер E (статистический, связанный посредством TMS)

Второй низкомолекулярный эластомерный полимер E (статистический, связанный посредством TMS) получают следующим образом.

В реактор объемом 10 л загружают 20212 г циклогексана, 1517 г бутадиена, 506,6 г стирола и 33,4 г ДТГФП и нагревают до температуры начала полимеризации 42°C .

Для запуска реакции полимеризации добавляют раствор 178,2 г бутиллития в циклогексане (концентрация 3,1533 ммоль/г). Через 60 мин к реакционной смеси добавляют 21,4 г TMS. Температуру полимерной смеси поддерживают постоянной при 42°C . Через 40 мин времени реакции добавляют 36,01 г метанола. Полимерный раствор стабилизируют 4,05 г Irganox 1520.

Молекулярную массу определяют посредством ГПХ с калибровкой по полистиролу и получают M_w 17030 г/моль.

Приведенную ниже полимерную микроструктуру определяют посредством ^1H -ЯМР:

содержание стирола: 25,2%,

содержание винила: 62,9%.

Степень связывания полимера равна 83% масс.

Сравнительный низкомолекулярный эластомерный полимер F (статистический, связанный посредством TMS)

Сравнительный низкомолекулярный эластомерный полимер F (статистический, связанный посредством TMS) получают, следуя методике получения вышеупомянутого
5 низкомолекулярного эластомерного полимера E, корректируя по необходимости количество реагентов и условия процесса.

Молекулярную массу определяют посредством ГПХ с калибровкой по полистиролу и получают M_w 86000 г/моль.

10 Приведенную ниже полимерную микроструктуру определяют посредством ^1H -ЯМР:
содержание стирола: 26,3%,
содержание винила: 68,3%.

Степень связывания полимера равна 87% масс.

15 Приготовление типичной полимерной смеси в соответствии с изобретением и сравнительной полимерной смеси

Типичную полимерную смесь в соответствии с настоящим изобретением готовят с использованием полимерных растворов, описанных выше.

20 Говоря точнее, соответствующие полимерные растворы первого высокомолекулярного эластомерного полимера B и низкомолекулярного эластомерного полимера E смешивают с получением полимерной смеси.

Затем полимер выделяют из раствора посредством отпарки паром при 100°C, измельчают до мелких крошек и сушат в печи с циркуляцией воздуха при 70°C в течение 30 мин.

25 И, наконец, полимерные крошки сушат при окружающих условиях на воздухе до тех пор, пока остаточное содержание летучих веществ не станет ниже 0,75%.

Сравнительную смесь готовят, следуя проиллюстрированной выше методике, путем смешения полимерного раствора высокомолекулярного эластомерного полимера B (связанного посредством TMS) и раствора сравнительного низкомолекулярного эластомерного полимера F, имеющего M_w выше чем максимальное значение 40000 г/
30 моль.

Подробные данные для заявляемой и сравнительной смесей приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Полимерные смеси P1, P2

Смесь P1 в соответствии с изобретением	
Высокомолекулярный полимер B (%)	Низкомолекулярный полимер E (%)
80	20
Сравнительная смесь P2	
Высокомолекулярный полимер B (%)	Низкомолекулярный полимер F (%)
85	15

40 Полимерные композиции (Примеры 1-4)

Полимерные композиции готовят с использованием двух сравнительных высокомолекулярных полимеров без какой-либо доли низкомолекулярного полимера, то есть, полимера A (S-SBR, SLR 4630) и полимера BUNA 5025-0 НМ (примеры 1-2), заявляемой полимерной смеси P1 (пример 3) и сравнительной полимерной смеси P2
45 (пример 4).

Полимерные композиции компаундируют путем замешивания в соответствии с рецептурами, показанными в приведенной ниже таблице 2 (все количества в масс.ч./100 масс.ч. каучука), по стандартной двухступенчатой прописи компаундирования с

диоксидом кремния и углеродной сажей в качестве наполнителей в лабораторном закрытом резиносмесителе, включающем ротор типа Vanbury, с общим объемом камеры 1100 см³.

5 Первую стадию смешения проводят с коэффициентом заполнения 73% с использованием начальной температуры 40°C.

После добавления полимерной композиции, наполнителя и всех других ингредиентов, описанных в рецептурах для стадии 1, скорость ротора для закрытого резиносмесителя регулируют так, чтобы достичь температуру в интервале 145-160°C в течение до 4 мин с тем, чтобы прошла реакция силанизации.

10 Общее время смешения для первой стадии составляет 2 мин 30 сек. После выгрузки компаунда смесь охлаждают и хранят для релаксации перед добавлением отверждающей системы на второй стадии смешения.

Вторую стадию смешения выполняют в том же оборудовании с использованием коэффициента заполнения 73% при начальной температуре 50°C. Добавляют компаунд 15 первой стадии, серу в качестве вулканизирующего агента и ускорители MTBS и CBS и смешивают в течение общего времени 2 мин 15 сек.

Таблица 2

	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
	Сравнительный	Сравнительный	Заявляемый	Сравнительный
20 Полимер А	68,75	-	-	-
Сухая смесь P1	-	-	50,00	-
Сухая смесь P2				50,00
Сухой SSBR		50		
Сухой BR	22	22	22	22
25 NR	28	28	28	28
Масло TDAE	40	58,75	58,75	58,75
Углеродная сажа	8	8	8	8
Диоксид кремния	95	95	95	95
Силан TESPT	6,7	6,7	6,7	6,7
Воск	2	2	2	2
30 Стеариновая кислота	3	3	3	3
Оксид цинка	2,5	2,5	2,5	2,5
6-PPD	3	3	3	3
MBTS	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS	3	3	3	3
Сера	1,5	1,5	1,5	1,5
35 Всего сухого полимера	100	100	100	100
Всего масла	58,75	58,75	58,75	58,75

где:

Полимер А: маслonaполненный S-SBR Sprintan 4630 (Trinseo GmbH);

Сухой SSBR: BUNA 5025-0 HM;

40 Сухой BR: полибутадиен Europepre Neocis® BR40 (Versalis S.p.A.);

NR: натуральный каучук SMR GP (Malaysia);

TDAE: масло очищенного дистиллированного ароматического экстракта Vivatex 500 (Hansen & Rosenthal KG);

Углеродная сажа: N234 (Birla Group);

45 Диоксид кремния: Ultrasil 7000 GR (Evonik Industries AG);

Силан TESPT: бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид Si69 (Evonik Industries AG);

Воск: Riowax bm-01 (SER S.p.A.);

Стеариновая кислота: Radiacid 444 (Oleon NV);

Оксид цинка: (Norzinco GmbH);

6-PPD: фенил-п-фенилендиамин (Santoflex 6PPD (Eastman Chemical Co.) (антиозонант);

MBTS: 2,2'-добензотиазилдисульфид Rhenogran MTBS-80 (Rhein Chemie GmbH)

(ускоритель);

5 CBS: N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид SXCHEM CBS GR (Shandong Sunshine Co. Ltd.) (ускоритель);

Серя: Multisperse S-IS70P (Omya S.p.A.) (вулканизирующий агент).

Результаты

Ниже в таблице 3 представлены результаты оценки статических и динамических
10 свойств для шитых образцов полимерных композиций в соответствии с примерами 1-4.

Таблица 3

15	Параметр/Испытание	Единица измерения	Пример 1	Пример 2	Пример 3	Пример 4
			Сравнит.	Сравнит.	Заявляемый	Сравнит.
	T 50%	МПа	1,09	1,16	1,01	1,11
	T 100%	МПа	1,72	1,75	1,54	1,90
	T 300%	МПа	6,62	6,40	5,79	8,00
	CR	МПа	13,77	13,96	13,77	15,30
	AR	%	559	589	622	495
20	Твердость в IRHD при 23°C	IRHD	68,8	77,0	72,3	84
	Вязкость по Муни ML (1+4) при 100°C	MU	66,5	59,8	49,4	41,5
	E' 10 Гц - 10°C	МПа	9,43	10,80	9,64	13,49
	Tan d 10 Гц - 10°C		0,417	0,437	0,432	0,498
	E' 10 Гц - 0°C	МПа	8,18	9,71	8,53	11,25
25	Tan d 10 Гц - 0°C		0,312	0,361	0,349	0,409
	E' 10 Гц - 23°C	МПа	6,86	7,54	6,72	9,01
	Tan d 10 Гц - 23°C		0,201	0,235	0,226	0,232
	E' 10 Гц - 70°C	МПа	5,80	5,67	5,48	7,03
	Tan d 10 Гц - 70°C		0,125	0,159	0,146	0,133

Дорожные испытания

30 Производят автомобильные зимние шины, имеющие протекторный браслет, полученный вулканизацией полимерных композиций примеров 1 и 2 и полимерной композиции в соответствии с примером 3 (заявленный), и подвергают дорожным испытаниям.

35 Все шины имеют размеры 225/45 R17 с ободом 6.0J и давлением 2,2 бара для задних шин и 2 бара для передних шин.

Проводят испытания на торможение на сухой и мокрой поверхности и тяговые испытания и испытания на торможение на дороге, покрытой снегом.

40 Испытания на торможение как в сухих, так и мокрых условиях проводят с использованием зимних шин, оборудованных на автомобиле, оснащенный антиблокировочной тормозной системой (А.В.С).

Такие испытания на торможение проводят на дороге с чистым асфальтом, как в сухих, так и в мокрых условиях, определяя путь торможения от заданной начальной скорости, как правило, 100 км/час в сухих условиях и 80 км/час в мокрых условиях.

45 Испытания на торможение на дороге, покрытой снегом, проводят, подвергая транспортное средство замедлению от 50 до 5 км/ч с использованием как антиблокировочной тормозной системы (А.В.С.), так и перемещения с заблокированными колесами.

Тяговые испытания на дороге, покрытой снегом, проводят, подвергая транспортное

средство ускорению от 0 до 35-40 км/час, в котором акселерометры определяют тяговое усилие, оказываемое зимней шиной на покрытую снегом поверхность дороги.

Результаты дорожных испытаний представлены в таблице 4, причем данные репараметризуют путем установки данных оценки для эталонной зимней шины (композиция протектора примера 1) к 100.

Таблица 4

Дорожные испытания	Пример 1	Пример 2	Пример 3
	Сравнительный	Сравнительный	Заявляемый
Торможение в мокрых условиях	100	100	106
Торможение в сухих условиях	100	98	101
Тяга на снегу	100	100	100
Торможение на снегу	100	100	100

В таблице 4, относящейся к результатам дорожных испытаний, повышение значения от 100 указывает на улучшение по соответствующему параметру (например, 106 относительно 100 при мокром торможении указывает на то, что эта зимняя шина ведет себя лучше, другими словами, имеет меньшее расстояние торможения на мокром грунте, чем шина, имеющая протекторный браслет в соответствии со справочным примером 1). Аналогично, уменьшение в значении (например, от 100 до 98 при сухом торможении между зимней шиной сравнительного примера 1 и сухим торможением сравнительного примера 2) означает ухудшенную характеристику.

Как можно сделать вывод из данных таблицы 3, сравнительная сшитая полимерная композиция примера 4, полученная с использованием смеси, включающей связанный низкомолекулярный эластомерный полимер, имеющий молекулярную массу за пределами заявленного интервала 5000-40000 г/моль, показывает рост значения $\tan d$ как при -10°C (+19,4%), так и при 0°C (+31,1%) (считается предсказывающим улучшенное поведение при мокрых условиях и при торможении шины), которое не способно уравнивать одновременное значительное повышение жесткости полимера E' при -10°C (+43,1%) и при 0°C (+37,5%) (считается предсказывающим ухудшенное поведение при мокрых условиях и при торможении шины), тем самым делая эту сравнительную сшитую полимерную композицию едва ли подходящей для улучшения баланса характеристик зимней шины в мокрых условиях и на снегу.

Как можно сделать вывод из данных таблицы 3, благодаря присутствию в полимерной композиции по изобретению смеси, включающей низкомолекулярный (второй) эластомерный полимер, имеющий молекулярную массу в интервале 5000-40000 г/моль и степень связывания, по меньшей мере, 50% масс., сшитая полимерная композиция в соответствии с изобретением (пример 3) показывает значительное повышение $\tan d$ как при -10°C (+3,6%), так и при 0°C (+11,9%) (считается предсказывающим улучшенное поведение шины в мокрых условиях и при торможении), которое уравнивает и аннулирует одновременное ограниченное увеличение жесткости полимера E' при -10°C (+2,2%) и при 0°C (+4,3%) (считается предсказывающим ухудшенное поведение шины во влажных условиях и при торможении).

Данные, представленные в таблице 4, подтверждают, что зимняя шина в соответствии с изобретением имеет более хорошие характеристики с точки зрения торможения в мокрых и сухих условиях относительно справочных шин сравнительных примеров 1 и 2.

С другой стороны, такое значительное повышение $\tan d$ как при -10°C , так и при 0°C зимней шины в соответствии с изобретением также удивительным образом позволяет уравнивать одновременное ограниченное повышение жесткости полимера E' ,

прогнозирующее ухудшение тяги и торможения на снегу из-за повышенной жесткости вулканизированной полимерной композиции.

Данные, представленные в таблице 4, таким образом, подтверждают, что зимняя шина в соответствии с изобретением имеет по существу одинаковые характеристики с точки зрения тяги и торможения на снегу относительно справочных шин сравнительных примеров 1 и 2.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, шины в соответствии с изобретением обеспечивают лучший баланс характеристик на мокром и снежном грунте и одновременно лучшие характеристики с точки зрения торможения на сухих поверхностях.

(57) Формула изобретения

1. Шина (100) для колес транспортных средств, включающая компонент шины, содержащий сшитый эластомерный материал, полученный сшиванием сшиваемой эластомерной композиции, где эластомерная композиция содержит полимерную смесь, содержащую:

(a) от 50 до 95% масс. первого эластомерного полимера; и

(b) от 5 до 50% масс. второго эластомерного полимера;

где первый эластомерный полимер (a) получен:

(I) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера сопряженного диена и одного или более α -олефинового(ых) мономера(ов) в присутствии инициатора полимеризации в органическом растворителе и (II) необязательно связыванием полимерных цепей, полученных в (I), посредством связующего агента;

где второй эластомерный полимер (b) получен:

(i) анионной полимеризацией, по меньшей мере, одного мономера сопряженного диена и одного или более α -олефинового(ых) мономера(ов) в присутствии инициатора полимеризации в органическом растворителе и (ii) связыванием полимерных цепей, полученных в (i), посредством связующего агента;

где первый эластомерный полимер (a) имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) от 300000 до 4000000 г/моль;

где второй эластомерный полимер (b) имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) в интервале 5000-40000 г/моль;

где степень связывания второго эластомерного полимера (b) составляет, по меньшей мере, 50% масс.; и

где количества компонентов (a) и (b) указаны из расчета на общую массу полимерной смеси.

2. Шина по п. 1, в которой полимерная смесь содержит от 10 до 50% масс. второго эластомерного полимера (b) из расчета на общую массу полимерной смеси.

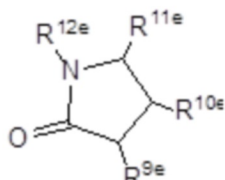
3. Шина по п. 1 или 2, в которой второй эластомерный полимер (b) имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) в интервале 8000-30000 г/моль.

4. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой полимерная смесь дополнительно содержит (c) от 0 до 13% масс. одного или более масел-наполнителей.

5. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой (III) концы полимерных цепей первого эластомерного полимера (a), полученного в (I), модифицированы посредством добавления и реакции, по меньшей мере, одного соединения, представленного любой из формулы (1) или формулы (12), описанной ниже:

$(R^{***}O)_x(R^{**})_ySi-A-S-SiR^{**}_3$ формула (1),

где каждый из заместителей R** независимо выбран из C₁-C₁₆-алкила или алкиларила; заместители R*** независимо выбраны из C₁-C₄-алкила; А выбран из C₆-C₁₈-арила, C₇-C₅₀-алкиларила, C₁-C₅₀-алкила и C₂-C₅₀-диалкилэфира; и группы R**, R*** или А необязательно независимо замещены одной или более группами, выбираемыми из C₁-C₄-алкила, C₁-C₄-алкоксигруппы, C₆-C₁₂-арила, C₇-C₁₆-алкиларила, ди(C₁-C₇-гидрокарбил)аминогруппы, бис(три(C₁-C₁₂-алкил)силил)аминогруппы, трис(C₁-C₇-гидрокарбил)-силила и C₁-C₁₂-тиоалкила; х представляет собой целое число, выбираемое из 1, 2 и 3; у представляет собой целое число, выбираемое из 0, 1 и 2; при условии, что x+y=3;



формула (12),

где заместители R^{9e}, R^{10e}, R^{11e} и R^{12e} каждый независимо выбран из атома водорода, (C₁-C₁₆)-алкила, (C₆-C₁₆)-арила и (C₇-C₁₆)-аралкила, предпочтительно заместители R^{9e}, R^{10e}, R^{11e} представляют собой атом водорода и заместитель R^{12e} представляет собой метил.

6. Шина по п. 5, в которой соединение, обозначенное формулой (1), представляет собой (MeO)₃Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂C(Me)₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiEt₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(tBu)₃, (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-Si(Bz)₃ или (MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂C(Me) и их смеси.

7. Шина по п. 5, в которой соединение, обозначенное формулой (12), представляет собой N-метил-2-пирролидон.

8. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой (III) концы полимерных цепей первого эластомерного полимера (а), полученного в (I), и/или (iii) концы полимерных цепей второго эластомерного полимера (b), полученного в (i), модифицированы посредством добавления и реакции, по меньшей мере, одного соединения, представленного формулой (2), описанной ниже:



где M* представляет собой кремний или олово; x2' представляет собой целое число, выбираемое из 1, 2 и 3; y2' представляет собой целое число, выбираемое из 0, 1 и 2;

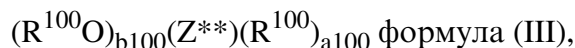
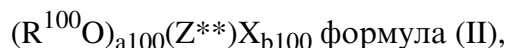
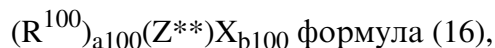
где x2'+y2'=3; s2' представляет собой целое число, выбираемое из 2, 3 и 4; t2' представляет собой целое число, выбираемое из 0, 1 и 2; u2' представляет собой целое число, выбираемое из 0, 1 и 2;

где s2'+t2'+u2'=4; заместитель R¹ независимо выбран из атома водорода и (C₁-C₆)-алкила; заместитель R² независимо выбран из (C₁-C₁₆)-алкила, (C₇-C₁₆)-алкиларила и (C₇-C₁₆)-арилалкила; заместитель R³ является, по меньшей мере, двухвалентным и он независимо выбран из (C₁-C₁₆)-алкила, (C₈-C₁₆)-алкиларилалкила, (C₇-C₁₆)-арилалкила и (C₇-C₁₆)-алкиларила, и каждая из групп является незамещенной или замещена одной или более из следующих групп: третичная аминогруппа, силильная группа, (C₇-C₁₈)-

аралкильная группа и (C₆-C₁₈)-арильная группа;

заместитель R⁴ независимо выбран из (C₁-C₁₆)-алкила и (C₇-C₁₆)-алкиларила; группа X* независимо выбрана из хлорида, бромида и -OR^{5*}; где R^{5*} выбран из (C₁-C₁₆)-алкила и (C₇-C₁₆)-арилалкила.

9. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой связующий агент представляет собой, по меньшей мере, одно соединение, представленное любой из формулы (16), формулы (II) или формулы (III), описанных ниже:

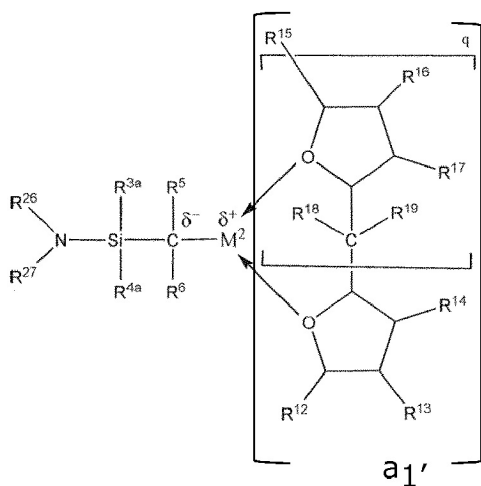


где Z** представляет собой олово или кремний; X_{b100} независимо выбран из хлора, брома и йода; R¹⁰⁰ независимо выбран из (C₁-C₂₀)-алкила, (C₃-C₂₀)-циклоалкила, (C₆-C₁₆)-арила и (C₇-C₁₆)-аралкила; a100 независимо представляет собой целое число от 0 до 1 и b100 независимо представляет собой целое число от 3 до 4, при условии, что a+b=4.

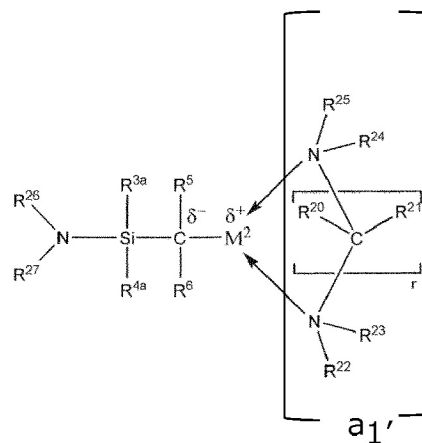
10. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой связующий агент выбран из SiCl₄, Si(OCH₃)₄ и SnCl₄.

11. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой инициатор полимеризации, используемый в (i), выбран из n-BuLi, втор-BuLi или трет-BuLi.

12. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой инициатор полимеризации, используемый в (I), выбран из n-BuLi, втор-BuLi, трет-BuLi, Li-(CH₂)(Me)₂Si-N-(C₄H₉)₂, Li-(CH₂)(Me)₂Si-N-(C₂H₅)₂, соединения формулы (6) или формулы (7), описанных ниже, или их аддуктов с основанием Льюиса и/или их смесей;



Формула (6)



Формула (7),

где заместитель R^{3a} независимо выбран из -N(R²⁸)R²⁹, C₁-C₁₈-алкила, C₆-C₁₈-арила и (C₇-C₁₈)-аралкила; заместитель R^{4a} независимо выбран из -N(R^{30a})R^{31a}, (C₁-C₁₈)-алкила, (C₆-C₁₈)-арила и (C₇-C₁₈)-аралкила; заместители R⁵ и R⁶ каждый независимо выбран из атома водорода, C¹-C¹⁸-алкила, C₆-C₁₈-арила и C₇-C₁₈-аралкила; M² представляет собой

литий; заместители $R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ и R^{25} каждый независимо выбран из атома водорода, C_1 - C_{18} -алкила, C_6 - C_{18} -арила и C_7 - C_{18} -аралкила; заместители $R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30a}$ и R^{31a} каждый независимо выбран из C_1 - C_{18} -алкила, C_6 - C_{18} -арила и C_7 - C_{18} -аралкила; q выбран из целого числа 1, 2, 3, 4 и 5; r выбран из целого числа 1, 2 и 3 и a1' выбран из целого числа 0 или 1; предпочтительно a1' имеет значение 1.

13. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой

(13.a) мономер сопряженного диена выбран из 1,3-бутадиена, 2-алкил-1,3-бутадиена, 2-метил-1,3-бутадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 2,4-гексадиена, 1,3-гексадиена, 1,3-гептадиена, 1,3-октадиена, 3-бутил-1,3-октадиена, 2-метил-2,4-пентадиена, циклопентадиена, 2,4-гексадиена, 2-фенил-1,3-бутадиена, 1,3-циклооктадиена или их смесей; и/или

(13.b) α -олефиновый мономер выбран из стирола, 1-винилнафтена, 2-винилнафтена, алкильных, циклоалкильных, арильных, алкильных или арилалкильных производных стирола, таких как α -метилстирол, 2-метилстирол, 3-метилстирол, 4-метилстирол, 4-пропилстирол, 4-циклогексилстирол, 4-додецилстирол, 2-этил-4-бензилстирол, 4-п-толилстирол, 4-(4-фенилбутил)стирол, 2,4-диметилстирол, 2,4,6-триметилстирол, α -метилстирол, стильбен, 2,4-диизопропилстирол, 4-трет-бутилстирол, винилбензилдиметиламин, (4-винилбензил)диметиламиноэтиловый эфир, N,N-диметиламиноэтилстирол, N,N-бис-(триалкилсилил)аминостирол, трет-бутоксистирол, винилпиридин, дивинилбензол или их смеси; и/или

(13.c) первый эластомерный полимер (a) представляет собой стирол-бутадиеновый сополимер и второй эластомерный полимер (b) представляет собой стирол-бутадиеновый сополимер; и/или

(13.d) содержание α -олефина первого эластомерного полимера находится в интервале от 10 до 50% масс. и содержание винила диеновой фракции сополимеров находится в интервале от 10 до 70% масс.; и/или

(13.e) содержание α -олефина второго эластомерного полимера находится в интервале от 5 до 50% масс. и содержание винила диеновой фракции сополимеров находится в интервале от 30 до 75% масс.; и/или

(13.f) степень разветвления второго эластомерного полимера составляет больше чем 2.

14. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой первый эластомерный полимер (a) и/или второй эластомерный полимер (b) представляет собой статистический полимер.

15. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой степень связывания второго эластомерного полимера (b) составляет меньше чем 98% масс.

16. Шина по любому из предыдущих пунктов, где сшиваемая эластомерная композиция содержит, по меньшей мере, 20 масс.ч./100 масс.ч. каучука полимерной смеси.

17. Шина по п. 16, в которой сшиваемая эластомерная композиция содержит от 20 до 80 масс.ч./100 масс.ч. каучука полимерной смеси.

18. Шина по любому из предыдущих пунктов, в которой сшиваемая полимерная композиция содержит, по меньшей мере, 2 масс.ч./100 масс.ч. каучука второго эластомерного полимера (b).

19. Шина по п. 18, в которой сшиваемая эластомерная композиция содержит от 5 до 40 масс.ч./100 масс.ч. каучука второго эластомерного полимера (b).

20. Шина (100) для колес транспортных средств, включающая компонент шины, содержащий сшитый эластомерный материал, полученный сшиванием сшиваемой эластомерной композиции по любому из предыдущих пунктов, где компонент шины (100) выбран из протекторного браслета (109), боковины (108), мини-боковины (110), бортового наполнительного шнура (104), антиабразивной ленты (105), прослойки (111), расположенной между брекерной структурой (106) и протекторным браслетом (109).

10

15

20

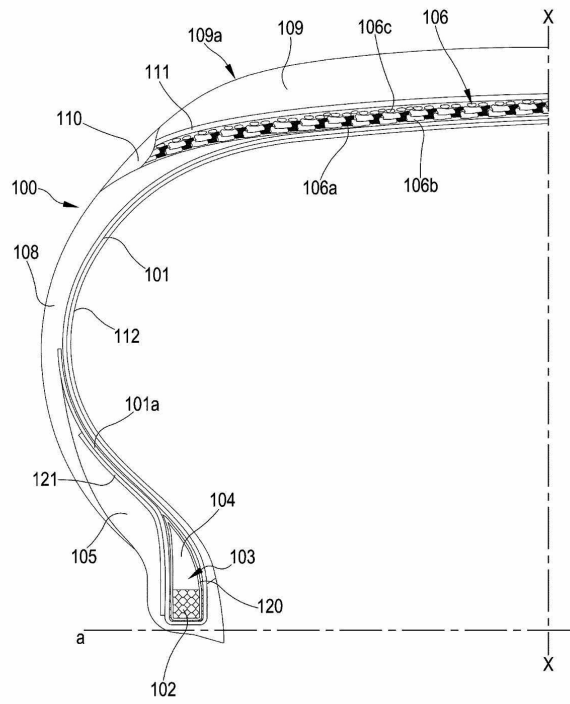
25

30

35

40

45



ФИГ. 1