

R U 2 5 1 8 6 0 0 C 2



(19) RU (11) 2 518 600⁽¹³⁾ C2

(51) МПК
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011121574/05, 21.09.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.09.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.10.2008 US 12/290,427

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2012 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.06.2014 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2008161475 A1, 03.07.2008. US 2008161486 A1, 03.07. 2008. US 2008161452 A1, 03.07.2008. US 2008161460 A1, 03.07. 2008. US 2008161462 A1, 03.07.2008. US 6359046 B1, 19.03.2002; . RU 2006139788 A, 20.05.2008. RU 2327570 C2, 27.06.2008; . RU 2245251 C2, 27.01.2005; . RU 2323230 C1, 27.04.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 30.05.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/062179 (21.09.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/049216 (06.05.2010)

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

(72) Автор(ы):

РЕККЕР Карла (DE),
КРАМЕР Томас (DE),
ХЕРЦОГ Катарина (DE),
МЕРГЕЛЬ Борис (DE),
ЙОРК Уильям Майл (US),
КРУЗ Ричард В. (US)

(73) Патентообладатель(и):

КОНТИНЕНТАЛЬ РАЙФЕН
ДОЙЧЛАНД ГМБХ (DE)

(54) РЕЗИНОВАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ШИН С УЛУЧШЕННЫМ ВУЛКАНИЗУЮЩИМ АГЕНТОМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к резиновой смеси для производства пневматических шин. Резиновая смесь содержит, по меньшей мере, один вулканизующийся диеновый каучук, 35-300 частей, по меньшей мере, одного активного наполнителя, выбранного из сажи, диоксида кремния, наполнителей на основе кремния и оксидов металлов, от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $42 \cdot 10^{-3}$ молей на сто частей каучука вулканизующего агента,

который сшит с функциональностью более 4, и от 0,1 до 20 частей, по меньшей мере, одного ускорителя вулканизации. Вулканизующий агент имеет серосодержащую структуру, включающую углеводородную и/или гетероуглеводородную, и/или силоксановую группу, с функциональностью более 4. По меньшей мере, 10 частей активных наполнителей составляет сажа или диоксид кремния, или их сочетание. Смесь также содержит 0-250 частей других

R U 2 5 1 8 6 0 0 C 2

R U 2 5 1 8 6 0 0 C 2

R U 2 5 1 8 6 0 0 C 2

дополнительных добавок. Указанная резиновая смесь имеет температуру стеклования Tg (E" макс.) согласно DIN 53 513, по меньшей мере, - 80°C и не более 0°C. Изготовленные с использованием указанной смеси шины обладают

твердостью по Шору A согласно DIN 53 505 и ASTM D2240 не менее 40 ShA и не более 95 ShA при заданном температурном диапазоне от -80°C до +80°C и заданном сжатии порядка 10+0,2% при 10 Гц. 2 н. и 10 з.п. ф-лы, 2 ил., 6 табл.



(51) Int. Cl.
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2011121574/05, 21.09.2009

(24) Effective date for property rights:
21.09.2009

Priority:

(30) Convention priority:
30.10.2008 US 12/290,427

(43) Application published: 10.12.2012 Bull. № 34

(45) Date of publication: 10.06.2014 Bull. № 16

(85) Commencement of national phase: 30.05.2011

(86) PCT application:
EP 2009/062179 (21.09.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/049216 (06.05.2010)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

REKKER Karla (DE),
KRAMER Tomas (DE),
KhERTsOG Katarina (DE),
MERGELL' Boris (DE),
JORK Uil'jam Majkl (US),
KRUZ Richard V. (US)

(73) Proprietor(s):

KONTINENTAL' RAJFEN DOJChLAND
GMBKh (DE)

R U 2 5 1 8 6 0 0 C 2

(54) RUBBER MIXTURE FOR TYRES WITH IMPROVED VULCANISING AGENT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to rubber mixture for production of pneumatic tyres. Rubber mixture contains, at least, one vulcanising diene caoutchouc, 35-300 parts of, at least, one active filling agent, selected from soot, silicon dioxide, filling agents, based on silicon and metal oxides, from $0.1 \cdot 10^{-3}$ to $42 \cdot 10^{-3}$ moles per a hundred parts of vulcanising agent caoutchouc, which is cross-linked with functionality higher than 4, and from 0.1 to 20 parts of, at least, one vulcanisation accelerator. Vulcanising agent has sulphur-containing structure, including hydrocarbon and/or heterohydrocarbon, and/or siloxane group, with functionality higher

than 4. Soot or silicon dioxide, or their combination constitutes, at least, 10 parts of active filling agents. Mixture also contains 0-250 parts of other additional additives. Said rubber mixture has glass-transition temperature Tg (E" max.) in accordance with DIN 53 513, at least -80°C and not higher than 0°C.

EFFECT: tyres, manufactured with application of said mixture possess Shore A hardness in accordance with DIN 53 505 and ASTM D2240 not less than 40 ShA and not higher than 95 ShA with specified temperature range from -80°C to +80°C and specified compression of about 10+0,2% at 10 Hz.

12 cl, 2 dwg, 6 tbl

Изобретение относится к резиновой смеси, в частности для шин с улучшенным истиранием и улучшенной усталостной прочностью.

Существует большой выбор добавок, которые вводят в смеси, чтобы оказывать влияние на характеристики смесей и вулканизата, и/или для этой цели используют специальные полимеры. В качестве примера таких добавок здесь можно указать наполнители (например, сажу), пластификаторы, антиокислители и системы сшивания, которые состоят из серы, ускорителей и активаторов. Однако в том случае, если за счет видоизменения смеси улучшают одну характеристику, то это часто взаимосвязано с ухудшением другой характеристики, и, таким образом, существуют определенные конфликты целей. Примеры таких конфликтов целей в смесях для протекторов шин можно найти во взаимосвязи с износостойкостью, усталостной прочностью и повышенным выделением тепла, в результате чего происходит ухудшение показателя эластичности по отскоку и ухудшение сопротивления качения. Специальный способ, который применяется для решения этих конфликтов целей, заключается в варьировании свойств смеси и, в частности, также в изменении или модификации добавок, при этом стремятся обеспечить улучшенный уровень характеристик, которые обычно проявляют корреляцию в противоположном направлении.

К важной группе добавок, которые оказывают влияние на скорость вулканизации и на физические характеристики вулканизата, относится группа ускорителей вулканизации. Существуют различные группы ускорителей вулканизации, которые можно использовать для производства шин и известны специалистам, и эти ускорители можно использовать также и в сочетании друг с другом, причем в некоторых случаях возникают синергетические эффекты.

Эти ускорители вулканизации служат для активации серы, которая используется в качестве вулканизующего агента. Внесение серы и укорителя вулканизации в данном случае согласуют индивидуально с учетом достижения необходимых характеристик резиновой смеси для производства шин. Эти необходимые характеристики зависят от сетчатой структуры, которая образуется во время вулканизации, например, между собственно полимерными цепями или полимерами и наполнителями, и по этой причине типу и степени сшивания с точки зрения физических свойств вулканизата придают большое значение.

Особое значение имеет структура сшивания, которая хорошо известна специалисту в данной области. Распределение цепочек серы оказывает влияние на усталостные характеристики.

Уровень техники во взаимосвязи с вулканизирующими системами или системами сшивания будет далее более подробно описан в примерах с использованием следующих публикаций:

(D1) DE 60303203 T2

(D2) US 5342900

(D3) US 2002/0058760A1

(D4) EP 0530590 B1

(D2) US 7189866

В документе D1 содержится описание полисульфидного силоксана, который можно использовать в качестве сивающего агента, и способ его получения. Система сшивания содержит описанный здесь полисульфидный силоксан и, по меньшей мере, один первичный ускоритель вулканизации. Полисульфидный силоксан используют в таком составе, который основан на диеновом эластомере и усиливающем наполнителе. Описанный здесь диеновый эластомер содержит несколько компонентов, а описанные

здесь наполнители содержат, в частности, диоксид кремния и сажу, и каждый из описанных здесь примеров относится к резиновой смеси, которая состоит из натурального каучука в качестве единственного полимера и сажи в качестве единственного наполнителя.

⁵ В документе D2 содержится описание вулканизированного диенового каучука, причем вулканизацию проводят в присутствии сшивающего агента, который содержит бензиловые группы, серу и меркаптоускоритель, и сульфенамидный ускоритель.

¹⁰ В документе D3 содержится описание способа формования защитного оснащения, в частности такого, которое в состоянии в достаточной степени соединять полимерный лист и пенистую часть участка защитного оснащения и одновременно помещать оба в форму без какой-либо адгезионной периферии.

¹⁵ В документе D4 содержится описание способа производства вулканизатов диенового каучука, которые обладают очень высокой стойкостью к старению, а также стойкостью к реверсии. В данном случае вулканизаты диенового каучука содержат 1-2,5 части меркаптоускорителя или 0,2-0,8 части сульфенамидного ускорителя или 0,3-2,5 части меркаптоускорителя и 0,1-0,8 части сульфенамидного ускорителя. Применяют также и 0,1-0,2 части серы на каждые 100 частей каучука, предпочтительно маслонаполненного бутадиенового каучука.

²⁰ Документ D5 относится к сшивающему агенту, который используется для сшивания эластомерных сеток, в частности, при производстве шин или полуфабрикатов для шин. В примерах описывается осуществление способа с циклическим полисульфированным тетраметилдисилоксаном. Этот способ показывает, что существует возможность сшивать каучуковый состав без внесения серы. Наряду с этим было установлено, что происходит улучшение термической устойчивости (характеристика реверсии) смесей, ²⁵ которые основаны на полисульфидах.

³⁰ Элементарная сера используется, как правило, в качестве вулканизирующего агента для ненасыщенных органических полимеров. Мостиковые связи, которые сера образует с органическим полимером, представляют собой первичные полисульфидные мостиковые связи, которые снижают термическую стойкость вулканизата. Применение органических соединений, которые включают содержащие серу реакционные группы, известно для специалистов как вулканизующий агент для диенового каучука. Эти ³⁵ содержащие серу соединения включают часто только две группы дитиокарбамата или тиосульфоната натрия, которые химически связаны с образующей мостики группой. Небольшое количество точек связи при сшивании ненасыщенных диеновых полимеров является неэффективным и образует вулканизаты с хорошей уравновешенностью сопротивления истиранию и разрывной прочностью. Было бы желательным получить новый тип сшивающего агента для эластомеров, который бы улучшал усталостные характеристики, сопротивление истиранию и разрывную прочность и при этом одновременно сохранял бы твердость.

⁴⁰ Обычно каучуковые смеси вулканизуют со сшивающим агентом, который создает две точки связи, теоретически обладающие сшивающей функциональностью 4, а это означает, что 4 полимерных участка связаны мостиковой связью, см. фиг.1. В способе используется плотность сшивания в сплошной резиновой смеси примерно в диапазоне от $10 \cdot 10^{-5}$ до $25 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (определение по равновесному набуханию в незаполненных ⁴⁵ соединениях каучука).

В основу настоящего изобретения положена задача, направленная на создание резиновой смеси для шин, которая устраняет или, по меньшей мере, уменьшает указанные недостатки. По существу должны быть улучшены сопротивление истиранию

и энергия разрыва резиновых смесей, при этом остальные характеристики резиновой смеси должны оставаться на подобном уровне.

Понятия «резиновая смесь для шин», «шинная смесь» или «состав для шин» в данном описании используются как синонимы. Если используется только понятие «резиновая смесь», то в таком случае, если не указано ничего иного, она относится к шинам.

Указанная выше задача решается посредством обеспечения состава для шин со следующим составом.

Состав для шин с твердостью по Шору A согласно DIN 53 505 и ASTM D2240 не менее 40 ShA и не более 95 ShA и с температурой стеклования Tg (E" макс.) согласно DIN 53 513 при заданном температурном диапазоне -80°C до +80°C и заданном сжатии 10+0,2% при 10 Гц не менее -80°C и не более 0°C, причем состав содержит:

- по меньшей мере, один вулканизующийся диеновый каучук, выбранный из натуральных каучуков, синтетических полизопреновых каучуков, полизобутиленовых каучуков, полибутадиеновых каучуков и бутадиен-стирольных каучуков;
- 35-300 phr (частей на 100 частей каучука), по меньшей мере, одного активного наполнителя, выбранного из типов сажи, диоксида кремния, наполнителей на основе кремния и оксидов металлов, из которых, по меньшей мере, 10 phr должны быть сажа, диоксид кремния или их сочетание;
- 0-250 phr других или дополнительных добавок;
- от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $42 \cdot 10^{-3}$ mhr (моль на сто частей каучука) вулканизующего агента, который сшит с функциональностью более 4; и
- 0,1-20 phr, по меньшей мере, одного ускорителя вулканизации.

Приведенный в настоящем описании показатель phr (частей на сто частей каучука по весу) в области производства резиновых смесей является принятой мерой для указания количества для рецептур смеси. При этом дозировка весовых частей отдельных субстанций всегда соотносится к 100 весовым частям общей массы всех содержащихся в смеси каучуков.

Используемый в настоящем описании показатель mhr (моль на сто частей каучука) представляет при этом еще один показатель количества для рецептур смеси, соотнесенный к молю. При этом дозировка мольных частей отдельных веществ всегда соотносится к 100 весовым частям общей массы всех содержащихся в смеси каучуков.

Предоставляется вулканизующий агент, который обладает функциональностью более 4. В том случае если функциональность будет составлять, например, 6, см. фиг.2, вводятся три мостиковые связи на каждую молекулу в полимерной матрице вместо двух мостиковых связей, то есть функциональность 4, как известно, в соответствии с современным уровнем техники. Вновь образованные центры сшивания предотвращают образование трещин, а упругость этих центров поглощает энергию и, таким образом, предотвращает образование разрывов резиновой смеси. Вулканизующий агент согласно настоящему изобретению далее называется также как сшивающий агент.

В качестве примера настоящее изобретение решает проблему следующим образом. В каучуковую смесь вносят структурообразователи, которые обладают более высокой функциональностью по сравнению с известным уровнем техники. При этом необходимо принимать во внимание, что, например, три обычные мостиковые связи обеспечивают функциональность четыре по сравнению с двумя мостиковыми связями, которые обеспечивают в резиновой смеси функциональность шесть и обеспечивает такую же жесткость и аналитическую плотность сшивания. При полном внедрении в каучуковую смесь прибавляется примерно от $6,6 \cdot 10^{-5}$ до $18 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ мостиковых связей с функциональностью шесть.

Структурированная в центре единица может также состоять из связанных элементов или элементов любой другой химической природы, например, углеводородов (например, силоксан). Уже частичное внедрение высокофункциональных элементов приводит к описанному выше необходимому эффекту.

⁵ Преимущества данного изобретения включают:

1. Создание связей в 3 точках вместо 2 точек.
2. Обеспечение гибкой структуры ядра.
3. Создание второй сетчатой структуры в полимерной матрице.

Следующая техническая проблема, которая решается согласно настоящему

¹⁰ изобретению, заключается в улучшении динамической стойкости/прочности резиновых смесей, что приводит к увеличению прочности шин и к улучшению износостойкости шин, например, в отношении улучшения энергии разрыва (показатель HSTE).

¹⁵ Преимущества настоящего изобретения и его технические отличительные признаки проявляются в производстве шин с улучшенной прочностью протектора, например, в улучшенной характеристике в отношении известного, так называемого отслаивания и выкрашивания. При использовании смесей для каркаса, то есть для смесей, которые используются во внутренних конструктивных частях шины, а не в протекторах, достигается улучшенная прочность и улучшенная усталостная прочность.

²⁰ Вулканизующий агент содержит предпочтительно структуры химической природы углеводородов или силоксанов.

В частности, вулканизующий агент включает, предпочтительно, серосодержащую структуру общей формулы:



²⁵ где G представляет собой многовалентную циклическую углеводородную группу, и/или многовалентную гетероуглеводородную группу, и/или многовалентную силоксановую группу, которая содержит от 1 до 100 атомов; где Y независимо выбран из каучуковой активной группы и где a, x и n представляют собой целые числа, для которых независимо справедливо: a равно 0-6; x равно 0-8 и n равно 3-5.

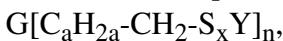
³⁰ Вулканизующий агент включает, предпочтительно, серосодержащую циклическую структуру общей формулы:



³⁵ где G представляет собой многовалентную циклическую углеводородную группу, и/или многовалентную циклическую гетероуглеводородную группу, и/или многовалентную циклическую силоксановую группу, которая содержит от 1 до 30 атомов в циклической структуре; где каждый Y независимо выбран из каучуковой активной группы, которая включает серосодержащие функциональности, и где a, x и n представляют собой целые числа, для которых независимо справедливо: a равно 0-6; x равно 0-8 и n равно 3-5.

⁴⁰ В предпочтительном варианте осуществления G представляет собой многовалентную циклическую углеводородную группу, содержащую 5-7 атомов углерода, и каждый Y независимо выбран из каучуковой активной группы, которая включает серосодержащие функциональности, и a, x и n представляют собой целые числа, для которых независимо справедливо: a равно 0-6; x равно 0-8 и n равно 3-5.

⁴⁵ Особо предпочтительно вулканизующий агент включает серосодержащий циклический алифатический углеводород общей формулы:



где G представляет собой многовалентную циклическую углеводородную группу,

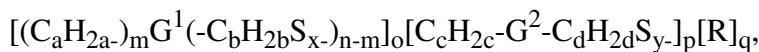
которая содержит от 5 до 7 атомов углерода; каждый Y независимо выбран из тиосульфонатной группы, дитиокарбаматной группы, тиокарбонильной группы, меркаптогруппы, углеводородной группы и из группы тиосульфоната натрия (группа соли Бунте); и a, x и n представляют собой целые числа, для которых независимо

5 справедливо: a равно 0-6; x равно 0-8 и n равно 3-5.

В особо предпочтительном варианте осуществления Y независимо выбран из тиосульфонатной группы или дитиокарбаматной группы.

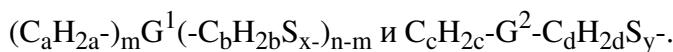
В предпочтительном варианте выполнения вулканизующий агент состава для шин включает сшитое, содержащее полисульфид циклоалифатическое соединение общей

10 формулы:

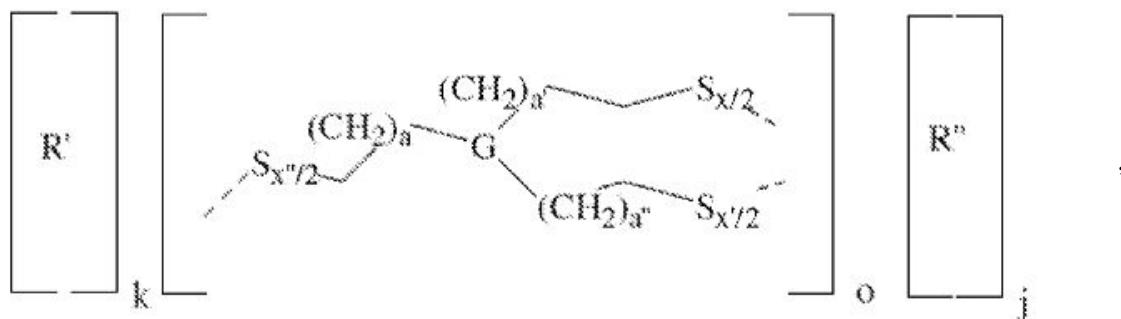


где G^1 представляет собой насыщенную, моноциклическую, алифатическую группу с валентностью n, которая включает 5-12 атомов углерода и факультативно, по меньшей мере, один галоген; G^2 представляет собой насыщенную двухвалентную циклическую алифатическую группу с валентностью 2, которая включает 5-12 атомов углерода и факультативно, по меньшей мере, один галоген; каждый R независимо выбран из группы, состоящей из водорода, одновалентного углеводорода из до 20 атомов углерода и атома галогена; каждое a, b, c, d, m, n, o, p, q, x и у независимо представляет собой целое число, при этом справедливо: a равно 2-6; b равно 2-6; c равно 1-6; d равно 1-6; m равно 1 или 2; n равно 3-5; o является положительным целым числом, p равно 0 или является положительным целым числом, q является положительным целым числом; x равно 1-10 и у равно 1-10, при условии, что

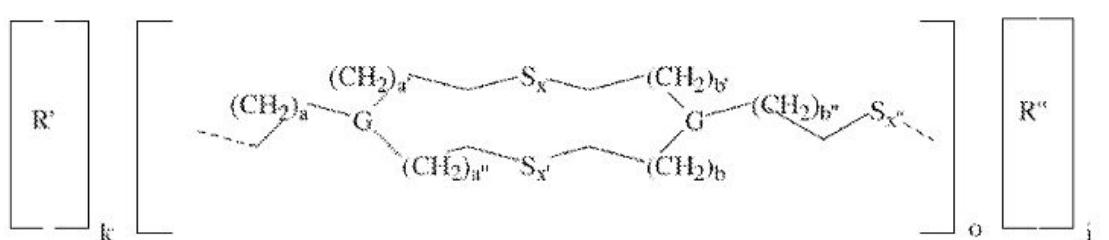
- (i) по меньшей мере, одно x равно 2-10;
- 25 (ii) соотношение p и o меньше чем 1-5 и
- (iii) q равно сумме открытых валентностей групп



Другой предпочтительный вариант осуществления существует, если вулканизующий агент включает серосодержащую структуру следующей общей формулы или их смеси:

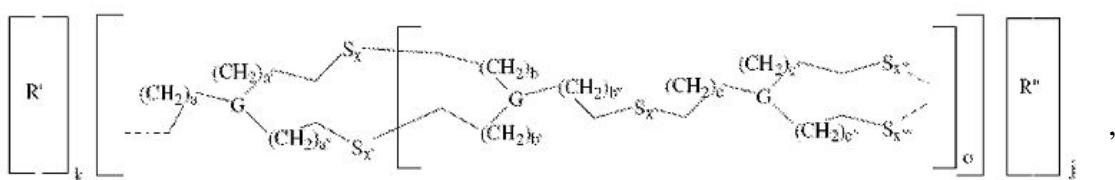


40 или



или

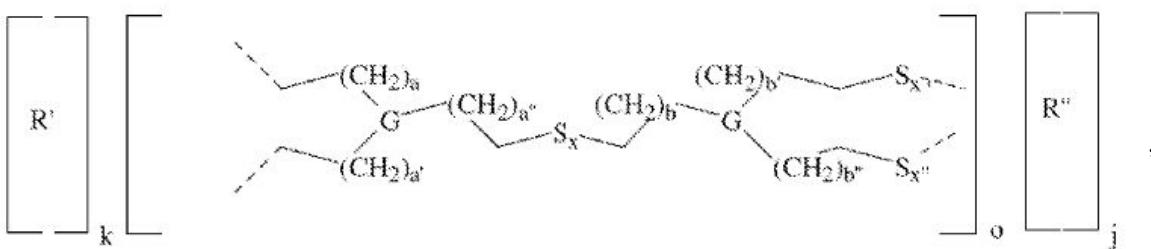
5



10

или

15



25

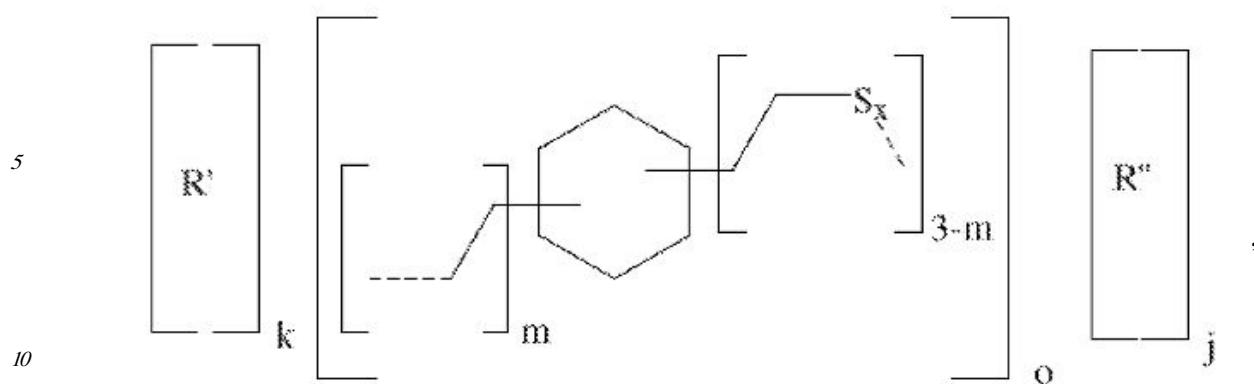
где G представляет собой многовалентный углеводород, и/или гетероуглеводород, и/или силоксановую группу, которая содержит 1-100 атомов; и каждое a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'', k, j, o, x, x', x'', x''' и x'''' представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'' равны 0-8; o, k, j являются положительными целыми числами и x, x', x'', x''', x'''' равны 2-8; где каждый R', R'' независимо выбран из группы, состоящей из атома водорода, одновалентного углеводорода из до 20 атомов углерода и атома галогена.

В предпочтительном варианте осуществления G представляет собой циклическую многовалентную углеводородную, и/или гетероуглеводородную, и/или силоксановую группу, которая содержит 1-30 атомов в циклической структуре; и каждое a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'', k, j, o, x, x', x'', x''' и x'''' представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'' равны 0-8; o, k, j являются положительными целыми числами и x, x', x'', x''', x'''' равны 2-8; где каждый R', R'' независимо выбран из группы, состоящей из атома водорода, одновалентного углеводорода из до 20 атомов углерода и одного атома галогена.

В особо предпочтительном варианте осуществления G представляет собой поливалентную циклическую углеводородную группу, содержащую 5-7 атомов углерода; и каждое a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'', k, j, o, x, x', x'', x''' и x'''' представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'' равны 0-8; o, k, j являются положительными целыми числами; и x, x', x'', x''', x'''' равны 2-8; где каждый R', R'' независимо выбран из группы, состоящей из атома водорода, одновалентного углеводорода из до 20 атомов углерода и одного атома галогена.

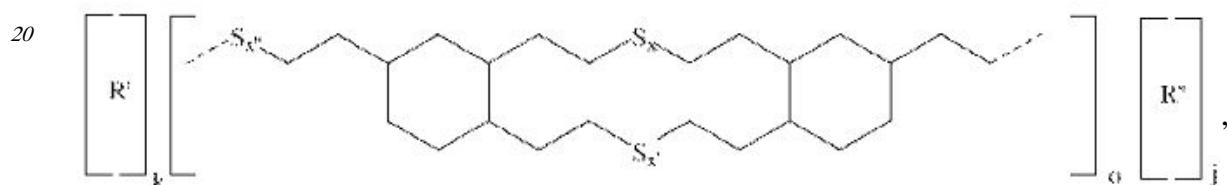
Вулканизующий агент предпочтительно содержит

45



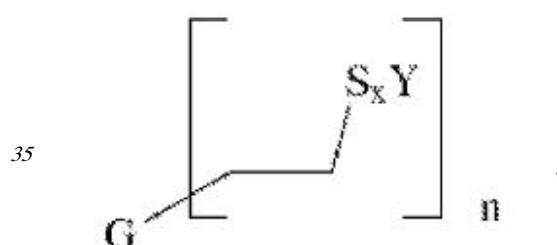
где каждое n , o , k , j и x представляет собой целые числа, для которых независимо
 15 справедливо: m равно 0-2; o , k , j представляют собой целые числа и x равен 2-8; где
 каждый R' , R'' независимо выбран из группы, состоящей из атома водорода,
 одновалентного углеводорода из до 20 атомов углерода и одного атома галогена.

Вулканизующий агент предпочтительно содержит



где каждое k , o , j , x , x' и x'' представляет собой целые числа, для которых независимо
 справедливо: x , x' , x'' равны 2-8; o , k и j являются положительными целыми числами; и
 где каждый R' , R'' независимо выбран из группы, состоящей из атома водорода,
 одновалентного углеводорода из до 20 атомов углерода и одного атома галогена.

30 Вулканизующий агент содержит:

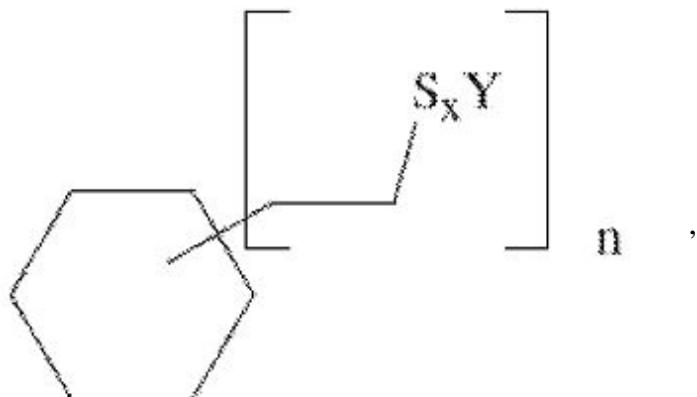


где G представляет собой циклическую структуру, а каждый Y независимо выбран
 из каучуковой активной группы; и каждое x и n представляет собой целые числа, для
 которых независимо справедливо: x равен 0-8 и n равен 3-8.

Особо предпочтительно вулканизующий агент содержит:

5

10



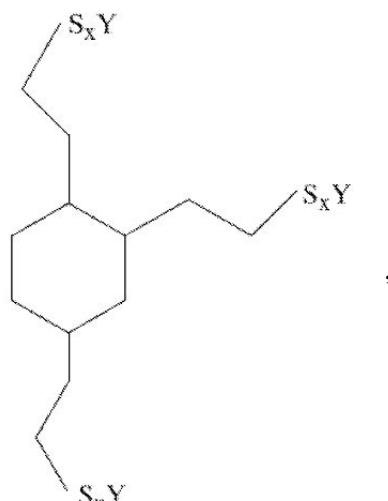
где каждый Y независимо выбран из каучуковой активной группы; и каждое x и n
 15 представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: x равно 0-8 и n равно 3-6. В предпочтительном варианте осуществления каучуковая активная группа представляет собой каучуковую активную группу, которая включает серосодержащие функциональности. Эта каучуковая активная группа, которая включает серосодержащие функциональности, может выбираться из тиосульфонатной группы, дитиокарбаматной группы, тиокарбониловой группы, группы водорода и группы углеводорода, однако
 20 не ограничивается ними, хотя дитиокарбаматной группе или тиосульфонатной группе отдается особое предпочтение.

Особо предпочтение, если вулканизующий агент содержит

25

30

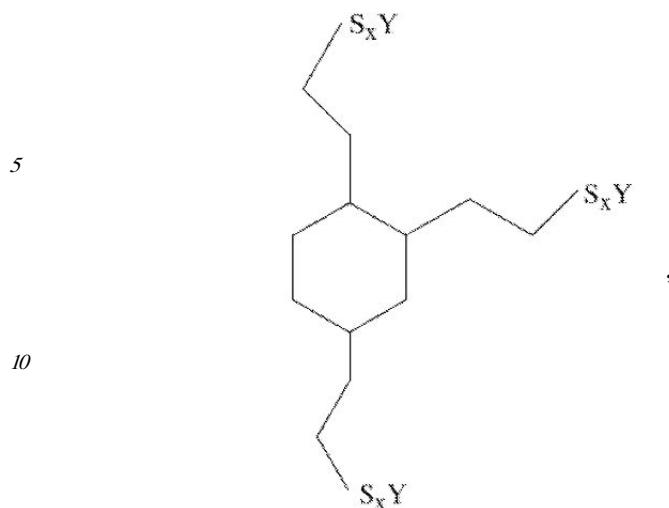
35



где каждый Y независимо выбран из каучуковой активной группы и каждое x
 40 представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: x равно 0-8.

Вулканизующий агент предпочтительно содержит

45



15 где при этом каждый Y независимо выбран из каучуковой активной группы, которая включает серосодержащие функциональности и каждое x представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: x равно 0-8.

Серосодержащая каучуковая активная группа Y является предпочтительно 20 выбранной из тиосульфонатной группы, дитиокарбаматной группы, тиокарбониловой группы, группы водорода и группы углеводорода, однако не ограничивается ими, хотя дитиокарбаматной группе или тиосульфонатной группе отдается особое предпочтение.

Специалистам в данной области известны несколько способов изготовления вулканизующего агента.

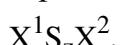
25 Тем не менее далее будут кратко изложены несколько способов, несмотря на то, что существуют и другие способы, с помощью которых можно изготовить вулканизующие агенты.

Способ изготовления циклоалифатических вулканизующих агентов, содержащих полисульфид, включает следующие этапы:

30 а) превращение полиялкенил-замещенного циклоалкана тиокислотой в присутствии источника свободных радикалов для получения политиокарбоксилат-замещенного алкилциклоалкана;

б) превращение политиокарбоксилат-замещенного алкилциклоалкана деблокирующим агентом для получения свободного полимеркартан-функционального алкилциклоалкана;

35 в) превращение свободного полимеркартан-функционального алкилциклоалкана окислителем, выбранным из галогенированного серосодержащего соединения, для которого общей формулой является:



40 где X^1 представляет собой атом хлора, брома или йода, X^2 представляет собой X^1 , водород или углеводород с до 12 атомами углерода и z независимо целое число; причем z равно 1-10; пероксид; гидропероксид и кислород,

для получения сшитого циклоалифатического вулканизующего агента, содержащего полисульфид.

45 Содержащий меркартан циклоалифатический вулканизующий агент получают с помощью способа, который включает следующие этапы:

а) превращение полиялкенил-замещенного циклоалкана тиокислотой в присутствии источника свободных радикалов для получения политиокарбоксилат-замещенного

алкилциклоалканы и

б) превращение политиокарбоксилат-замещенного алкилциклоалканы деблокирующим агентом для получения свободного полимеркаптан-функционального алкилциклоалканы.

5 Другой способ получения серосодержащих циклоалифатических вулканизующих агентов включает следующие этапы:

а) превращение полиялкенил-замещенного циклоалканы тиокислотой в присутствии источника свободных радикалов для получения политиокарбоксилат-замещенного алкилциклоалканы;

10 б) превращение политиокарбоксилат-замещенного алкилциклоалканы деблокирующим агентом для получения свободного полимеркаптан-функционального алкилциклоалканы;

15 в) превращение свободного полимеркаптан-функционального алкилциклоалканы галогенирующим агентом для получения полисульфенилгалид-функционального циклоалканы и

20 г) превращение полисульфенилгалид-функционального алкилциклоалканы солью щелочного металла, имеющей формулу $R-S(=O)_b-M^+$, где R представляет собой одновалентный углеводород из до 20 атомов углерода; M^+ представляет собой катион щелочного металла и b представляет собой целое число 1 или 2, для получения 25 серосодержащего циклоалифатического соединения;

или

25 д) превращение полисульфенилгалид-функционального алкилциклоалканы солью щелочного металла, имеющей формулу $R_2NC(=S)S-M^+$, где R представляет собой одновалентный углеводород из до 20 атомов углерода; M^+ представляет собой катион щелочного металла, для получения тиокарбамоилдисульфанил-функционального циклоалифатического соединения.

Состав для шин представляет собой состав, который содержит, по меньшей мере,

30 один вулканизующийся каучук, выбранный из натуральных каучуков (NR), синтетических полизопреновых каучуков (IR), полизобутиленовых каучуков (PIB), полибутиadiеновых каучуков (BR) и бутадиен-стирольных каучуков (SBR, S-SBR, E-SBR), и активные наполнители, выбранные из типов сажи, диоксида кремния, наполнителей на основе кремния и оксидов металлов, общее количество которых

35 составляет, по меньшей мере, 35 phr, причем из них должно быть, по меньшей мере, 10 phr сажи, диоксида кремния или их сочетания. Эти составы имеют твердость по Шору А согласно DIN 53 505 и ASTM D2240 не менее 40 ShA и не более 95 ShA и температуру стеклования Tg (E" макс.) согласно DIN 53 513 при заданном температурном диапазоне от -80°C до +80°C и при заданном сжатии 10+0,2% при 10 Гц не менее -80°C и не более 0°C.

40 Эти составы используют преимущественно для изготовления и разработки компонентов шин и/или шин.

Состав для шин, предпочтительно, содержит 30-100 phr, по меньшей мере, одного диенового каучука.

45 Для протекторов шин легковых автомобилей предпочтение отдают, например: SBR/ BR: 0-50 phr;

NR: 0-50 phr, предпочтительно, 0-30 phr
и особо предпочтительно 0-20 phr.

Выбирают, по меньшей мере, один диеновый каучук из группы, состоящей из натурального полизопрена, и/или синтетического полизопрена, и/или полибутадиена, и/или бутадиен-стирольного сополимера, и/или полимеризованного в растворе бутадиен-стирольного сополимера, и/или полимеризованного в эмульсии бутадиен-стирольного сополимера, и/или бутадиен-изопренового сополимера, и/или стирол-изопрен-бутадиен терполимера, и/или бутилкаучука, и/или галобутилкаучука. Полимеры могут быть нефункционализированными или функционализированными, возможны также и смеси из функционализированных и нефункционализированных полимеров.

Для шин, используемых в различных областях (протекторы/тело, шины для легковых автомобилей и шины для грузовых автомобилей), используют различные предпочтительные полимерные составы.

Протекторы для шин легковых автомобилей

Состав для шин содержит, предпочтительно, по меньшей мере, один бутадиен-стирольный каучук (SBR, предпочтительно полимеризованный в растворе бутадиен-стирольный каучук (SSBR)).

Протекторы для шин грузовых автомобилей

Состав для шин содержит, предпочтительно, 40-100 phr натурального каучука, 0-50 phr бутадиенового каучука, 0-60 phr SBR, предпочтительно полимеризованного в растворе SBR (SSBR).

Каркас

Состав для шин содержит, предпочтительно, 20-100 phr натурального каучука, 0-80 phr бутадиенового каучука, 0-50 phr SBR.

Состав для шин согласно изобретению включает дополнительные признаки, причем наполнители содержат диоксид кремния, другие оксиды металлов, соли металлов (например, карбонаты, сульфаты и т.д.), микрогель или сажу.

Термин «диоксид кремния» в данном случае используется как синоним кремниевой кислоты, кремниевой кислоты на наполнителе или аморфной кремниевой кислоты, в том виде, в котором она используется в каучуковой промышленности. Доля наполнителей составляет 35-300 phr, предпочтительно 40-150 phr, по меньшей мере, одного известного активного наполнителя, как диоксид кремния, другие минеральные наполнители, или модифицированные полимерные микрогели, или сажа.

В том случае, если диоксид кремния используют в качестве главного компонента наполнителя, он в таком случае будет иметь стандартную удельную поверхность в диапазоне от 100 до 300 м²/г, измеренную как поверхность BET (поглощение азота), предпочтительно 120-250 м²/г и в особенности предпочтительно 140-220 м²/г. В том случае если в качестве основного компонента используют сажу, ее коэффициент абсорбции йода составит 25-300 г/кг, предпочтительно 70-200 г/кг при использовании для протекторов, 40-90 г/кг при использовании для каркаса и ее коэффициент DBP составит 50-300 см³/100 г, предпочтительно 70-150 см³/100 г. Однако можно также использовать и сочетание, состоящее из диоксида кремния с упомянутыми характеристиками и сажи с упомянутыми характеристиками в качестве основных компонентов наполнителя.

Для различных областей применения используют также и различные предпочтительные общие доли наполнителей: для протекторов шин легковых автомобилей 50-200 phr, предпочтительно 60-150 phr, для протекторов шин грузовых автомобилей 40-70 phr, предпочтительно 40-65 phr; для каркаса предпочтительно 35-80 phr.

Состав для шин может вместе с диоксидом кремния и/или сажей факультативно содержать также и другие наполнители, например, гидроксид алюминия, филлосиликат, мел, крахмал, оксид магния, оксид титана, каучуковые гели, короткие волокна и т.д. в любой необходимой комбинации.

- 5 В том случае, если используют диоксид кремния, его можно активировать органосиланами, как это используется в каучуковой промышленности.

В качестве примеров, которые, однако, не ограничиваются данными, можно назвать TESPD, TESPT или приведенные в описаниях изобретений к патентам US 11/617683, 11/617649, 11/617663, 11/617653, органосиланы или типы силанов NXT, NXT-low-VOC,

- 10 NXT-Z от MPM (Momentive Performance Materials), которые упоминаются в описании изобретения к патенту US 2006/0161015 или к WO 2008/003514.

Состав для шин содержит 0,1-20 phr, предпочтительно 0,1-15 phr, в особенности предпочтительно 0,1-10 phr, по меньшей мере, одного ускорителя вулканизации, который выбран из группы, содержащей тиазоловый ускоритель, меркаптовый ускоритель, 15 сульфенамидный ускоритель, гуанидиновый ускоритель, тиурамовый ускоритель, дитиокарбаматный ускоритель, аминовый ускоритель, тиомочевину и/или другой известный ускоритель.

- Количественная доля ускорителя вулканизации составляет предпочтительно 0,1-6 phr и в данном случае предпочтение отдают, по меньшей мере, одному ускорителю, 20 который выбран из групп сульфенамидных ускорителей, причем предпочтение отдают N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамиду (TBBS) или циклогексилбензотиазолсульфенамиду (CBS). Смесь может факультативно включать также и доноры серы, содержащие сшивающие агенты, которые поставляют сетчатой структуре серу, как это известно специалистам в данной области или, например, как 25 это описано в справочнике Hofmann & Gupta: Handbuch der Kautschuktechnologie, Gupta-Verlag (2001), глава 7, например, тиурамдисульфид, предпочтительно TBzTD или дитиофосфат, например, DipDis (бис-(дизопропил)тиоfosфорилдисульфид), SDT (например, Rhenocure SDT 50, Rheinchemie GmbH), цинкалкилдитиофосфат (ZDT) (например, Rhenocure ZDT/S, Rheinchemie GmbH).

- 30 Обычная общая количественная доля дополнительных или других добавок составляет 0-250 phr, предпочтительно 10-220 phr и особенно предпочтительно 10-200 phr. Добавки содержат, например, вспомогательные компоненты вулканизации, которые не представляют собой ускорители, доноры серы и серу и известны специалистам в данной области, например, ZnO, стеариновая кислота, смолы и т.д. Другие добавки включают 35 одно или несколько вспомогательных веществ, облегчающих переработку, один или несколько пластификаторов, один или несколько антиозонантов и один или несколько антиокислителей. Также при необходимости можно вносить другие добавки, которые хорошо известны в каучуковой промышленности.

- Добавки включают 0-60 phr дополнительных компонентов, предпочтительно 0-40 phr, например, антиозонантный воск, смолу, ZnO, противостаритель и т.д.

- Кроме того, добавки содержат 0-120 phr, предпочтительно 0-90 phr и особенно предпочтительно 0-80 phr, по меньшей мере, одного пластификатора, причем пластификатор представляет собой масло-пластификатор, например минеральное масло, выбранное из группы, которая содержит DAE (Distillated Aromatic Extracts (дистиллированные ароматические экстракты)), и/или RAE (Residual Aromatic Extract (остаточный ароматический экстракт), и/или TDAE (Treated Distillated Aromatic Extracts (очищенные дистиллированные ароматические экстракты)), и/или MES (Mild Extracted Solvents (мягкие экстрагированные растворители)), и/или нафтеновые масла.

Также в смеси для шин может присутствовать 0-80 phr, по меньшей мере, одного другого дополнительного пластификатора. Этот другой пластификатор может представлять собой синтетический пластификатор, и/или жирную кислоту, и/или производное жирной кислоты, и/или смолу, и/или фактис, и/или полимер с низким 5 молекулярным весом, и/или растительное масло, и/или минеральные масла, и/или сложные эфиры, и/или масла из разжижения биомассы, и/или их смеси.

В результате внесения согласно данному изобретению элементарного звена сшивающего агента с функциональностью более 4 можно достичь неожиданно хорошего показателя прочности. Фактически результатом является улучшение показателя 10 прочности, в то время как другие физические характеристики остаются одновременно также на таком же уровне.

Это позволяет развязать конфликт целей, который существует, например, между сопротивлением качению и прочностью. Это касается не только протектора, но также и других конструктивных элементов шины, например, боковой стенки шины или других 15 каркасных смесей.

Состав для шин согласно настоящему изобретению используется преимущественно для изготовления шины. Это может быть массивная шина или пневматическая шина. Особо важным применением в данном случае является применение в протекторе пневматической шины и в каркасной смеси пневматической шины. Такое понятие, как 20 каркасная смесь, включает здесь боковую стенку, внутренний слой, вершину, брекер, плечо, профиль брекера, каучуковую ленточку, «скелет» и/или армирование, однако не ограничивается только ими.

Составы для шин согласно настоящему изобретению можно также использовать и для производства технических каучуковых изделий, например, шлангов, пневматических 25 рессор, корпусов амортизаторов и/или ремней трансмиссии.

Так, например, применяли следующие процессы перемешивания и следующее оборудование для перемешивания для получения описанных соединений, однако можно использовать также и другое оборудование для перемешивания и процессы перемешивания, которые известны специалистам в данной отрасли. Соединения во всех 30 примерах перемешивали в мешалке OOC-BANBURY® (Farrell Corp.) с объемом камеры 158 кубических дюймов (2600 см^3). Перемешивание каучука производили в три этапа. Мешалку включали при скорости вращения мешалки 80 об./мин и при температуре охлаждающей воды 71°C . Каучуковые полимеры загружали в мешалку и перемешивали в течение 30 секунд с осуществлением трамбования. Наполнители и силан, если он 35 применяется, загружали в мешалку и перемешивали в течение 30 секунд с осуществлением трамбования. Другие компоненты в маточной смеси из таблицы 1, за исключением масел, загружали в мешалку и перемешивали в течение 60 секунд с осуществлением трамбования. Скорость перемешивания снизили до 65 об./мин и после этого в мешалку с маточной смесью добавили масла, и перемешивали в течение 60 40 секунд с осуществлением трамбования. Горловину мешалки выколачивали и компоненты перемешивали с осуществлением трамбования до достижения температуры 150°C . После этого компоненты продолжали перемешивать еще в течение 3 минут и 30 секунд. Скорость перемешивания регулировали таким образом, чтобы температура 45 выдерживалась в диапазоне от 150 до 155°C . Каучук опрокидывали (выгружали из мешалки) и после этого при температуре $85\text{--}90^\circ\text{C}$ в валковой мельнице изготовлены полосу, после чего позволили ей охладиться до температуры окружающей среды.

На втором этапе маточную смесь снова загружали в мешалку. Скорость мешалки составляла 80 об./мин, охлаждающую воду установили на 71°C , а давление поршня

выставили на 25 фунтов на квадратный дюйм. Маточную смесь перемешивали в течение 150 секунд с осуществлением трамбования, температуру маточной смеси доводили до показателя 150°C и после этого скорость мешалки снижали до 50 об./мин. Каучук перемешивали в течение 40 секунд при температуре 150-155°C. После перемешивания каучук опрокидывали (выгружали из мешалки) и затем при температуре 85°-90°C в валковой мельнице изготавлили полосу. Каучуку позволили охладиться до температуры окружающей среды.

На третьем этапе скорость мешалки устанавливали на показатель 50 об./мин, охлаждающую воду установили на 71°C, а давление поршня выставили на 25 фунтов на квадратный дюйм. Каучуковую маточную смесь и вулканизующие реагенты перемешивали в течение 190 секунд с осуществлением трамбования, а температуру готовой смеси доводили до 115°C. После перемешивания каучук опрокидывали (выгружали из мешалки) и затем при температуре 85°-90°C в валковой мельнице изготавлили полосу и после этого позволили охладиться до температуры окружающей среды. Сшивание происходило при 160°C в течение 20 минут.

Далее изобретение более подробно объясняется на сравнительных примерах и на примерах согласно изобретению, которые сравниваются в приведенных ниже таблицах. Таблицы основаны на различных составах, содержащих различные компоненты, которые в свою очередь зависят от класса силана и применения соединений.

В таблице 1 приведен состав смеси и взаимосвязанные с ним результаты лабораторных испытаний, и, кроме того, в ней содержатся результаты испытаний, которые были получены непосредственно на шине.

Состав для шин С1 представляет собой эталонную смесь, которая содержит только серу, в то время как составы для шин Е1 вулканизировали по данному изобретению с серой и при добавлении вулканизующего агента согласно настоящему изобретению.

Во всех примерах смесей, которые приведены в таблице, данные по количественной доле приведены в весовых долях на 100 весовых долей всей массы каучука.

Приготовление лабораторной смеси производили в лабораторной тангенциальной мешалке. Все смеси использовали для приготовления образцов для испытания с помощью вулканизации, причем они были изготовлены при таких условиях вулканизации, которые специалисту в данной отрасли известны, и эти образцы для испытаний использовали для определения типичных характеристик материалов для каучуковой промышленности. Для испытаний на образцах использовали следующие способы испытаний:

- Твердость по Шору А при комнатной температуре и 70°C согласно DIN 53 505.
- Эластичность по отскоку при комнатной температуре и 70°C согласно DIN 53 512.
- Предел прочности при растяжении при комнатной температуре согласно DIN 53 504.
- Разрывное удлинение при комнатной температуре согласно DIN 53 504.
- Модуль напряжения при 300% статического растяжения при комнатной температуре согласно DIN 53 504.
- Коэффициент износстойкости согласно DIN 53 516.
- Истирание по Грошу согласно Grosch, K. A., the 131th ACS Rubber Div. Meeting, No. 97 (1987) и Grosch, K.A. et al., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 50, 841 (1997).
- Прочность при разрыве образца с надрезом по Грейвзу при комнатной температуре согласно DIN 53 515.
- Усталостная прочность в виде числа изменений нагрузки до разрушения образца в форме гантели при постоянно повторяющемся цикле нагрузки с частотой 104 ± 8 мин⁻¹, определенной с помощью устройства для испытаний Monsanto Fatigue-to-Failure-Tester

(FTF) при нагрузке 136% и при температуре 60°C.

- Высокоскоростная энергия разрыва (HSTE) согласно DIN 53 448 или ASTM D 624-86.

- Анализ срока службы (LTA) при нагрузке 30%.
- Подвулканизация по Муни согласно ASTM D1646.
- Вязкость по Муни согласно ASTM 1646.
- Модуль памяти/модуль потерь согласно DIN 53 513.
- Реометр (MDR2000) согласно DIN 53 529.

Пневматическая шина размером 205/55/R16 была изготовлена с протектором, который

10 состоял из смесей, перечисленных в таблице 1, и шины были использованы для испытаний торможения с увлажненными колодками на асфальте (низкий μ) и бетоне (высокий μ), а также и для аквапланирования, а также сопротивления качению. Также измеряли износ. Характеристики шины, в которой использовали смесь С1, были приняты за 100, а величины более 100 для смеси Е1 означают улучшение соответствующей

15 характеристики. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Было установлено, что эталонная смесь С1, которую вулканизировали стандартным внесением элементарной серы, в результатах лабораторных испытаний, сравнив таблицу 1, проявляли примерно на 15% более высокий износ (износ DIN), и поэтому их характеристики истирания были значительно хуже. Эта тенденция проявилась также и 20 при соответствующих испытаниях шин, см. таблицу 1. Другие физические характеристики были примерно на одинаковом уровне не только при испытании в лаборатории, см. таблицу 1, но также и при испытании шины, см. таблицу 1.

Если истирание в виде лабораторных данных указано в абсолютных числах (мм^3), то оно представляет собой потерю в весе во время испытания, а это означает, что более 25 низкие показатели означают улучшение во всех таблицах с физическими данными. При относительных числах (%) относительно износа или характеристики шин более высокие величины всегда означают лучшую производительность.

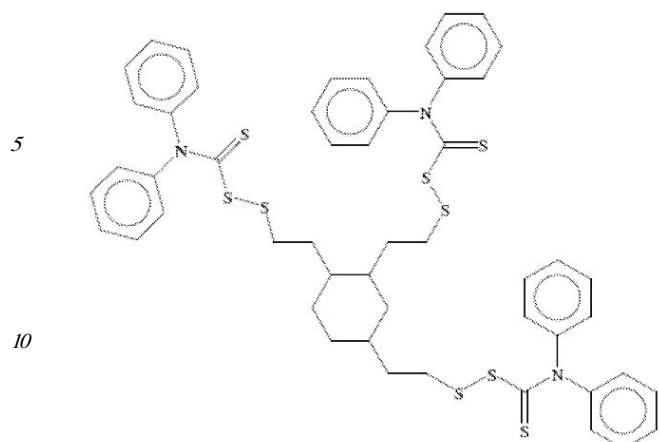
Другие примеры, которые приведены в таблицах 2-6, указывают на использование различных образцов, которые соответствуют различным сшивающим агентам с 30 функциональностью более 4 в различных составах для шин. Результаты лабораторных исследований постоянно отражают улучшение усталостных свойств, и/или разрывных свойств, и/или характеристик истирания, в то время как одновременно другие характеристики материала остаются в основном неизменными.

Следует понимать, что несмотря на то, что приведены и описаны только несколько 35 примеров выполнения изобретения, оно не ограничивается только ими.

Составы 'C' представляют собой контрольные составы, а составы 'E' представляют собой составы согласно описанному изобретению.

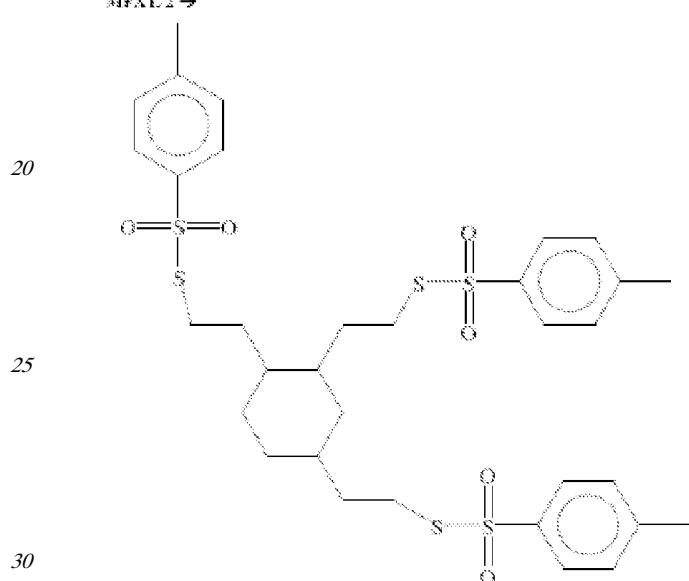
Структуры отдельных вулканизующих агентов согласно настоящему изобретению, сокращенно MFXL (многофункциональный перекрестно сшивающий агент), имеют 40 следующий вид:

MFXL 1 →

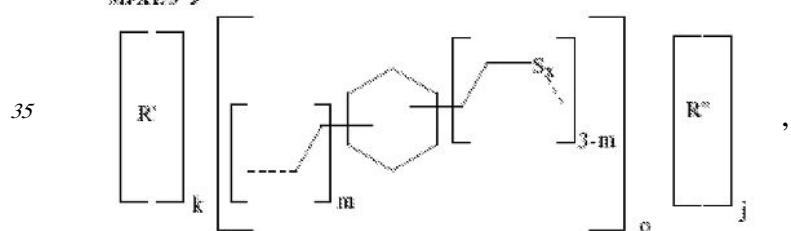


15

MFXL 2 →



MFXL 3 →



где m равно 0-2, k , o и j представляют собой положительные целые числа.

40

45

MFXL 4→

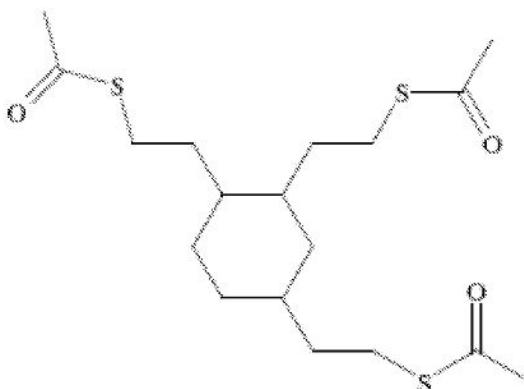


Таблица 1

Улучшение характеристик усталости, разрыва и истирания/износа для протекторов шин легковых автомобилей по сравнению с контрольным спивающим агентом и многофункциональным спивающим агентом

Протектор шины для легкового автомобиля	C1	E1
NR	20,000	20,000
BR	35,000	35,000
SSBR	45,000	45,000
Диоксид кремния	85,000	85,000
Пластификатор	45,000	45,000
Ингибитор старения	6,000	6,000
Оксид цинка	2,500	2,500
Стеариновая кислота	2,500	2,500
TESPT	6,754	6,754

TBBS		1,810	1,810
Vulcuren VP KA 9188		2,544	-
MFXL 1	phr	-	2,640
MFXL 1	mhr		0,0027
Муни (ML1+4)	Единицы по Муни	43,5	43,8
MDR 2000 160°C			
Продолжительность (степень вулканизации)-10	мин	2,54	2,59
Продолжительность (степень вулканизации)-95	мин	15,25	14,42
ML	дНм	1,79	1,85
MHF	дНм	19,04	19,54
MHF-ML	дНм	17,25	17,69
Расстояние между узлами сетчатого полимера	нм	7,9	7,8
Плотность при комнатной температуре	г/см ³	1,164	1,165
Твердость по Шору А при комнатной температуре	Шор А	58,6	58,1
Упругость при комнатной температуре	процент	42,5	42,1
Упругость при 70°C	процент	54,1	54,8
Прочность при растяжении при комнатной температуре	МПа	15,9	15,3
Прочность при растяжении	МПа	15,9	15,3
Удлинение при разрыве	процент	550	558
Натяжение (удлинение)-50	МПа	1,02	1,09
Натяжение (удлинение)-100	МПа	1,85	1,83

Натяжение (удлинение)-200	МПа	4,3	4,24
Натяжение (удлинение)-300	МПа	7,58	7,44
Истирание по Грошу	%	100	109
Истирание по DIN53516 при комнатной температуре	мм ³	49,23	42,9

Tg (E'')	°C	-52	-52
Испытание шин*)			
Шор А при комнатной температуре		58,1	59
Торможение с увлажненными колодками (низкий μ) с антиблокировочным устройством (ABS)	%	100	102
Торможение с увлажненными колодками (высокий μ) с антиблокировочным устройством (ABS)	%	100	99,9
Торможения с сухими колодками	%	100	100
Управление в сухом состоянии	%	100	100,6
Аквалонирование	%	100	100
Тяговое усилие на снегу	%	100	98
Искусственный лед	%	100	98,5
Сопротивление качению	%	100	99
Износ	%	100	108
*) Более высокие показатели означают лучшую производительность.			

15	Таблица 2 Улучшение характеристик усталости, разрыва и истирания/износа для протекторов шин грузовых автомобилей по сравнению с контрольным спивающим агентом и многофункциональным спивающим агентом			
20	Протекторы шин для грузовых автомобилей	C 2	C3 C6-T2	E 2 MFXL
NR	phr	100,000	100,000	100,000
N 220	phr	43,500	43,500	43,500
Ингибитор старения	phr	6,000	6,000	6,000
Оксид цинка непосредственно	phr	3,000	3,000	3,000
Стеариновая кислота	phr	2,000	2,000	2,000
TBBS	phr	1,100	1,100	1,100
Сера	phr	1,800	1,602	1,100
C6-T2	phr	-	0,946	-
25	MFXL 2	phr	-	2,780
	MFXL 2	mhr		0,00382
Муни ML (1+4) 100°C	Единицы по Муни	60	59,3	60,3
Муни ML (1+4)				
MDR 2000 160°C				
Продолжительность (степень вулканизации)-10	мин	2,41	2,2	2,28
Продолжительность (степень вулканизации)-95	мин	5,92	6,05	7,6
30	ML	дНм	2,52	2,53
MHF	дНм	15,15	16,1	15,12
MHF-ML	дНм	12,63	13,57	12,45
Плотность при комнатной температуре	г/см ³	1,09	1,09	1,09
Твердость по Шору А при комнатной температуре	Шор А	56,9	59,5	60,9
35	Твердость по Шору А при 70°C	Шор А	51,6	55,3
Упругость при комнатной температуре	процент	45,7	46,8	43,6
Упругость при 70°C	процент	56,9	57,9	52,4
Испытание прочности при растяжении при комнатной температуре				
Прочность при растяжении	МПа	20,9	23,3	21,7
40	Удлинение при разрыве	процент	559	562
Натяжение (удлинение)-50	МПа	0,96	1,1	1,07
Натяжение (удлинение)-300	МПа	8,87	10,16	9,02
Плотность энергии при разрушении	Дж/см ³	42,2	48,5	45,3
HSTE	МДж/м ³	10,13	9,18	13,03
Грейвз 100°C	Н/мм	60,02	60,52	73,20
45	Примерный диапазон температуры 50/30N T (E'' макс.)	По Цельсию	-61,3	-61,2

Таблица 3 Улучшение характеристик усталости, разрыва и истирания/износа для соединения «скелета» (слой брекера) по сравнению с контрольным спивающим агентом и многофункциональным спивающим агентом

	Смесь для брекера		C 4	E 3	E 4	E 5
5	NR	phr	80,000	80,000	80,000	80,000
	BR	phr	20,000	20,000	20,000	20,000
	Диоксид кремния	phr	56,500	56,500	56,500	56,500
	Смолы	phr	7,500	7,500	7,500	7,500
	Ингибитор старения	phr	3,750	3,750	3,750	3,750
	Ко-соли	phr	0,360	0,360	0,360	0,360
	Вспомогательные вещества, облегчающие переработку	phr	1,500	1,500	1,500	1,500
	ZnO	phr	8,000	8,000	8,000	8,000
	TESPT	phr	8,500	8,500	8,500	8,500
10	N 339	phr	2,000	2,000	2,000	2,000
	HMMM смола 65%	phr	3,850	3,850	3,850	3,850
	DCBS	phr	1,600	1,600	1,600	1,600
	CEPA	phr	6,000	5,700	5,100	3,600
	MFXL 3	mhr		0,00190	0,00380	0,00760
	MFXL 3	phr	-	0,680	1,360	2,720
15	Муни (ML1+4)	Единицы по Муни	90,6	91,2	92,7	89,8
	MDR 2000 160°C					
	Продолжительность (степень вулканизации)-10	мин	0,93	0,84	0,83	0,83
	Продолжительность (степень вулканизации)-95	мин	15,55	14,45	13,86	13,95
	ML	дНм	3,7	3,84	3,84	3,71
	MHF	дНм	37,68	38,64	36,83	31,38
20	MHF-ML	дНм	33,98	34,8	32,99	27,67
	Плотность при комнатной температуре	г/см ³	1,21	1,211	1,211	1,204
	Твердость по Шору А при комнатной температуре	Шор А	78	79,8	78,65	75,9
	Твердость по Шору А при 70°C	Шор А	75,1	76,65	77,05	72,9
	Упругость при комнатной температуре	Процент	43,9	44,7	44	42,5
	Упругость при 70°C	Процент	53,3	56,9	55,1	52,9
25	Испытание прочности при растяжении при комнатной температуре (R1)					
	Прочность при растяжении	МПа	18,5	18,2	15,5	19,0
	Удлинение при разрыве	Процент	412	408	363	477
	Натяжение (удлинение)-50	МПа	2,2	2,3	2,3	1,9
	Натяжение (удлинение)-300	МПа	14,1	14,2	13,8	12,1
30	Грейвз 100°C	Н/мм	51,1	56,2	62,2	57,3

Таблица 4

Улучшение характеристик усталости, разрыва и истирания/износа для соединения «скелета» (слой брекера) по сравнению с контрольным спивающим агентом и многофункциональным спивающим агентом

	Смесь для брекера		C 5	E 6	E 7	E 8
35	NR	phr	100,000	100,000	100,000	100,000
	N 326	phr	55,000	55,000	55,000	55,000
	Диоксид кремния	phr	9,800	9,800	9,800	9,800
	Смола, пластификатор	phr	9,800	9,800	9,800	9,800
	Ингибитор старения	phr	2,500	2,500	2,500	2,500
	Ко-соли	phr	2,000	2,000	2,000	2,000
	ZnO	phr	8,000	8,000	8,000	8,000
40	N 339	phr	2,000	2,000	2,000	2,000
	HMMM СМОЛА 65%	phr	2,000	2,000	2,000	2,000
	DCBS	phr	1,300	1,300	1,300	1,300
	НЕРАСТВОРИМАЯ CEPA	phr	5,520	5,330	4,300	3,900
	MFXL 3	phr	-	0,680	1,360	2,720
	MFXL 3	mhr		0,0019	0,0038	0,0076
45	Муни (ML1+4)	Единицы по Муни	80,2	80,9	82,3	82,9
	MDR 2000 160°C					
	Продолжительность (степень вулканизации)-10	мин	1,59	1,67	1,73	1,78
	Продолжительность (степень вулканизации)-95	мин	10,38	10,42	9,3	9,26

	ML	дНм	3,18	3,19	3,35	3,43
	MHF	дНм	32,08	31,43	29,16	28,02
	MHF-ML	дНм	28,9	28,24	25,81	24,59
5	Плотность при комнатной температуре	г/см ³	1,204	1,202	1,202	1,203
	Твердость по Шору А при комнатной температуре	Шор А	77,5	76,8	75,1	75,6
	Твердость по Шору А при 70°C	Шор А	75	73,7	71,5	71,35
	Упругость при комнатной температуре	Процент	39,1	39,3	38,5	37,6
	Упругость при 70°C	Процент	53,3	52,5	51,9	50,5
	Испытание прочности при растяжении при комнатной температуре					
10	Прочность при растяжении	МПа	19,9	19,8	19,5	19,3
	Удлинение при разрыве	Процент	360	362	375	377
	Натяжение (удлинение)-50	МПа	2,7	2,6	2,5	2,4
	Натяжение (удлинение)-300	МПа	18,2	18,0	17,0	16,7
	Плотность энергии разрушения	Дж/см ³	31,9	31,8	32,2	32,1
	Грейвз 100°C	Н/мм	48,95	53,55	59,28	63,37

15

Таблица 5

Улучшение характеристик усталости, разрыва и истирания/износа для протекторов шин грузовых автомобилей по сравнению с контрольным спивающим агентом и многофункциональным спивающим агентом

	Протектор шины грузового автомобиля		C 6	E 9	C 7	E 10	C 8	E 11
	NR	phr	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
20	N121	phr	48,000	46,000	46,000	46,000	46,000	46,000
	Вспомогательное вещество, облегчающее переработку	phr	6,900	2,400	2,400	2,400	2,400	2,400
	Ингибитор старения	phr	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	Стеариновая кислота	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
	ZnO	phr	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
25	TBBS	phr	0,800	0,800	1,200	1,200	2,600	2,600
	Сера	phr	1,600	1,040	1,200	0,870	0,550	0,450
	MFXL3	phr	-	4,078	-	4,078	-	1,359
	MFXL3	mhr		0,0114		0,0114		0,0038
	MDR 2000 160°C							
	Продолжительность (степень вулканизации)-10	мин	2,66	2	2,99	2,05	3,27	2,8
30	Продолжительность (степень вулканизации)-90	мин	6,39	6,64	6,16	6,72	8,03	8,38
	ML	дНм	2,68	2,84	2,66	2,74	2,46	2,57
	MHF	дНм	16,02	13,62	16,02	14,74	15,26	14,96
	MHF-ML	дНм	13,34	10,78	13,36	12	12,8	12,39
	Плотность при комнатной температуре	г/см ³	1,098	1,101	1,097	1,099	1,095	1,096
35	Твердость по Шору А при комнатной температуре	Шор А	61,3	59,1	60,2	60,1	59,55	59,05
	Твердость по Шору А при 70°C	Шор А	56,2	51,75	55,05	53,25	53,95	53
	Упругость при комнатной температуре	процент	44,6	42,1	44,6	42,6	45,7	44,1
40	Упругость при температуре 70°C	процент	59,3	52,9	60,2	55,1	57,3	58
	Испытание прочности при растяжении при комнатной температуре							
	Прочность при растяжении	МПа	24,7	20,5	24,5	22,1	23,6	23,
	Удлинение при разрыве	процент	525	508	522	508	498	511
	Натяжение 50%	МПа	1,17	1,07	1,14	1,13	1,05	1,05
45	Натяжение 300%	МПа	12,70	10,75	12,68	11,83	12,78	12,41
	HSTE	МДж/м ³	7,67	13,38	7,58	10,33	7,14	8,5
	Грейвз 100°C	Н/мм	64,20	74,17	65,93	81,38	62,23	85,18

Таблица 6

Улучшение характеристик усталости, разрыва и истирания/износа для протекторов шин грузовых автомобилей по сравнению с контрольным спивающим агентом и многофункциональным спивающим агентом (С означает контроль)									
	Протектор шины грузового автомобиля		C9	E12	E13	C10	E13	C11	E14
5	NR	phr	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
	N121	phr	48,000	48,000	48,000	48,000	48,000	48,000	48,000
	Вспомогательное вещество, облегчающее переработку	phr	2,400	2,400	2,400	2,400	2,400	2,400	2,400
	Ингибитор старения	phr	6,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
	Стеариновая кислота	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
10	ZnO	phr	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
	TBBS	phr	0,800	0,800	0,800	1,200	1,200	2,600	2,600
	CEPA	phr	1,600	1,250	1,250	1,200	1,080	0,550	0,460
	MFXL4	phr	-	1,016	1,484	-	1,016	-	1,016
15	MFXL4	mhr	0,003	0,004			0,003		0,003
	MDR 2000 160°C								
	Продолжительность (степень вулканизации)-10	мин.	2,6	2,85	2,86	2,97	3,01	3,25	3,29
	Продолжительность (степень вулканизации)-90	мин.	6,36	6,48	6,43	6,09	6,18	8,04	8,5
20	ML	дНм	2,77	2,64	2,61	2,68	2,54	2,47	2,4
	MHF	дНм	15,98	14,33	14	16,05	15,08	15,31	13,7
	MHF-ML	дНм	13,21	11,69	11,39	13,37	12,54	12,84	11,3
	Температура (по Цельсию)		160	160	160	160	160	160	160
25	Продолжительность (мин)		10	10	10	10	10	15	15
	Плотность при комнатной температуре	г/см ³	1,099	1,098	1,098	1,097	1,097	1,095	1,095
	Твердость по Шору А при комнатной температуре	Шор А	60,2	58,1	57,25	60,55	58,9	59,45	58,45
30	Твердость по Шору А при температуре 70°C	Шор А	55,7	52,25	51,4	54,75	53,1	54,25	51,5
	Упругость при комнатной температуре	процент	46,3	43,1	43,6	46,8	44,4	46,8	42,3
	Упругость при температуре 70°C	процент	59,1	56,7	58,2	60,4	58,3	59	55,2
	Испытание прочности при растяжении при комнатной температуре								
35	Прочность при растяжении	МПа	25,4	23,7	23,6	25,1	24,6	24,5	22,2
	Удлинение при разрыве	процент	537,3	556,3	555,6	527,0	549,2	517,2	521,0
	Натяжение 50%	МПа	1,163	1,007	0,995	1,14	1,048	1,058	0,948
	Натяжение 100%	МПа	2,067	1,709	1,688	2,028	1,814	1,908	1,62
	Натяжение 200%	МПа	6,182	5,092	5,071	6,264	5,575	6,184	5,097
	Натяжение 300%	МПа	12,6	10,8	10,7	12,9	11,6	12,8	11,0
40	Плотность энергии при разрушении	Дж/см ³	51,9	48,8	48,8	50,4	50,8	47,6	42,1
	HSTE	МДж/м ³	7,69	10,64	10,95	7,53	9,71	6,79	10,04
	Грейвз 100°C	Н/мм	61,55	66,48	73,90	72,32	76,30	54,02	57,75

Формула изобретения

1. Состав для шин с твердостью по Шору А согласно DIN 53 505 и ASTM D2240 не менее 40 и не более 95 и температурой стеклования Tg (E" макс.) согласно DIN 53 513 и с заданным температурным диапазоном от -80°C до +80°C и заданным сжатием 10+0,2% при 10 Гц не менее -80°C и не более 0°C, отличающийся тем, что он содержит

- по меньшей мере, один вулканизующийся диеновый каучук, выбранный из группы

натуральных каучуков, синтетических полизопреновых каучуков, полизобутиленовых каучуков, полибутадиеновых каучуков и бутадиен-стирольных каучуков;

- 35-300 частей на 100 частей каучука частей по массе, по меньшей мере, одного активного наполнителя, выбранного из типов сажи, диоксидов кремния, наполнителей на основе кремния и оксидов металлов, из которых, по меньшей мере, 10 частей должны составлять сажа, диоксид кремния или их сочетание;

- 0-250 частей других или дополнительных добавок;

- от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $42 \cdot 10^{-3}$ молей на 100 частей каучука вулканизующего агента, который сшит с функциональностью более 4; и

- 0,1-20 частей, по меньшей мере, одного ускорителя вулканизации, где вулканизующий агент включает структуры химического типа углеводородов или гетероуглеводородов, или силоксанов и включает серосодержащую структуру со следующей общей формулой:



где G представляет собой многовалентную углеводородную группу, и/или гетероуглеводородную группу, и/или силоксановую группу, которая содержит от 1 до 100 атомов; каждое наличие Y независимо выбрано из тиосульфонатной группы, дитиокарбаматной группы, тиокарбонильной группы, меркаптогруппы, углеводородной группы и группы тиосульфоната натрия (группа соли Бунте); каждое наличие низких переменных a, x и n представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: a равно 0-6; x равно 0-8 и n равно 3-5.

2. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что вулканизующий агент включает серосодержащую циклическую структуру со следующей общей формулой:



где G представляет собой многовалентную циклическую углеводородную группу и/или гетероуглеводородную группу, и/или циклическую силоксановую группу, которая содержит от 5 до 8 атомов в циклической структуре; каждый Y независимо выбран из тиосульфонатной группы, дитиокарбаматной группы, тиокарбонильной группы,

меркаптогруппы, углеводородной группы и группы тиосульфоната натрия (группа соли Бунте) и каждое a, x и n представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: a равно 0-6; x равно 0-8 и n равно 3-5.

3. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что вулканизующий агент включает серосодержащий циклический алифатический углеводород со следующей общей формулой:



где G представляет собой многовалентную циклическую углеводородную группу, которая содержит от 5 до 7 атомов углерода; каждый Y независимо выбран из тиосульфонатной группы, дитиокарбаматной группы, тиокарбонильной группы,

меркаптогруппы, углеводородной группы и группы тиосульфоната натрия (группа соли Бунте); и каждое a, x и n представляет собой целые числа, для которых независимо справедливо: a равно 0-6; x равно 0-8 и n равно 3-5.

4. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что он включает 30-100 частей, по меньшей мере, одного диенового каучука.

45 5. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что дополнительные добавки включают пластификаторы.

6. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что он включает 0,1-15 частей, по меньшей мере, одного ускорителя вулканизации.

7. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что он включает 10-220 частей дополнительных добавок.

8. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что наполнитель представляет собой, по меньшей мере, один аморфный диоксид кремния.

⁵ 9. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что наполнитель включает аморфный диоксид кремния и сажу.

10. Состав для шин по п.1, отличающийся тем, что наполнитель представляет собой, по меньшей мере, одну сажу.

11. Применение состава для шин по п.1 для изготовления шины.

¹⁰ 12. Применение состава для шин по п.11 для изготовления протектора шины или внутреннего элемента шины.

15

20

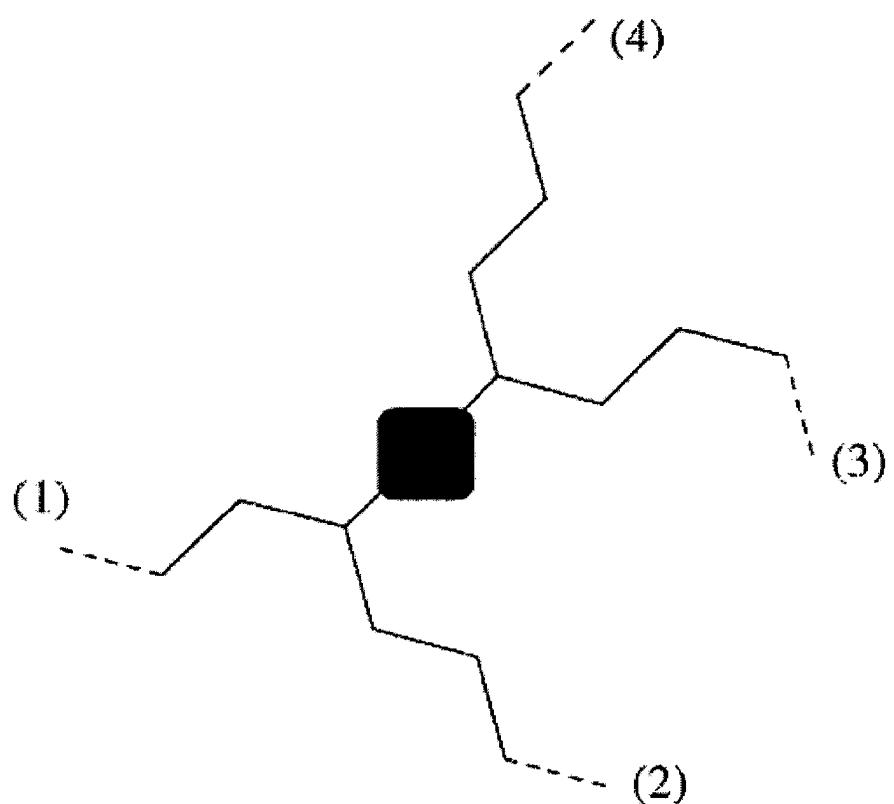
25

30

35

40

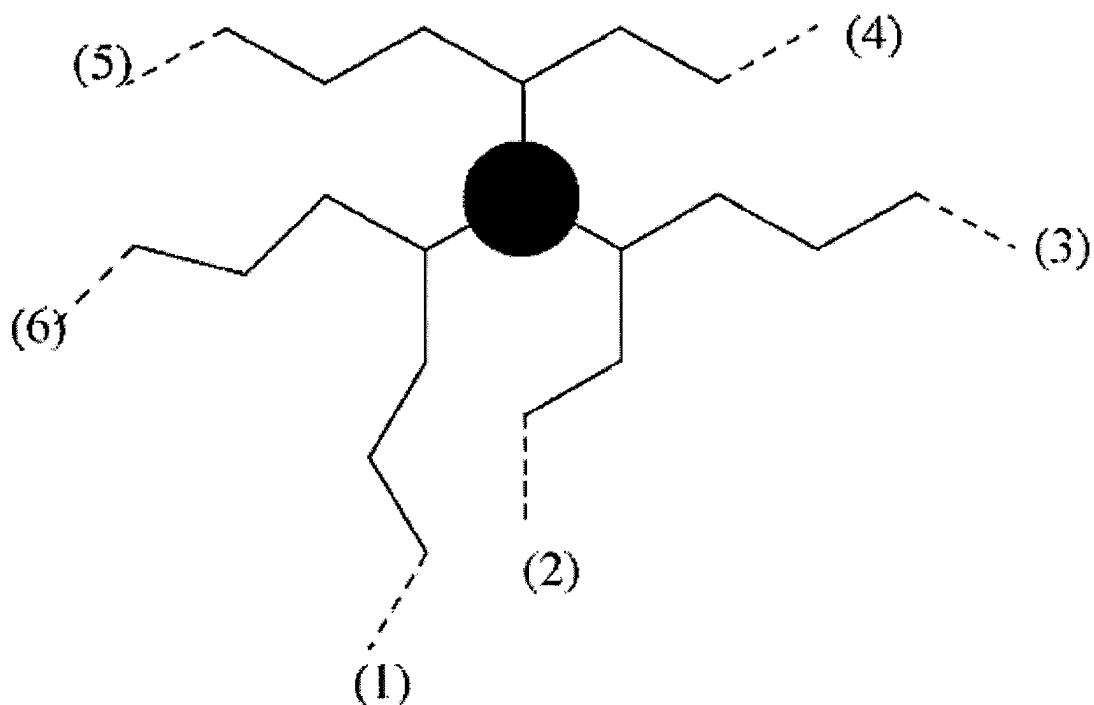
45



Сетчатая структура (■) с функциональностью 4 .

(x) - Номер связанных полимерных ветвей и плеч.
Функциональность 4

ФИГ. 1



Сетчатая структура (■) с функциональностью 6.

(x) - Номер связанных полимерных ветвей и плеч.

Функциональность 6.

ФИГ. 2