



(51) МПК
C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/34 (2006.01)
C08C 19/36 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012144319/05, 15.03.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 15.03.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 18.03.2010 FR 1051959

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2014 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 10.12.2015 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2006/0089445 A1, 27.04.2006. WO 2006/016041 A1, 16.02.2006. JP 0060061312 A, 09.04.1985. WO 2002026878 A3, 04.04.2002. RU 2214427 C2, 20.10.2003. RU 2266929 C2, 27.12.2005. RU 2337923 C2, 10.11.2008.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 18.10.2012

(86) Заявка РСТ:
 EP 2011/053861 (15.03.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2011/113818 (22.09.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

АРАУХО ДА СИЛЬВА Хосе Карлос (FR),
 ФАВРО Жан-Мишель (FR),
 МАТМУР Рашид (FR),
 САЛИ Анн Фредерик (FR),
 СЕЕБОТ Николая (FR)

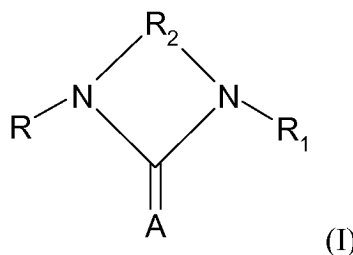
(73) Патентообладатель(и):

КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ
 ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН (FR),
 МИШЛЕН РЕШЕРШ Э ТЕКНИК С.А.
 (CH)

(54) ШИНА И РЕЗИНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ПРИВИТЫЙ ПОЛИМЕР

(57) Реферат:

Изобретение относится к шине, содержащей резиновую композицию на основе диенового эластомера, армирующего наполнителя, химического сшивающего агента и от 0,1 до 2,0% мол. модификатора, выбираемого из соединений формулы (I):



где R обозначает звено, имеющее, по меньшей мере, одну реакционно-способную группу, R₁ обозначает водород, R₂ обозначает алкиленовый

радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из S, N, O или Si, А обозначает атом кислорода или серы или группу =NH, предпочтительно атом кислорода.

Изобретение позволяет повысить модули MSA, улучшить относительное удлинение и прочность при разрыве при значительном уменьшении гистерезиса композиции. 3 н. и 5 з.п. ф-лы, 2 табл.

R U 2 5 7 0 8 8 2 C 2

R U 2 5 7 0 8 8 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 15/00 (2006.01)
C08C 19/34 (2006.01)
C08C 19/36 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012144319/05, 15.03.2011**(24) Effective date for property rights:
15.03.2011

Priority:

(30) Convention priority:
18.03.2010 FR 1051959(43) Application published: **27.04.2014** Bull. № 12(45) Date of publication: **10.12.2015** Bull. № 34(85) Commencement of national phase: **18.10.2012**(86) PCT application:
EP 2011/053861 (15.03.2011)(87) PCT publication:
WO 2011/113818 (22.09.2011)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**ARAUKhO DA SIL'VA Khose Karlos (FR),
FAVRO Zhan-Mishel' (FR),
MATMUR Rashid (FR),
SALI Ann Frederik (FR),
SEEBOT Nikolja (FR)**

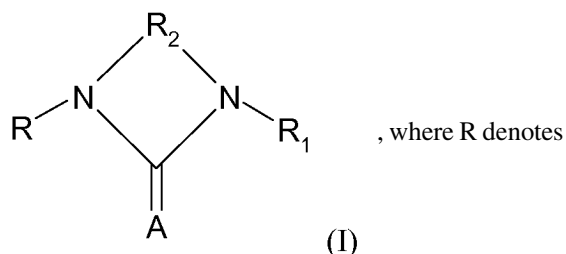
(73) Proprietor(s):

**KOMPANI ZhENERAL' DEZ
EhTABLISSMAN MISHLEN (FR),
MISHLEN RESHERSh Eh TEKNIK S.A. (CH)**(54) **TYRE AND RUBBER COMPOSITION CONTAINING GRAFT POLYMER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a tyre containing a diene elastomer-based rubber composition, reinforcing filler, a chemical crosslinking agent and 0.1-2.0 mol % of a modifier selected from compounds of formula (I):



, where R denotes

a link having at least one reactive group, R₁ is hydrogen, R₂ is an alkylene radical containing 2-8 carbon atoms and optionally one or more heteroatoms selected from S, N, O or Si, A is an oxygen or sulphur atom or a =NH group, preferably an oxygen atom.

EFFECT: invention increases MSA module, improves relative elongation and breaking strength with considerable reduction of hysteresis of the composition.

8 cl, 2 tbl

Изобретение относится к шине, содержащей резиновую композицию на основе, по меньшей мере, одного диенового эластомера, армирующего наполнителя, химического сшивающего агента и, по меньшей мере, одного специфического модификатора.

5 В области изготовления шин и, в частности, составления рецептуры резиновых композиций, находящихся в контакте с грунтом, известных под наименованием протекторов, целью в общем случае является поиск наилучшего возможного компромисса между конфликтующими эксплуатационными характеристиками, такими как сопротивление качению и способность шины временно воспринимать определенные деформации.

10 В частности, желательно, чтобы материалы, образующие протекторы, демонстрировали бы хорошую жесткость при низких и умеренных деформациях для того, чтобы, в частности, обеспечивать получение низкого сопротивления качению при одновременном наличии возможности обратимого восприятия определенных деформаций и отсутствие повреждения при воздействии более значительных напряжений или деформаций. Другими словами, желательно иметь доступный материал, который 15 при одновременной демонстрации жесткости при низких и умеренных деформациях характеризовался бы высоким относительным удлинением при разрыве или высоким пределом прочности при разрыве.

Как хорошо известно, химическое сшивание эластомеров придает им хорошие 20 механические и теплофизические свойства. Химическое сшивание характеризуется образованием ковалентных химических связей между полимерными цепями. Существует множество способов химического сшивания. Наиболее широко использующимися способами являются те, которые в своей основе имеют соединения серы, использующиеся при сшивании эластомерных материалов, содержащих в своих основных цепях 25 ненасыщенности. Еще один широко использующийся способ представляет собой химическое сшивание при использовании пероксидов.

Однако в случае увеличения количества ковалентных связей между полимерными цепями (плотности мостиковых связей) жесткость при низких и умеренных деформациях увеличится, но относительное удлинение при разрыве уменьшится. Наоборот, в случае 30 уменьшения плотности мостиковых связей относительное удлинение при разрыве увеличится, но жесткость при низких и умеренных деформациях уменьшится.

Как обнаружила компания заявителя, компромисс между хорошей жесткостью при низкой и умеренной деформации и высоким относительным удлинением при разрыве может быть получен в результате введения в эластомер специфической плотности 35 нековалентных связей между цепями.

Присутствие нековалентных связей между цепями в общем случае известно под наименованием физического сшивания или обратимого сшивания. Физическое сшивание может быть получено в результате функционализации цепи полимера химическими молекулами, способными ассоциироваться друг с другом через непостоянные физические 40 взаимодействия, такие как ионные взаимодействия, водородные связи, ион-дипольные взаимодействия и диполь-дипольные взаимодействия.

В случае составления рецептуры такого эластомера в резиновой композиции в присутствии системы химического сшивания между эластомерными цепями возникнут ковалентные связи, которые будут дополнительными для нековалентных связей.

45 В ходе изложения данного текста «уровень содержания модификатора», присутствующего в резиновой композиции, понимается в качестве обозначения при выражении через молярный процентный уровень содержания количества молекул модификатора, присутствующего в композиции, в расчете на сто диеновых эластомерных

звеньев композиции, будь они без исключения диеновыми или недиеновыми звеньями.

Например, в случае уровня содержания модификатора в расчете на количество каучука SBR (стирол-бутадиеновый каучук), равного 0,20% (мол.), это будет означать то, что будет иметься 0,20 молекулы модификатора в расчете на 100 стирольных и

5 бутадиеновых звеньев в каучуке SBR.

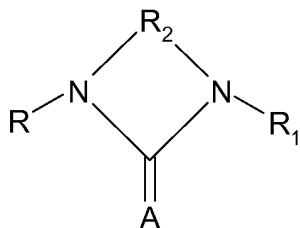
В случае использования в композиции как эластомера, предварительно привитого модификатором, так и диенового эластомера, непривитого модификатором, уровень содержания модификатора будет представлять собой количество молекул модификатора, привитых в расчете на 100 звеньев диеновых эластомеров, при этом количество звеньев

10 учитывает оба эластомера (привитый и непривитый), причем предполагается то, что другие молекулы модификатора, не привитые предварительно, в композицию не добавляли.

Объект изобретения, таким образом, представляет собой шину, содержащую, по меньшей мере, одну резиновую композицию на основе, по меньшей мере, одного

15 диенового эластомера, одного армирующего наполнителя, одного химического сшивающего агента и одного модификатора, необязательно предварительно привитого на диеновый эластомер и выбираемого из соединений, описываемых следующей далее формулой (I):

20



25

(I)

где

R обозначает звено, имеющее, по меньшей мере, одну реакционно-способную группу, R₁ обозначает водород,

30 R₂ обозначает алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из S, N, O или Si,

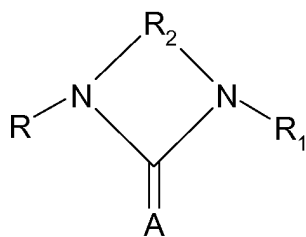
A обозначает атом кислорода или серы или группу =NH, предпочтительно атом кислорода.

35 Сшивающие мостиковые связи, включающие ковалентные связи, образуются благодаря присутствию системы химического сшивания. Сшивающие мостиковые связи, включающие нековалентные связи, образуются благодаря присутствию ассоциативных групп модификатора, однажды привитого по длине цепи эластомера.

40 Еще одним объектом изобретения является способ получения резиновой композиции шины на основе, по меньшей мере, одного диенового эластомера, одного армирующего наполнителя и одного химического сшивающего агента, характеризующийся тем, что он включает следующие далее стадии:

- прививка к диеновому эластомеру модификатора, выбираемого из соединений, описываемых следующей далее формулой (I):

45



(I)

10 где

R обозначает звено, имеющее, по меньшей мере, одну реакционно-способную группу,
R₁ обозначает водород,

R₂ обозначает алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода и
необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из S, N, O или Si,

15 A обозначает атом кислорода или серы или группу =NH, предпочтительно атом
кислорода,

- включение в диеновый эластомер, привитый таким образом модификатором,
армирующего наполнителя, при этом все в совокупности подвергают

термомеханическому замешиванию за один или несколько проходов до тех пор, пока
20 не будет достигнута максимальная температура в диапазоне между 130°C и 200°C,

- охлаждение объединенной смеси до температуры, меньшей чем 100°C,

- после этого включение химического сшивающего агента,

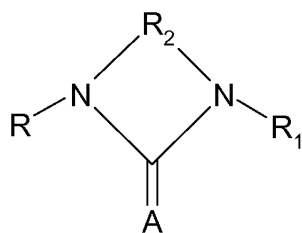
- замешивание всего в совокупности вплоть до максимальной температуры, меньшей
чем 120°C,

25 - экструдирование или каландрование таким образом полученной резиновой
композиции.

Дополнительным объектом изобретения является способ получения резиновой
композиции шины на основе, по меньшей мере, одного диенового эластомера, одного
армирующего наполнителя и одного химического сшивающего агента,

30 характеризующийся тем, что он включает следующие далее стадии:

- включение в диеновый эластомер армирующего наполнителя и модификатора,
выбираемого из соединений, описываемых следующей далее формулой (I):



(I)

40 где

R обозначает звено, имеющее, по меньшей мере, одну реакционно-способную группу,
R₁ обозначает водород,

R₂ обозначает алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода и
45 необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из S, N, O или Si,

A обозначает атом кислорода или серы или группу =NH, предпочтительно атом
кислорода,

при этом все в совокупности подвергают термомеханическому замешиванию в одном
или нескольких проходах до тех пор, пока не будет достигнута максимальная

температура в диапазоне между 130°C и 200°C,

- охлаждение объединенной смеси до температуры, меньшей чем 100°C,
- после этого включение химического сшивающего агента,
- замешивание всего в совокупности вплоть до максимальной температуры, меньшей, чем 120°C,
- экструдирование или каландрование таким образом полученной резиновой композиции.

В частности резиновая композиция, включенная в шину, соответствующую изобретению, может присутствовать, по меньшей мере, в одном полуфабрикате, изготовленном из каучука для шины, при этом данный полуфабрикат предпочитают выбирать из группы, состоящей из протекторов, армирующих слоев для короны, боковин, армирующих слоев для каркаса, бортов, защитных слоев, резиновых накладок и других внутренних резиновых элементов, в частности разделяющих резиновых элементов, предназначенных для обеспечения соединения или наличия межфазной поверхности между вышеупомянутыми участками шин.

Шины, соответствующие изобретению, в частности, предназначены для пассажирских транспортных средств, как и для двухколесных транспортных средств (мотоциклов, велосипедов) или для транспортных средств промышленного назначения, выбираемых из числа автомобилей-фургонов, «тяжелых транспортных средств», то есть поездов метрополитена, автобусов, тяжелых дорожных перевозочных транспортных средств (грузовиков, тракторов, прицепов) или транспортных средств повышенной проходимости, сельскохозяйственных транспортных средств, землеройного оборудования, воздушных судов или других перевозочных или погрузочно-разгрузочных транспортных средств.

Изобретение и его преимущества легко будут поняты в свете описания и примеров вариантов осуществления, которые следуют далее.

I. Используемые измерения и испытания

Характеристики эластомеров и резиновых композиций получают до и после отверждения так, как на это указывается ниже.

Температура стеклования

Температуры стеклования T_g полимеров измеряют при использовании дифференциального калориметра («дифференциального сканирующего калориметра»). Анализ проводят в соответствии с требованиями документа Standard ASTM D3418-08.

Ближняя инфракрасная спектроскопия (БИК)

Ближнюю инфракрасную спектроскопию (БИК) используют для количественного определения массового уровня содержания стирола в эластомере и его микроструктуры (относительное распределение 1,2-винильных, 1,4-транс- и 1,4-цис-бутадиеновых звеньев). Принцип метода в своей основе имеет закон Бера-Ламберта, обобщенный для многокомпонентной системы. Поскольку метод является непрямым, он включает калибровку по многим переменным [Vilmin, F.; Dussap, C. and Coste, N., Applied Spectroscopy 2006, 60, 619-29], проводимую при использовании стандартных эластомеров, имеющих композицию, определенную по методу ^{13}C ЯМР. После этого уровень содержания стирола и микроструктуру рассчитывают по спектру БИК эластомерной пленки, имеющей толщину, равную приблизительно 730 мкм. Спектр регистрируют в режиме пропускания в диапазоне между 4000 и 6200 cm^{-1} при разрешении 2 cm^{-1} с использованием инфракрасного спектрометра для ближнего инфракрасного диапазона с преобразованием Фурье, снабженного детектором InGaAs, охлаждаемым благодаря обратному термоэлектрическому эффекту.

Эксклюзионная хроматография размеров

Используют эксклюзионную хроматографию размеров или ЭХР. В методе ЭХР становится возможным разделение макромолекул в растворе в соответствии с их размером при использовании колонок, заполненных пористым гелем. Макромолекулы разделяют в соответствии с их гидродинамическим объемом, при этом наиболее объемистые элюируются первыми.

Не являясь абсолютным методом, метод ЭХР делает возможным осмысление распределения молярных масс полимера. Для коммерческих стандартов могут быть определены различные среднечисленные молярные массы (M_n) и среднемассовые молярные массы (M_w) и в результате калибровки «Мура» может быть рассчитан коэффициент полидисперсности ($P_i = M_w/M_n$).

Получение полимера

Не существует никакой специальной обработки для полимерного образца до анализа. Его просто растворяют в системе (тетрагидрофуран + 1% (об.) диизопропиламина + 1% (об.) триэтиламина + 1% (об.) дистиллированной воды) или в хлороформе при концентрации, равной приблизительно 1 г/л. После этого раствор перед введением отфильтровывают через фильтр, характеризующийся пористостью 0,45 мкм.

Анализ по методу ЭХР

Используемый аппарат представляет собой хроматограф «Waters Alliance». Элюирующий растворитель представляет собой систему тетрагидрофуран + 1% (об.) диизопропиламина + 1% (об.) триэтиламина или хлороформ в зависимости от растворителя, использовавшегося для растворения полимера. Скорость течения составляет 0,7 мл/мин, температура системы составляет 35°C, и время анализа составляет 90 мин. Используют набор из последовательно соединенных четырех колонок Waters, имеющих коммерческие наименования «Styragel HMW7», «Styragel HNW6E» и две «Styragel HT6E».

Объем раствора вводимого полимерного образца составляет 100 мкл. Детектор представляет собой дифференциальный рефрактометр «Waters 2410», а программное обеспечение для использования спектрографических данных представляет собой систему «Waters Empower».

Рассчитанные средние молярные массы соотносятся с калибровочной кривой, полученной по коммерческим полистирольным стандартам «PSS ReadyCal Kit».

Испытание на растяжение

Данные испытания на растяжение делают возможным определение напряжений упругости и свойств при разрыве. Если только не будет указано другого, то его проводят в соответствии с документом French Standard NF T 46-002, September 1988. Обработка зарегистрированных данных при растяжении также делает возможным вычерчивание кривой зависимости модуля от относительного удлинения, при этом модулем, используемым в данном случае, является номинальный (или кажущийся) секущий модуль, измеренный при первом относительном удлинении и рассчитанный в результате приведения к первоначальной площади поперечного сечения образца для испытаний. Номинальные секущие модули (или кажущиеся напряжения, в МПа) измеряют при первом относительном удлинении в виде 10%-ного, 100%-ного и 300%-ного относительного удлинения, соответственно, что обозначают как MSA10, MSA100 и MSA300.

Пределы прочности при разрыве (МПа) и относительные удлинения при разрыве (%) измеряют при 23°C±2°C и при 100°C±2°C в соответствии с документом Standard NF T 46-002.

Динамические свойства

Динамические свойства ΔE^* и $\tan(\delta)_{\text{макс}}$ измеряют с использованием вискоанализатора (Metravib VA4000) в соответствии с документом Standard ASTM D 5992-96. Регистрируют отклик для образца вулканизированной композиции (цилиндрический образец для
 5 испытаний, имеющий высоту 20 мм и площадь поперечного сечения 78 мм²), подвергнутого чередующемуся синусоидальному напряжению при натяжении/сжатии с частотой 10 Гц в стандартных температурных условиях (23°C) в соответствии с документом Standard ASTM D 1349-99 или в зависимости от конкретного случая при
 10 другой температуре (100°C). Проводят развертку по амплитуде деформации в диапазоне от 0,01% до 7% (исходящий цикл), а после этого в диапазоне от 7% до 0,01% (возвратный цикл). Исползованные результаты представляют собой комплексный динамический модуль (E^*) и коэффициент потерь $\tan(\delta)$. Максимальное наблюдаемое значение $\tan(\delta)$, обозначаемое как $\tan(\delta)_{\text{макс}}$, и разность комплексного модуля (ΔE^*) между значениями
 15 при деформациях 0,01% и 7% (эффект Пейна) продемонстрированы для возвратного цикла.

II. Условия осуществления изобретения

Как разъяснялось выше, резиновая композиция, включенная в шину, соответствующую изобретению, в своей основе имеет один или несколько диеновых
 20 эластомеров, один или несколько армирующих наполнителей, химический сшивающий агент и, по меньшей мере, один модификатор, описываемый формулой (I), и необязательные добавки, обычно используемые в резиновых композициях шины.

Выражение композиция «в своей основе имеет» должно пониматься в качестве обозначения композиции, содержащей смесь и/или продукт реакции различных
 25 используемых ингредиентов, при этом некоторые из данных ингредиентов основы способны вступать или предназначены для вступления в реакцию друг с другом, по меньшей мере, частично, во время проведения различных фаз изготовления композиции, в частности, во время ее химического сшивания.

В описании изобретения, если только однозначно не будет указано другого, то все
 30 процентные величины (%) представляют собой % (мас.). Кроме того, любой интервал значений, обозначенный выражением «между a и b», представляет собой диапазон значений, простирающийся от более чем a до менее чем b, (то есть пределы a и b исключаются), в то время как любой интервал значений, обозначенный выражением «от a до b», обозначает диапазон значений, простирающийся от a вплоть до b, (то есть
 35 включающий строгие пределы a и b).

II-1. Диеновый эластомер

«Диеновый» эластомер или каучук необходимо воспринимать известным образом в качестве обозначения эластомера, получающегося в результате, по меньшей мере,
 40 отчасти (то есть гомополимера или сополимера), из диеновых мономеров (мономеров, содержащих две двойные связи углерод-углерод, которые могут быть, а могут и не быть сопряженными).

Данные диеновые эластомеры могут быть сгруппированы при классификации, разнеся по двум категориям: «по существу ненасыщенные» или «по существу насыщенные». В
 45 общем случае «по существу ненасыщенные» понимаются в качестве обозначения диенового эластомера, получающегося в результате, по меньшей мере, отчасти, из сопряженных диеновых мономеров, характеризующегося уровнем содержания звеньев диенового происхождения (из сопряженных диенов), который превышает 15% (% (мол.)); таким образом, диеновые эластомеры, такие как бутилкаучуки или сополимеры диенов

и α -олефинов, относящиеся к типу EPDM (тройного этилен-пропилен-диенового каучука), не попадают в рамки предшествующего определения, и они, в частности, могут быть описаны в качестве «по существу насыщенных» диеновых эластомеров (низкий или очень низкий уровень содержания звеньев диенового происхождения, который всегда составляет величину, меньшую чем 15%). В рамках категории «по существу ненасыщенных» диеновых эластомеров «высоконенасыщенный» диеновый эластомер понимается в качестве обозначения, в частности, диенового эластомера, характеризующегося уровнем содержания звеньев диенового происхождения (из сопряженных диенов), который превышает 50%.

С учетом введения данных определений диеновый эластомер, способный использоваться в изобретении, говоря более конкретно, понимается в качестве обозначения:

- (a) любого гомополимера, полученного в результате проведения полимеризации для сопряженного диенового мономера, содержащего от 4 до 12 атомов углерода;
- (b) любого сополимера, полученного в результате проведения сополимеризации для одного или нескольких сопряженных диенов друг с другом или с одним или несколькими винилароматическими соединениями, содержащими от 8 до 20 атомов углерода;
- (c) тройного сополимера, полученного в результате проведения сополимеризации для этилена и α -олефина, содержащего от 3 до 6 атомов углерода, с несопряженным диеновым мономером, содержащим от 6 до 12 атомов углерода, такого как, например, эластомеры, полученные из этилена и пропилена с несопряженным диеновым мономером вышеупомянутого типа, таким как, в частности, 1,4-гексадиен, этилиденнорборнен или дициклопентадиен; такие полимеры описываются, в частности, в документах WO 2004/035639A1 и US 2005/0239639A1;
- (d) сополимера изобутена и изопрена (бутилкаучука), а также галогенированных вариантов, в частности хлорированных или бромированных вариантов, данного типа сополимера.

Несмотря на то, что изобретение относится к любому типу диенового эластомера, специалист в соответствующей области техники для шин будет понимать то, что оно предпочтительно используется в отношении по существу ненасыщенных диеновых эластомеров, в частности, тех, которые относятся к вышеупомянутым типам (a) или (b).

Подходящим для использования в качестве сопряженных диенов, в частности, является нижеследующее: 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен, 2,3-ди(C₁-C₅-алкил)-1,3-бутадиены, такие как, например, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен или 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, арил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен или 2,4-гексадиен. Подходящим для использования в качестве винилароматических соединений является, например, нижеследующее: стирол, орто-, мета- или пара-метилстирол, коммерческая смесь «винилтолуол», пара-(трет-бутил)стирол, метоксистирола, хлорстирола, винилмезитилен, дивинилбензол или винилнафталин.

Сополимеры могут содержать от 99% до 20% (мас.) диеновых звеньев и от 1% до 80% (мас.) винилароматических звеньев. Эластомеры могут обладать любой микроструктурой, которая зависит от использующихся условий проведения полимеризации, в частности, от присутствия или отсутствия модификатора и/или рандомизатора и от количеств использующихся модификатора и/или рандомизатора. Эластомеры, например, могут являться блочными, статистическими эластомерами, эластомерами, содержащими последовательности или микропоследовательности звеньев,

и они могут быть получены в дисперсии, в эмульсии или в растворе; они могут быть использованы при аппретировании и/или получении звездообразного полимера или также функционализации при использовании аппрета и/или агента реакции получения звездообразного полимера или функционализирующего агента. Для аппретирования в случае технического углерода могут быть упомянуты, например, функциональные группы, содержащие связь C-Sn, или аминированные функциональные группы, такие как, например, в случае аминокислоты; для аппретирования в случае армирующего неорганического наполнителя, такого как диоксид кремния, могут быть упомянуты, например, силанольные или полисилоксановые функциональные группы, имеющие силанольную концевую группу (такие как описанные, например, в публикациях FR 2 740 778, US 6 013 718 или WO 2008/141702), алкоксисилановые группы (такие как описанные, например, в публикациях FR 2 765 882 или US 5 977 238), аминоксисилановые группы (такие как описанные, например, в публикации WO 2009/133068), карбоксильные группы (такие как описанные, например, в публикациях WO 01/92402, US 6 815 473, WO 2004/096865 или US 2006/0089445) или группы простого полиэфира (такие как описанные, например, в публикациях EP 1 127 909, US 6 503 973, WO 2009/000750 или WO 2009/000752). В качестве других примеров функционализированных эластомеров также могут быть упомянуты и эластомеры (такие как SBR, BR (бутадиеновый каучук), NR (натуральный каучук) или IR (изопреновый каучук)), относящиеся к эпоксидированному типу, галогенированному типу или типу, имеющему карбоксильные или ангидридные функциональные группы.

Подходящим для использования является нижеследующее: полибутадиены, в частности, те, которые характеризуются уровнем содержания (% (мол.)) 1,2-звеньев в диапазоне между 4% и 80%, или те, которые характеризуются уровнем содержания (% (мол.)) цис-1,4-звеньев, превышающим 80%, полиизопрены, бутадиен/стирольные сополимеры и, в частности, те, которые характеризуются значением Tg (температуры стеклования согласно измерению в соответствии с документом ASTM D3418) в диапазоне между 0°C и -70°C, более конкретно между -10°C и -60°C, уровнем содержания стирола в диапазоне между 5% и 60% (мас.), более конкретно между 20% и 50%, уровнем содержания (% (мол.)) 1,2-связей в бутадиеновой части в диапазоне между 4% и 75%, и уровнем содержания (% (мол.)) транс-1,4-связей в диапазоне между 10% до 80%, бутадиен/изопреновые сополимеры, в частности, те, которые характеризуются уровнем содержания изопрена в диапазоне между 5% и 90% (мас.) и значением Tg в диапазоне от -40°C до -80°C, или изопрен/стирольные сополимеры, в частности, те, которые характеризуются уровнем содержания стирола в диапазоне между 5% и 50% (мас.) и значением Tg в диапазоне между 5°C и -50°C. В случае бутадиен/стирол/изопреновых сополимеров подходящими для использования, в частности, являются те из них, которые характеризуются уровнем содержания стирола в диапазоне между 5% и 50% (мас.), более конкретно в диапазоне между 10% и 40%, уровнем содержания изопрена в диапазоне между 15% и 60% (мас.), более конкретно между 20% и 50%, уровнем содержания бутадиена в диапазоне между 5% и 50% (мас.), более конкретно между 20% и 40%, уровнем содержания (% (мол.)) 1,2-звеньев в бутадиеновой части в диапазоне между 4% и 85%, уровнем содержания (% (мол.)) транс-1,4-звеньев в бутадиеновой части в диапазоне между 6% и 80%, уровнем содержания (% (мол.)) 1,2- плюс 3,4-звеньев в изопреновой части в диапазоне между 5% и 70% и уровнем содержания (% (мол.)) транс-1,4-звеньев в изопреновой части в диапазоне между 10% и 50%, и в более общем случае любой бутадиен/стирол/изопреновый сополимер, характеризующийся значением Tg в диапазоне от -5°C до -70°C.

В качестве обобщения можно сказать то, что диеновые эластомер или эластомеры, использующиеся в изобретении, предпочтительно выбирают из группы высоконасыщенных диеновых эластомеров, состоящих из полибутадиенов (сокращенно обозначаемых как «BR»), синтетических полиизопренов (IR), натурального каучука (NR), бутадиеновых сополимеров, изопреновых сополимеров и смесей данных эластомеров. Такие сополимеры более предпочтительно выбирают из группы, состоящей из бутадиен/стирольных сополимеров (SBR), изопрен/бутадиеновых сополимеров (BIR (бутадиен-изопреновый каучук)), изопрен/стирольных сополимеров (SIR (стирол-изопреновый каучук)) и изопрен/бутадиен/стирольных сополимеров (SBIR (стирол-бутадиен-изопреновый каучук)).

В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления диеновый эластомер преимущественно (то есть более чем на 50 ч./100 ч. каучука) представляет собой каучук SBR вне зависимости от того, будет ли это каучук SBR, полученный в эмульсии, («E-SBR») или каучук SBR, полученный в растворе, («SSBR») или смесь (комбинация) SBR/BR, SBR/NR (или SBR/IR), BR/NR (или BR/IR) или также SBR/BR/NR (или SBR/BR/IR). В случае эластомера SBR (ESBR или SSBR), в частности, используют каучук SBR, характеризующийся умеренным уровнем содержания стирола, например, в диапазоне между 20% и 35% (мас.) или высоким уровнем содержания стирола, например, в диапазоне от 35% до 45%, уровнем содержания винильных связей в бутадиеновой части в диапазоне между 15% и 70%, уровнем содержания (% (мол.)) транс-1,4-связей в диапазоне между 15% и 75% и значением Tg в диапазоне между -10°C и -55°C; такой каучук SBR в выгодном случае может быть использован в смеси с каучуком BR, предпочтительно содержащим более чем 90% (% (мол.)) цис-1,4-связей.

В соответствии с еще одним конкретным вариантом осуществления диеновый эластомер преимущественно (более чем на 50 ч./100 ч. каучука) представляет собой изопреновый эластомер. Это имеет место, в частности, тогда, когда композиции изобретения предполагаются для включения в шины, резиновые матрицы определенных протекторов (например, для транспортных средств промышленного назначения), армирующих слоев для короны (например, рабочих слоев, предохранительных слоев или слоев оболочки), армирующих слоев для каркаса, боковин, бортов, предохранительных слоев, подслоев, резиновых накладок и других внутренних резиновых элементов, обеспечивающих наличие межфазной поверхности между вышеупомянутыми участками шин.

«Изопреновый эластомер» известным образом понимается в качестве обозначения изопреновых гомополимера или сополимера, другими словами диенового эластомера, выбираемого из группы, состоящей из натурального каучука (NR), синтетических полиизопренов (IR), различных сополимеров изопрена и смесей данных эластомеров. В числе изопреновых сополимеров упомянуты будут, в частности, изобутен/изопреновые сополимеры (бутилкаучук - IIR (изопрен-изобутеновый каучук)), изопрен/стирольные сополимеры (SIR), изопрен/бутадиеновые сополимеры (BIR) или изопрен/бутадиен/стирольные сополимеры (SBIR). Данным изопреновым эластомером предпочтительно являются натуральный каучук или синтетический цис-1,4-полиизопрен; в числе данных синтетических полиизопренов предпочтительно используются полиизопрены, характеризующиеся уровнем содержания (% (мол.)) цис-1,4-связей, превышающим 90%, более предпочтительно превышающим даже 98%.

В соответствии с еще одним конкретным вариантом осуществления, если полимер, в частности, предназначается для изготовления боковины шины или воздухонепроницаемого внутреннего резинового элемента в бескамерной шине (или

другого элемента, непроницаемого для воздуха), то тогда композиция, включаемая в шину в соответствии с изобретением, может содержать, по меньшей мере, один по существу насыщенный диеновый эластомер, в частности, по меньшей мере, один сополимер EPDM или один бутилкаучук (необязательно хлорированный или бромированный) вне зависимости от того, будут ли данные сополимеры использоваться индивидуально или в виде смеси с высоконасыщенными диеновыми эластомерами, такими как упомянутые ранее, в частности с каучуками NR или IR, BR или SBR.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения резиновая композиция содержит смесь (одного или нескольких) диенового эластомера, называемого «характеризующимся высоким значением Tg», характеризующегося значением Tg в диапазоне между -70°C и 0°C , и (одного или нескольких) диенового эластомера, называемого «характеризующимся низким значением Tg», характеризующегося значением Tg в диапазоне между -110°C и -80°C , более предпочтительно между -105°C и -90°C . Эластомер, характеризующийся высоким значением Tg, предпочтительно выбирают из группы, состоящей из каучуков S-SBR, E-SBR, натурального каучука, синтетических полиизопренов (характеризующихся уровнем содержания (% (мол.)) цис-1,4-структур, предпочтительно превышающим 95%), каучуков BIR, SIR, SBIR и смесей данных эластомеров. Эластомер, характеризующийся низким значением Tg, предпочтительно содержит бутадиеновые звенья в соответствии с уровнем содержания (% (мол.)), равным, по меньшей мере, 70%; предпочтительно он состоит из полибутадиена (BR), характеризующегося уровнем содержания (% (мол.)) цис-1,4-структур, превышающим 90%.

В соответствии с еще одним специфическим вариантом осуществления изобретения резиновая композиция содержит, например, от 30 до 100 ч./100 ч. каучука, в частности от 50 до 100 ч./100 ч. каучука, эластомера, характеризующегося высоким значением Tg, в виде смеси с эластомером, характеризующимся низким значением Tg, при уровне содержания последнего в диапазоне от 0 до 70 ч./100 ч. каучука, в частности от 0 до 50 ч./100 ч. каучука; в соответствии с еще одним примером она содержит в совокупности 100 ч./100 ч. каучука одного или нескольких каучуков SBR, полученных в растворе.

В соответствии с еще одним специфическим вариантом осуществления изобретения диеновый эластомер композиции, включенной в шину, соответствующую изобретению, содержит смесь каучука BR (в качестве эластомера, характеризующегося низким значением Tg), характеризующегося уровнем содержания (% (мол.)) цис-1,4-структур, превышающим 90%, и одного или нескольких каучуков S-SBR или E-SBR (в качестве эластомера, характеризующегося высоким значением Tg).

Как разъяснялось выше, резиновая композиция, включенная в шину, соответствующую изобретению, в своей основе имеет, по меньшей мере, один диеновый эластомер и, по меньшей мере, один модификатор. Диеновый эластомер может быть привит модификатором до введения в резиновую композицию или же может быть привит в результате проведения реакции с модификатором во время изготовления композиции.

Композиция, включенная в шину, соответствующую изобретению, таким образом, может содержать, только один диеновый эластомер, привитый модификатором (либо привитый до введения в композицию, либо привитый в результате проведения реакции с модификатором во время изготовления композиции), или смесь нескольких диеновых эластомеров, все из которых являются привитыми, или некоторые из которых являются привитыми, а другие нет, при этом для диеновых эластомера или эластомеров возможно использование в комбинации с любым типом синтетического эластомера, отличного

от диенового эластомера, в действительности даже с полимерами, отличными от эластомеров, например с термопластичными полимерами.

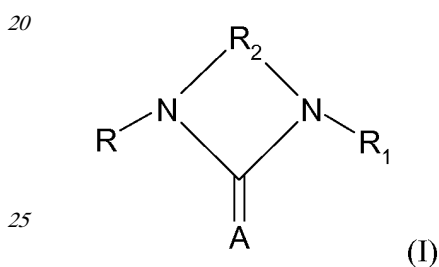
II-2. Модификатор

Как разъяснялось выше, по меньшей мере, один диеновый эластомер прививают по длине его цепи модификатором, содержащим ассоциативную группу, либо до введения в композицию, либо в результате проведения реакции с модификатором во время изготовления композиции.

Ассоциативные группы понимаются в качестве обозначения групп, способных ассоциироваться друг с другом через непостоянные физические взаимодействия, такие как ионные взаимодействия, водородные связи, ион-дипольные взаимодействия и диполь-дипольные взаимодействия. В соответствии с одной предпочтительной формой изобретения они представляют собой группы, способные ассоциироваться через водородные связи и содержащие гетерогенный гетероцикл, предпочтительно гетероцикл, содержащий два атома азота, в общем случае имеющий 5 или 6 членов.

Таким образом, прививка по длине цепи эластомера модификатора, имеющего ассоциативную группу, делает возможным создание между цепями эластомера сшивающих мостиковых связей, содержащих нековалентные связи.

Модификатор выбирают из соединений, описываемых следующей далее формулой (I):



где

R обозначает звено, имеющее, по меньшей мере, одну реакционно-способную группу,

R₁ обозначает водород,

R₂ обозначает алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из S, N, O или Si,

A обозначает атом кислорода или серы или группу =NH, предпочтительно атом кислорода.

Предпочтительно R обозначает звено -R₃X, где R₃ обозначает C₂-C₅₀ алкильный радикал, который может содержать один или несколько атомов азота, кислорода, серы и кремния, а X представляет собой реакционно-способную группу.

Реакционно-способная группа описывает функциональную группу, которая делает возможным проведение прививки на эластомер. Реакционно-способные группа или группы звена R могут быть выбраны из аминовой, тиольной, эпоксидной, изоцианатной, ангидридной, спиртовой и карбокислотной групп, предпочтительно аминовой и тиольной групп.

Таким образом, модификатор может быть выбран из 2-аминоэтилимидазолидона (UDETA), 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида, 1-(2-[(2-аминоэтил)амино]этил)имидазолидона (UTETA) и 1-(2-[(2-(2-аминоэтиламино)этил)амино]этил)имидазолидона (UTERA).

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления уровень содержания модификатора варьируется в диапазоне от 0,05 до 10% (мол.),

предпочтительно от 0,1 до 2% (мол.), а еще лучше от 0,2 до 1% (мол.).

II-3. Прививка модификатора на эластомер

Прививка эластомера происходит в результате проведения реакции между упомянутым эластомером и реакционно-способными группой или группами, имеющимися у модификатора. Во время данной реакции данная реакционно-способная группа или данные реакционно-способные группы образуют ковалентные связи с цепью эластомера.

Прививка модификатора может быть проведена в беспримесном состоянии, например, в закрытом смесителе или открытом смесителе, таком как открытые вальцы, или в растворе.

а) Прививка по радикальному механизму

Прививку модификатора проводят в результате радикальной прививки, другими словами, в результате проведения радикальной реакции между реакционно-способными группой или группами модификатора и одной или несколькими двойными связями цепи эластомера.

Получение диенового эластомера, привитого по длине цепи, может быть осуществлено при использовании реакции радикальной прививки, проводимой в растворе или в беспримесном состоянии, с использованием реагента, относящегося к меркаптановому типу, где данная реакция предназначается для прививки упомянутых реакционно-способных групп модификатора на цепь исходного диенового эластомера. Упомянутую реакцию прививки необязательно проводят в присутствии радикального инициатора, такого как пероксид.

Способ прививки может быть реализован непрерывно или периодически. Таким образом модифицированный полимер может быть отделен от его раствора при использовании любого типа средств, известных специалистам в соответствующей области техники, а, в частности в результате проведения операции отгонки с водяным паром.

б) Прививка на предварительно модифицированный эластомер

Прививка модификатора также может быть проведена при использовании функциональных групп, присутствующих на непривитом эластомере. В данном случае прививку модификатора осуществляют в результате проведения реакции между реакционно-способными группой или группами модификатора и функциональными группами, присутствующими на непривитом эластомере. Такие функциональные группы могут быть выбраны из ангидридных, эпоксидных, галогеновых и карбокислотных групп.

В случае наличия у эластомера эпоксидных функциональных групп модификатор может иметь аминовые, тиольные или спиртовые группы.

В случае наличия у эластомера галогеновых функциональных групп модификатор может иметь аминовые, тиольные или спиртовые группы.

В случае наличия у эластомера аминовых функциональных групп модификатор может иметь эпоксидные, изоцианатные, ангидридные или карбокислотные группы.

В случае наличия у эластомера карбокислотных функциональных групп модификатор может иметь аминовые, тиольные, эпоксидные или спиртовые группы.

В случае наличия у эластомера ангидридных функциональных групп модификатор может иметь аминовые, тиольные или спиртовые группы.

В случае наличия у модификатора реакционно-способной группы в виде аминной группы и предварительного модифицирования эластомера эпоксидными группами реакцией прививки будет раскрытие эпоксида под действием амина, и данная реакция

может быть проведена в растворе или в беспримесном состоянии. Упомянутую реакцию прививки необязательно проводят в присутствии основания для депротонирования амина.

5 Способ прививки может быть реализован непрерывно или периодически. Таким образом модифицированный полимер может быть отделен от его раствора при использовании любого типа средств, известных специалистам в соответствующей области техники, а, в частности в результате проведения операции отгонки с водяным паром.

10 II-2. Армирующий наполнитель

10 Возможно использование любого типа армирующего наполнителя, известного своей способностью армировать резиновую композицию, которая может быть использована при изготовлении шин, например армирующего органического наполнителя, такого как технический углерод, армирующего неорганического наполнителя, такого как диоксид кремния, или также смеси данных двух типов наполнителя, в частности смеси 15 технического углерода и диоксида кремния.

Подходящими для использования в качестве марок технического углерода являются все марки технического углерода, в частности сажи, относящиеся к типу HAF (износостойкой печной сажи), ISAF (высокоизносостойкой печной сажи) и SAF (сверхизносостойкой печной сажи), обычно используемые в шинах (марки сажи 20 «шинных марок»). Говоря более конкретно, в числе последних могут быть упомянуты марки армирующего технического углерода, относящиеся к сериям 100, 200 или 300, (марки ASTM), такие как, например, сажа марок N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 или N375.

В зависимости от целевых областей применения также могут быть использованы и 25 марки сажи, относящиеся к более высоким сериям FF (высокодисперсной печной сажи), FEF (быстроэкструдированной печной сажи), GPF (печной сажи общего назначения), SRF (полуусиливающей печной сажи), например сажа марок N660, N683 или N772. Марки технического углерода могут быть, например, уже включенными в изопреновый эластомер в виде маточной смеси (например, заявки WO 97/36724 или WO 99/16600).

30 В качестве примеров органических наполнителей, отличных от марок технического углерода, могут быть упомянуты функционализированные поливинилароматические органические наполнители, описанные в заявках WO-A-2006/069792 и WO-A-2006/069793.

«Армирующий неорганический наполнитель» в настоящей патентной заявке необходимо по определению понимать в качестве обозначения любого неорганического 35 или минерального наполнителя вне зависимости от его окраски и его происхождения (природного или синтетического), также называемого «светлым наполнителем», «бесцветным наполнителем» или даже «бессажевым наполнителем» в противоположность техническому углероду, который сам по себе, без использования любых других средств, отличных от промежуточного аппарата, способен обеспечить 40 армирование резиновой композиции, предназначенной для изготовления шин, другими словами, который способен замещать обычно используемый технический углерод шинной марки в его функции армирования; такой наполнитель в общем случае известным образом характеризуется наличием на своей поверхности гидроксильных групп (-ОН).

45 Физическое состояние, в котором находится армирующий неорганический наполнитель, существенного значения не имеет, он может иметься в форме порошка, микрогранул, гранул, шариков или любой другой подходящей уплотненной форме. Само собой разумеется то, что армирующий неорганический наполнитель также

понимается в качестве обозначения смесей различных армирующих неорганических наполнителей, в частности высокодиспергируемых кремний- и/или алюминийсодержащих наполнителей, таких как описанные ниже.

5 Подходящими для использования армирующими неорганическими наполнителями являются, в частности, минеральные наполнители, относящиеся к кремнийсодержащему типу, в частности диоксид кремния (SiO_2), или к алюминийсодержащему типу, в частности оксид алюминия (Al_2O_3). Используемым диоксидом кремния может быть
любой армирующий диоксид кремния, известный специалисту в соответствующей области, в частности любой осажденный или коллоидальный диоксид кремния,
10 характеризующийся площадью удельной поверхности, определенной по методу БЭТ, и площадью удельной поверхности, определенной с использованием СТАВ (бромид ацетилтриметиламмония), из которых обе составляют величину, меньшую $450 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно находятся в диапазоне от 30 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве марок высокодиспергируемого осажденного диоксида кремния («HDS» (высокодиспергируемый диоксид кремния)) могут быть упомянуты, например, марки диоксида кремния «Ultrasil 7000» и «Ultrasil 7005» от компании Degussa, марки диоксида кремния «Zeosil» 1165MP, 1135MP и 1115MP от компании Rhodia, марка диоксида кремния «Hi-Sil EZ150G» от компании PPG, марки диоксида кремния «Zeopol» 8715, 8745 и 8755 от компании Huber
20 или марки диоксида кремния, характеризующиеся большой площадью удельной поверхности и описанные в заявке WO 03/16837.

Если композиция, соответствующая изобретению, будет предназначена для изготовления протекторов шин, характеризующихся низким сопротивлением качению, то тогда используемый армирующий неорганический наполнитель, в частности, если
25 им является диоксид кремния, предпочтительно будет характеризоваться площадью удельной поверхности, определенной по методу БЭТ, в диапазоне между 45 и $400 \text{ м}^2/\text{г}$, более предпочтительно между 60 и $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

В соответствии с изобретением уровень содержания армирующего наполнителя в композиции находится в диапазоне между 30 и 150 ч./100 ч. каучука, более
30 предпочтительно между 50 и 120 ч./100 ч. каучука. Оптимум различается в зависимости от конкретных предполагаемых областей применения: уровень армирования, предполагаемый для велосипедной шины, например, само собой разумеется, будет ниже в сопоставлении с тем, что потребуется для шины, способной двигаться при
35 установившейся высокой скорости, например, мотоциклетной шины, шины пассажирского транспортного средства или шины транспортного средства общего назначения, такого как транспортное средство большой грузоподъемности.

В соответствии с одним вариантом осуществления армирующий наполнитель преимущественно содержит диоксид кремния, при этом уровень содержания
40 технического углерода, присутствующего в композиции, предпочтительно находится в диапазоне между 2 до 20 ч./100 ч. каучука.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения армирующий наполнитель преимущественно содержит технический углерод.

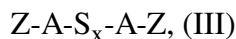
При аппретировании армирующего неорганического наполнителя для обеспечения сцепления с диеновым эластомером известным образом используют, по меньшей мере,
45 бифункциональный аппрет (или связующее), предназначенный для получения удовлетворительного соединения химической и/или физической природы между неорганическим наполнителем (поверхностью его частиц) и диеновым эластомером, в

частности бифункциональные органосиланы или полиорганосилоксаны.

В частности, используют силановые полисульфиды, называемые «симметричными» или «несимметричными» в зависимости от их специфической структуры, такие как описанные, например, в заявках WO03/002648 (или в публикации US 2005/016651) и

5 WO03/002649 (или в публикации US 2005/016650).

Не считая приведенное далее определение ограничивающим, можно сказать, что в особенности подходящими являются те из них, которые являются «симметричными» силановыми полисульфидами, описываемыми нижеследующей общей формулой (III):



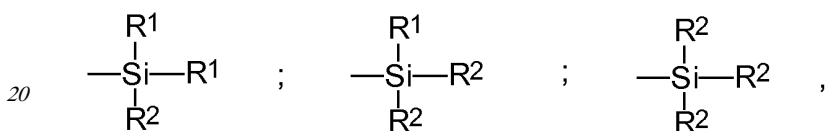
10 в которой:

x представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 8 (предпочтительно от 2 до 5);

A представляет собой двухвалентный углеводородный радикал (предпочтительно C₁-C₁₈ алкиленовые группы или C₆-C₁₂ ариленовые группы, более конкретно C₁-C₁₀,

15 в частности C₁-C₄ алкилены, в особенности пропилен);

Z описывается одной из приведенных ниже формул:



в которых:

радикалы R¹, которые являются незамещенными или замещенными и идентичными или различными друг от друга, представляют собой C₁-C₁₈ алкильную, C₅-C₁₈

25

циклоалкильную или C₆-C₁₈ арильную группу (предпочтительно C₁-C₆ алкильную, циклогексильную или фенильную группы, в частности C₁-C₄ алкильные группы, более конкретно метил и/или этил),

радикалы R², которые являются незамещенными или замещенными и идентичными или различными друг от друга, представляют собой C₁-C₁₈ алкоксильную или C₅-C₁₈

30

циклоалкоксильную группу (предпочтительно группу, выбираемую из числа C₁-C₈ алкоксил и C₅-C₈ циклоалкоксил, более предпочтительно еще группу, выбираемую из числа C₁-C₄ алкоксил, более конкретно метоксил и этоксил).

35

В случае смеси алкоксисилановых полисульфидов, описываемых приведенной выше формулой (III), в частности обычных коммерчески доступных смесей, среднее значение индекса «x» представляет собой дробное число, предпочтительно находящееся в диапазоне между 2 и 5, более предпочтительно в окрестности 4. Однако изобретение также может быть с выгодой реализовано, например, и в случае алкоксисилановых

40

дисульфидов (n=2).

Более конкретно в качестве примеров силановых полисульфидов могут быть упомянуты полисульфиды (в частности, дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис((C₁-C₄)алкоксил(C₁-C₄)алкилсил(C₁-C₄)алкила), такие как, например, бис(3-метоксисилпропил)- или бис(3-триэтоксисилпропил)полисульфиды. В числе данных соединений, в частности, используют бис(3-триэтоксисилпропил)тетрасульфид, сокращенно обозначаемый как TESPT, описываемый формулой [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂, или бис(триэтоксисилпропил)дисульфид, сокращенно обозначаемый как TESPД,

45

описываемый формулой $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. В качестве предпочтительных примеров также могут быть упомянуты полисульфиды (в частности, дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис(моно(C_1-C_4)алкоксилди(C_1-C_4)алкилсилилпропила), более конкретно бис(моноэтоксидиметилсилилпропил)тетрасульфид, описанные в патентной заявке WO 02/083782 (или публикации US 2004/132880).

В качестве аппрета, отличного от алкоксисиланового полисульфида, могут быть упомянуты, в частности, бифункциональные ПОС (полиорганосилоксаны) или гидроксисиланполисульфиды ($R^2=OH$ в приведенной выше формуле III), такие как описанные в патентных заявках WO 02/30939 (или публикации US 6 774 255) и WO 02/31041 (или публикации US 2004/051210), или силаны или ПОС, имеющие азодикарбонильные функциональные группы, такие как описанные, например, в патентных заявках WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534 и WO 2009/062733.

В резиновых композициях, включенных в шину, соответствующей изобретению, уровень содержания аппрета предпочтительно находится в диапазоне между 0,5 и 12 ч./100 ч. каучука, более предпочтительно между 3 и 8 ч./100 ч. каучука.

Специалист в соответствующей области техники должен понимать то, что в качестве наполнителя, эквивалентного армирующему неорганическому наполнителю, описанному в настоящем разделе, может быть использован армирующий наполнитель другой природы, в частности органической природы, при том условии, что данный армирующий наполнитель будет покрыт неорганическим своим, таким как из диоксида кремния, или же будет содержать на своей поверхности функциональные центры, в частности, гидроксильные центры, требующие использования аппрета для образования связи между наполнителем и эластомером.

П.3 Химический сшивающий агент

Химический сшивающий агент делает возможным образование ковалентных связей между цепями эластомера. Химическое сшивание может быть проведено при использовании системы вулканизации или же при использовании пероксидных соединений.

Надлежащая система вулканизации в своей основе имеет серу (или агент, донирующий серу) и первичный ускоритель вулканизации. В данную базовую систему вулканизации добавляют различные известные активаторы вулканизации или вторичные ускорители, такие как оксид цинка, стеариновая кислота или эквивалентные соединения или гуанидиновые производные (в частности, дифенилгуанидин), при этом включение проводят во время первой непроизводительной фазы и/или во время производительной фазы, как это описывается ниже.

Серу используют при предпочтительном уровне содержания в диапазоне между 0,5 и 12 ч./100 ч. каучука, в частности, между 1 и 10 ч./100 ч. каучука. Первичный ускоритель вулканизации используют при предпочтительном уровне содержания в диапазоне между 0,5 и 10 ч./100 ч. каучука, более предпочтительно между 0,5 и 5,0 ч./100 ч. каучука.

В качестве (первичного или вторичного) ускорителя может быть использовано любое соединение, способное исполнять функцию ускорителя вулканизации диеновых эластомеров в присутствии серы, в частности, ускорители, относящиеся к тиазольному типу, и их производные или ускорители, относящиеся к типам тиурама или дитиокарбамата цинка. Данные ускорители выбирают, например, из группы, состоящей из 2-меркаптобензотиазилдисульфида (сокращенно обозначаемого как «MBTS»), тетрабензилтиурамдисульфида («TBZTD»), N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамида («CBS»), N,N-дициклогексил-2-бензотиазолсульфенамида («DCBS»), N-трет-бутил-2-

бензотиазолсульфенамида («TBBS»), N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенимида («TBSI»), дибензилдитиокарбамата цинка («ZBEC») и смесей данных соединений.

Предпочтительно используют первичный ускоритель, относящийся к сульфенамидному типу.

5 В случае проведения химического сшивания при использовании одного или нескольких пероксидных соединений упомянутое пероксидное соединение или соединения будут присутствовать в количестве в диапазоне от 0,01 до 10 ч./100 ч. каучука.

10 В качестве пероксидных соединений, которые могут быть использованы в качестве системы химического сшивания, могут быть упомянуты ацилпероксиды, например бензоилпероксид или п-хлорбензоилпероксид, кетонпероксиды, например метилэтилкетонпероксид, сложные пероксиэфиры, например трет-бутилпероксиацетат, трет-бутилпероксибензоат и трет-бутилпероксифталат, алкилпероксиды, например дикумилпероксид, ди(трет-бутил)пероксибензоат и 1,3-бис(трет-бутилпероксиизопропил) бензол, или гидропероксиды, например трет-бутилгидропероксид.

15 II-4. Различные добавки

Резиновая композиция, включенная в шину, соответствующую изобретению, также содержит все или некоторые типичные добавки, обычно используемые в эластомерных композициях, предназначенных для изготовления шин, в частности протекторов, таких как, например, пластификаторы или масла для наполнения, будь то ароматические или неароматические масла для наполнения по своей природе, пигменты, стабилизаторы, такие как противоозоновые воска (такие как Cire Ozone C32 ST), химические противоозоностарители, антиоксиданты (такие как 6-PPD), вещества, повышающие динамическую прочность, армирующие смолы, метиленовые акцепторы (например, новолачная фенольная смола) или метиленовые доноры (например, НМТ (гексаметилентетраамин) или НЗМ (гекса(метоксиметил)меламин)), такие как описанные, например, в заявке WO 02/10269, или усилители адгезии (например, соли кобальта).

30 Предпочтительно композиция, включенная в шину, соответствующую изобретению, содержит в качестве предпочтительного неароматического или очень незначительно ароматического пластификатора, по меньшей мере, одно соединение, выбираемое из группы, состоящей из нефтяных масел, парафиновых масел, масел MES, масел TDAE, глицериновых сложных эфиров (в частности, триолеинов), пластифицирующих углеводородных смол, характеризующихся высоким значением Tg, предпочтительно большим чем 30°C, и смеси таких соединений.

35 Композиция, включенная в шину, соответствующую изобретению, в дополнение к аппретам также может содержать и активаторы аппретирования армирующего неорганического наполнителя или в более общем случае технологические добавки, способные благодаря улучшению диспергирования неорганического наполнителя в резиновой матрице и уменьшению вязкости композиций известным образом обеспечить 40 улучшение их способности к переработке в неотвержденном состоянии, при этом данные добавки представляют собой, например, гидролизуемые силаны, такие как алкилалкоксисиланы (в частности, алкилтриэтоксисиланы), полиолы, простые полиэфиры (например, полиэтиленгликоли), первичные, вторичные или третичные амины (например, триалканоламины), гидроксильированные или гидролизуемые ПОС, 45 например, α,ω -дигидроксиполиорганосилоксаны (в частности, α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны), или жирные кислоты, такие как, например, стеариновая кислота.

II-5. Изготовление резиновых композиций

Резиновую композицию, включенную в шину, соответствующую изобретению, изготавливают в подходящих смесителях при использовании двух последовательных фаз получения в соответствии с общей методикой, хорошо известной специалистам в соответствующей области: первая фаза термомеханической переработки или замешивания (иногда описываемая как «непроизводительная» фаза) при высокой температуре, достигающей вплоть до максимальной температуры в диапазоне между 130°C и 200°C, предпочтительно между 145°C и 185°C, с последующей второй фазой механической переработки (иногда описываемой как «производительная» фаза) при пониженной температуре, обычно меньшей чем 120°C, например, находящейся в диапазоне между 60°C и 100°C, где во время данной заключительной фазы производят введение системы химического сшивания.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения все компоненты основы композиции, включенной в шину изобретения, за исключением системы химического сшивания, в основном армирующие наполнитель или наполнители или аппрет там, где это уместно, однородно включают в результате замешивания в диеновом эластомере или диеновых эластомерах во время первой «непроизводительной» фазы, другими словами, по меньшей мере, данные различные компоненты основы вводят в смеситель и проводят термомеханическое замешивание в одну или несколько стадий вплоть до достижения максимальной температуры в диапазоне между 130°C и 200°C, предпочтительно между 145°C и 185°C.

В соответствии с первым вариантом осуществления изобретения диеновый эластомер прививали модификатором до изготовления резиновой композиции. Таким образом, в данном случае во время первой «непроизводительной» фазы вводят именно привитый диеновый эластомер.

В соответствии со вторым вариантом осуществления изобретения прививку модификатора на диеновый эластомер проводят одновременно с изготовлением резиновой композиции. В данном случае во время первой «непроизводительной» фазы вводят как диеновый эластомер, еще непривитый, так и модификатор.

В порядке примера можно сказать то, что первую (непроизводительную) фазу реализуют в одну термомеханическую стадию, во время которой в подходящий смеситель, такой как обычный закрытый смеситель, вводят все необходимые ингредиенты, необязательные дополнительные технологические добавки и различные другие добавки за исключением системы химического сшивания. Совокупная продолжительность замешивания на данной непроизводительной фазе предпочтительно находится в диапазоне между 1 и 15 мин. После охлаждения смеси, таким образом полученной во время первой непроизводительной фазы, затем в общем случае в открытом смесителе, таком как открытые вальцы, при низкой температуре производят введение системы химического сшивания; все в совокупности после этого перемешивают (производительная фаза) в течение нескольких минут, например между 2 и 15 мин.

Таким образом полученную конечную композицию после этого каландруют, например, в форме листа или пластины, в частности, для получения в лаборатории характеристик, или же экструдировывают в форме резинового профилированного элемента, который может быть использован, например, в качестве протектора шины для пассажирского транспортного средства.

III. Примеры варианта осуществления изобретения

III-1. Радикальная прививка 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида на эластомер SBR

1) Используемый исходный эластомер:

В качестве исходного эластомера используют сополимер стирола и бутадиена (SBR), полученный в растворе и характеризующийся следующими далее характеристиками микроструктуры, определенными по методу ^1H ЯМР:

5 массовый уровень содержания стирольных звеньев: 26,5%

массовый уровень содержания 1,2-(винильных)-структур в звеньях, получающихся в результате из бутадиена: 24,0%

Данный каучук SBR характеризуется молярной массой $M_n=259700$ г/моль ($PI=1,1$), значением $T_g -48^\circ\text{C}$ (при $\Delta T=7^\circ\text{C}$) и вязкостью по Муни (1+4) 53,8.

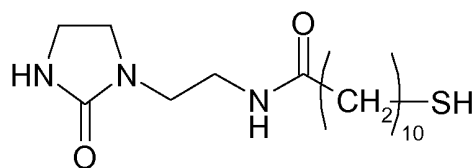
10 В испытаниях, которые следуют далее, непривитый эластомер SBR (контрольный эластомер) обозначают как SBR-A, а привитый эластомер обозначают как SBR-B.

2) Осуществление радикальной прививки:

300 г содержащего антиоксидант каучука SBR растворяют в 2,7 л циклогексана в реакторе с рубашкой объемом 10 л.

15 В то же самое время получают раствор лауроилпероксида (0,717 г, 1,8 ммоль) в циклогексане (100 мл) и раствор 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида (14,2 г, 43,16 ммоль) в дихлорметане (720 мл). Количество введенного пероксида является таким, чтобы молярное соотношение меркаптан/пероксид было бы равным 24. В раствор эластомера последовательно вводят раствор пероксида и раствор меркаптана.

20 Модификатор 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида описывается следующей далее формулой:



30 После этого смесь перемешивают при 80°C в течение 4 ч, а затем добавляют 31 мл раствора 6-PPD (N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-п-фенилендиамин) в метилциклогексане с концентрацией 50 г/л. Реакционную смесь перемешивают при 80°C в течение 15 мин. Полимер отделяют от его растворителя в результате проведения операции отгонки (перегонка с водяным паром) в присутствии продукта Tamol® и хлорида кальция. Прошедший через отгонку полимер отжимают от растворителя на вальцах и, в заключение, высушивают в печи при 60°C и пониженном давлении и в потоке азота.

35 После этого степень прививки достигает 0,16% (мол.) (согласно оценке по методу ^1H ЯМР). Кроме того, анализ по методу ЯМР подтверждает отсутствие в полимере свободного меркаптана. Полученный каучук SBR характеризуется молярной массой $M_n=290600$ г/моль ($PI=1,19$).

40 Таким образом полученный привитый эластомер (SBR-B) характеризуется уровнем содержания 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида 0,16% (мол.).

Измерение уровня содержания 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида

45 Уровень содержания привитого 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида определяют в результате анализа по методу ЯМР. Спектры регистрируют на спектрометре Bruker 500 MHz, снабженном «широкополосным» зондом марки BBIz на 5 мм. В количественном эксперименте по методу ^1H ЯМР используют простую последовательность импульсов при 30° и время повтора в 3 с между каждой

регистрацией. Образцы растворяют в сероуглероде (CS₂). Для сигнала стабилизации резонансных условий добавляют 100 мкл дейтерированного циклогексана (C₆D₁₂).

Спектр ¹H ЯМР делает возможным количественное определение звеньев привитого 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида в результате интегрирования сигналов, характеристичных для протонов CH₂N, которые наблюдаются при химическом сдвиге между δ=3-3,5 м.д.

III-2. Получение композиций

При проведении испытаний, которые следуют далее, используют следующую далее методику: диеновые эластомер или эластомеры (привитые или непривитые), необязательные армирующие наполнитель или наполнители и необязательные аппреты вводят в закрытый смеситель, который заполняют на 70% и который имеет первоначальную температуру емкости, равную приблизительно 90°C, с последующим добавлением, по истечении от 1 до 2 мин замешивания, различных других ингредиентов за исключением системы вулканизации. После этого в одну стадию проводят термомеханическую переработку (непроизводительная фаза) (совокупное время замешивания, равное приблизительно 5 мин) до тех пор, пока не достигали максимальной температуры «каплепадения» в диапазоне между 110°C и 190°C, предпочтительно между 130°C и 180°C. Таким образом полученную смесь извлекают и охлаждают, а после этого на открытом смесителе (гомогенизирующем финишере) добавляли систему вулканизации (серу) при температуре, меньшей чем 120°C, например, находящейся в диапазоне от 60 до 100°C, при этом все в совокупности перемешивают (производительная фаза) в течение приблизительно от 5 до 6 мин.

Таким образом полученные композиции после этого каландруют либо в форме пластинок (с толщиной в диапазоне от 2 до 3 мм), либо тонких листов каучука для измерения их физических или механических свойств, либо в форме профилированных элементов, которые после резки и/или сборки до получения желательных размеров могут быть использованы непосредственно, например, в качестве полуфабрикатов для шин, в частности в качестве протекторов для шин.

III-3. Испытания для получения характеристик - результаты

Цель данного примера заключается в сопоставлении свойств соответствующей изобретению резиновой композиции, содержащей привитый эластомер SBR-B, (композиции 3) со свойствами двух сравнительных композиций, содержащих непривитый эластомер SBR-A, (композиций 1 и 2).

Резиновые композиции представлены в табл. 1. Количества выражают в массовых частях в расчете на 100 частей эластомера (ч./100 ч. каучука).

Таблица 1			
	1	2	3
SBR-A (1)	100	100	
SBR-B (2)			100
Технический углерод (3)	54	54	54
Сера	1	1,5	0,85
CBS (4)	1,6	2,3	1,36

(1) SBR-A: Сополимер SBR, определенный в разделе III-1.1)
 (2) SBR-B: сополимер, полученный из каучука SBR-A в результате прививки в соответствии с разделом III-1.2)
 (3) Технический углерод N234
 (4) CBS: N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид («Santocure CBS» от компании Flexsys)

Как продемонстрировано в табл. 1, контрольные композиции 1 и 2 отличаются друг от друга различными уровнями содержания серы (уровнями содержания CBS, которые также различаются, будучи регулируемы в соответствии с уровнем содержания серы).

Композиция 3, соответствующая изобретению, характеризуется уровнем содержания серы (а также уровнем содержания CBS, отрегулированным в соответствии с данным уровнем содержания серы), который является меньшим, чем у композиций 1 и 2.

Результаты

5 Свойства после отверждения согласно измерению при 23°C и 100°C представлены в табл. 2.

№ композиции	1	2	3
Свойства, измеренные при 23°C			
MSA10 (МПа)	6,6	7,2	7,3
MSA100 (МПа)	2,3	3,2	2,6
MSA300 (МПа)	3,6	5,6	4,2
MSA300/MSA100	1,5	1,8	1,6
Относительное удлинение при разрыве (%)	572	409	573
Предел прочности при разрыве (МПа)	23,09	24,48	27,1
Свойства, измеренные при 100°C			
MSA10 (МПа)	4,0	4,9	4,6
MSA100 (МПа)	1,9	2,8	2,0
MSA300 (МПа)	2,7	Неизмеримо	3,0
MSA300/MSA100	1,5	-	1,5
Относительное удлинение при разрыве (%)	409	269	431
Предел прочности при разрыве (МПа)	12,2	11,7	14,9
ΔE^* (100°C, от 0,01% до 7%)	6,2	6,9	3,3
$\tan(\delta)_{\text{макс}}$ (100°C)	0,224	0,185	0,138

Между композициями 1 и 2, как и ожидается, наблюдается увеличение модулей MSA для композиции 2, которая характеризуется более высоким уровнем содержания серы, что приводит к большему сшиванию при 23°C и при 100°C. Также при 23°C и при 100°C наблюдается менее удовлетворительное относительное удлинение при разрыве (меньшее значение относительного удлинения при разрыве) для композиции 2 в сопоставлении с тем, что имеет место для композиции 1; что представляет собой результаты, также ожидаемые специалистом в соответствующей области техники в свете уровней содержания сшивающих агентов в данных 2 композициях.

Гистерезисные свойства (отображаемые в измерении при 100°C для значения $\tan(\delta)_{\text{макс}}$) у композиции 2 в сопоставлении с композицией 1 улучшаются. Специалистам в соответствующей области техники это известно и объясняется увеличением уровня содержания серы в композиции 2, что приводит к получению большей плотности сшивания.

Кроме того, согласно наблюдениям соответствующая изобретению композиция 3, включающая привитый полимер, а также меньший уровень содержания сшивающего агента, чем в композициях 1 и 2, характеризуется модулями MSA при 23°C, которые находятся в диапазоне между значениями для композиций 1 и 2, но при очень ярко выраженном улучшении характеристик относительного удлинения и предела прочности при разрыве в сопоставлении с тем, что имеет место для двух контрольных композиций 1 и 2, в то время как при увеличении модулей MSA (композиция 3 в сопоставлении с композицией 1) специалист в соответствующей области техники предполагает обнаружить ухудшение относительного удлинения и предела прочности при разрыве, что можно наблюдать для композиции 2 в сопоставлении с композицией 1.

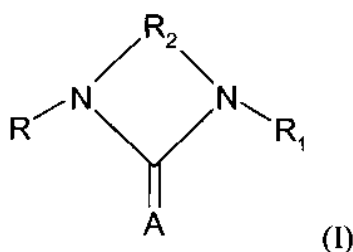
То же самое явление наблюдают и при 100°C, что дополнительно сопровождается очень большим падением гистерезиса (намного меньшее значение $\tan\delta_{\text{макс}}$) и

значительным уменьшением эффекта Пейна (намного меньшее значение ΔE^*) в сопоставлении с тем, что имеет место для двух контрольных композиций 1 и 2.

Таким образом, как было установлено, соответствующие изобретению резиновые композиции, которые претерпевают химическое сшивание и физическое сшивание, несмотря на пониженный уровень содержания сшивающего агента делают возможным получение высоких модулей MSA при одновременном значительном улучшении характеристик относительного удлинения при разрыве и предела прочности при разрыве, а также при одновременном очень большом уменьшении гистерезиса композиции.

Формула изобретения

1. Шина, содержащая, по меньшей мере, одну резиновую композицию на основе, по меньшей мере, одного диенового эластомера, одного армирующего наполнителя, одного химического сшивающего агента и одного модификатора, необязательно предварительно привитого на диеновый эластомер и выбираемого из соединений, описываемых следующей далее формулой (I):



где

R обозначает звено, имеющее, по меньшей мере, одну реакционно-способную группу, выбранную из аминной, тиольной, эпоксидной, изоцианатной, ангидридной, спиртовой и карбокислотной групп,

R₁ обозначает водород,

R₂ обозначает алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из S, N, O или Si,

A обозначает атом кислорода или серы или группу =NH, предпочтительно атом кислорода,

где уровень содержания модификатора варьируется в диапазоне от 0,1 до 2% (мол.).

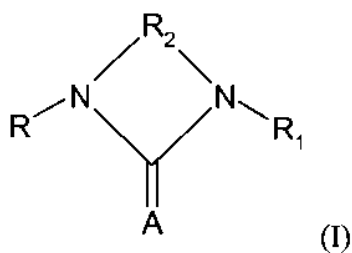
2. Шина по п. 1, отличающаяся тем, что R обозначает звено -R₃X, где R₃ обозначает C₂-C₅₀ алкиленовый радикал, который может содержать один или несколько атомов азота, кислорода, серы и кремния, а X представляет собой реакционно-способную группу.

3. Шина по п. 1 или 2, отличающаяся тем, что реакционно-способные группа или группы звена R выбирают из аминной и тиольной групп.

4. Шина по п. 3, отличающаяся тем, что модификатор выбирают из 2-аминоэтилимидазолидона (UDETA), 11-меркапто-N-(2-(2-оксоимидазолидин-1-ил)этил)ундеканамида, 1-(2-[(2-аминоэтил)амино]этил)имидазолидона (UTETA) и 1-(2-{2-[(2-аминоэтиламино]этил}амино)этил]имидазолидона (UTERA).

5. Способ получения резиновой композиции шины на основе, по меньшей мере, одного диенового эластомера, одного армирующего наполнителя и одного химического сшивающего агента, отличающийся тем, что он включает следующие далее стадии:

- прививка к диеновому эластомеру модификатора, выбираемого из соединений, описываемых следующей далее формулой (I):



где

10 R обозначает звено, имеющее, по меньшей мере, одну реакционно-способную группу, выбранную из аминовой, тиольной, эпоксидной, изоцианатной, ангидридной, спиртовой и карбокислотной групп,

R₁ обозначает водород,

15 R₂ обозначает алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из S, N, O или Si,

A обозначает атом кислорода или серы или группу =NH, предпочтительно атом кислорода,

- включение в диеновый эластомер, привитый таким образом модификатором, армирующего наполнителя, при этом все в совокупности подвергают

20 термомеханическому замешиванию в одном или нескольких проходах до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура в диапазоне между 130°C и 200°C,

- охлаждение объединенной смеси до температуры, меньшей чем 100°C,

- после этого включение химического сшивающего агента,

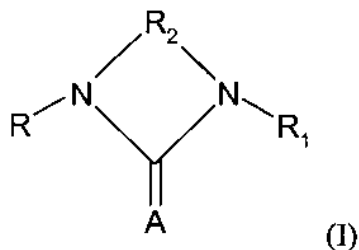
25 - замешивание всего в совокупности вплоть до максимальной температуры, меньшей чем 120°C,

- экструдирование или каландрование таким образом полученной резиновой композиции.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что R обозначает звено -R₃X, где R₃ обозначает 30 C₂-C₅₀ алкиленовый радикал, который может содержать один или несколько атомов азота, кислорода, серы и кремния, а X представляет собой реакционно-способную группу.

7. Способ получения резиновой композиции шины на основе, по меньшей мере, одного диенового эластомера, одного армирующего наполнителя и одного химического 35 сшивающего агента, отличающийся тем, что он включает следующие далее стадии:

- включение в диеновый эластомер армирующего наполнителя и модификатора, выбираемого из соединений, описываемых следующей далее формулой (I):



45 где

R обозначает звено, имеющее, по меньшей мере, одну реакционно-способную группу, выбранную из аминовой, тиольной, эпоксидной, изоцианатной, ангидридной, спиртовой и карбокислотной групп,

R₁ обозначает водород,

R₂ обозначает алкиленовый радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода и необязательно один или несколько гетероатомов, выбираемых из S, N, O или Si,

А обозначает атом кислорода или серы или группу =NH, предпочтительно атом кислорода,

- термомеханическое замешивание всего в совокупности подвергают в одном или нескольких проходах до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура в диапазоне между 130°C и 200°C,

- охлаждение объединенной смеси до температуры, меньшей чем 100°C,

- после этого включение химического сшивающего агента,

- замешивание всего в совокупности вплоть до максимальной температуры, меньшей чем 120°C,

- экструдирование или каландрование таким образом полученной резиновой композиции.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что R обозначает звено -R₃X, где R₃ обозначает C₂-C₅₀ алкиленовый радикал, который может содержать один или несколько атомов азота, кислорода, серы и кремния, а X представляет собой реакционно-способную группу.