



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002120188/04, 27.12.2000

(24) Дата начала действия патента: 27.12.2000

(30) Приоритет: 30.12.1999 FR 99/16844

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2004

(45) Опубликовано: 27.12.2005 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 3873489 A, 25.03.1975. EP 0370551 A, 30.05.1990. RU 2132345 C1, 27.06.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 30.07.2002

(86) Заявка РСТ:
EP 00/13292 (27.12.2000)(87) Публикация РСТ:
WO 01/49782 (12.07.2001)Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ПАГАНО Сальваторе (FR),
ТОНЬЕ Кристель (FR),
МИНЬЯНИ Жерар (FR)

(73) Патентообладатель(ли):

СОСЬЕТЕ ДЕ ТЕКНОЛОЖИ МИШЛЕН (FR),
МИШЛЕН РЕШЕРШ Э ТЕКНИК С.А. (CH)

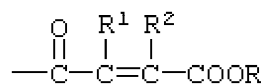
(54) РЕЗИНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПНЕВМАТИЧЕСКИХ ШИН И ИХ ПОЛУПРОДУКТОВ, СОДЕРЖАЩАЯ СВЯЗУЮЩИЙ АГЕНТ (БЕЛАЯ САЖА/ЭЛАСТОМЕР) СО СЛОЖНОЭФИРНОЙ ФУНКЦИЕЙ, И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям диеновых каучуков, усиленных белой сажей и предназначенных, в частности, для производства пневматических шин или полупродуктов для пневматических шин. Вулканизируемая серой резиновая композиция для производства пневматических шин включает по меньшей мере один диеновый эластомер (компонент А), белую сажу в качестве усиливающего наполнителя (компонент В), связующий агент - белая сажа/эластомер, имеющий по меньшей мере две функциональные группы, обозначаемые "Х" и "У" (компонент С), который может быть привит, с одной стороны, на белой саже с помощью группы У и, с другой стороны, на эластомере с помощью группы Х, где группа Х является группой эфира α,β-ненасыщенной кислоты, имеющего в

положении γ карбонильную группу, общей формулы (X):

(X)

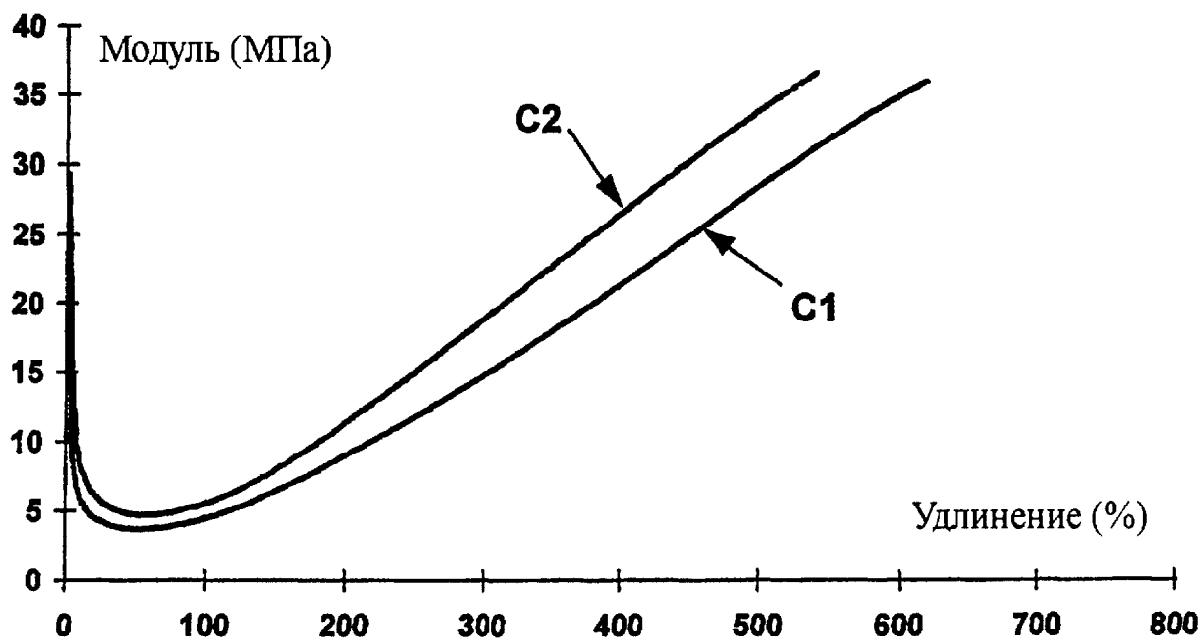


(γ) (β) (α)

в которой R, R¹ и R², одинаковые или разные, каждый обозначает одновалентный углеводородный радикал или, в случае R¹ и R², наряду с этим обозначающие атом водорода. Пневматическая шина в сыром и вулканизированном состоянии, полуфабрикат, в частности полоса качения для пневматической шины из указанной резиновой композиции. Способ получения

резиновой композиции, способ связывания белой сажи с диеновым эластомером в резиновой композиции для изготовления пневматических шин, заключающийся в том, что все компоненты - А, В и С смешивают термомеханически в одну или несколько стадий до достижения максимальной температуры в пределах от 110 до 190°C. Технический результат изобретения состоит в том,

что резиновые композиции обладают улучшенными гистерезисными свойствами, высокими механическими и технологическими свойствами. Пневматические шины и их полупродукты на основе указанной резиновой композиции обладают низким сопротивлением качению и одновременно повышенной износостойкостью. 7 н. и 23 з.п. ф-лы, 3 ил., 6 табл.



Фиг. 1

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) RU (11)

2 266 929 (13) C2

(51) Int. Cl.⁷

C 08 L 7/00, 21/00, 23/22,

C 08 K 3/06, 3/34, 5/5425, B 29

D 30/06

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2002120188/04, 27.12.2000

(24) Effective date for property rights: 27.12.2000

(30) Priority: 30.12.1999 FR 99/16844

(43) Application published: 10.01.2004

(45) Date of publication: 27.12.2005 Bull. 36

(85) Commencement of national phase: 30.07.2002

(86) PCT application:
EP 00/13292 (27.12.2000)

(87) PCT publication:
WO 01/49782 (12.07.2001)

Mail address:

129010, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):

PAGANO Sal'vatore (FR),

TON'E Kristel' (FR),

MIN'JaNI Zherar (FR)

(73) Proprietor(s):

SOS'ETE DE TEKNOLOZHI MISHLEN (FR),

MISHLEN RESHERSh Eh TEKNIK S.A. (CH)

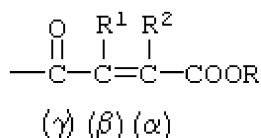
(54) RUBBER COMPOSITION, CONTAINING BINDER (CARBON WHITE/ELASTOMER) WITH COMPLEX FUNCTION FOR PNEUMATIC TIRES AND INTERMEDIATES THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCTION THE SAME

(57) Abstract:

FIELD: polymers, in particular diene rubber compositions reinforced with carbon white for production of pneumatic tire and intermediate therefor.

SUBSTANCE: sulfur-vulcanizing rubber composition for pneumatic tire production includes at least one diene elastomer (A component), carbon white as reinforcing filler (B component), binder of carbon white/elastomer having at least two functional groups, named as "X" and "Y" (C component), which may be grafted on the one side to carbon white via Y group, and on the other side to elastomer via X group, wherein X group represents α,β -unsaturated fatty acid ester having carbonyl group of general formula X

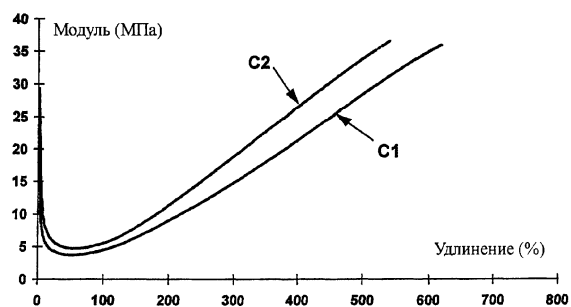
(X) 1 in γ -position. In



formula R, R¹ and R² are monovalent hydrocarbon radical or R¹ and R² may be additionally hydrogen atoms. Also disclosed are pneumatic tire in raw and cured form, semimanufactured tire, in particular tread running surface from said rubber composition. Method for production of rubber composition, method for binding of carbon white with diene elastomer includes thermomechanical blending of A, B, and C components in one or more steps up to maximum temperature of 110-190°C.

EFFECT: rubber composition with improved hysteretic properties, high mechanical and technological characteristics; pneumatic tires and intermediates made of the same with low rolling resistance and increased endurance.

30 cl, 3 dwg, 6 tbl, 4 ex



Фиг. 1

Настоящее изобретение относится к композициям диеновых каучуков, усиленных белой сажей и предназначенных, в частности, для производства пневматических шин или полупродуктов для пневматических шин, в частности полос качения для этих шин.

С тех пор как экономия горючего и необходимость защиты окружающей среды стали приоритетными факторами, появилась потребность производить эластомеры, которые бы обладали хорошими механическими свойствами и как можно более низким гистерезисом для того, чтобы иметь возможность выпускать эластомеры в виде резиновых смесей, пригодных для производства различных полупродуктов, входящих в состав пневматических шин, таких, например, как подслои, прокатная резина, резина для боковин и для протекторов, и иметь пневматические шины, такие, например, как шины с улучшенными свойствами, обладающие, в частности, стойкостью к износу протектора.

Для достижения этой цели были предложены многочисленные решения, прежде всего преимущественно сконцентрированные на использовании эластомеров, модифицированных с помощью таких агентов как связующие агенты, агенты звездчатости, и функционализирующие агенты, при использовании в качестве усиливающего агента углеродной сажи с целью достижения хорошего взаимодействия между модифицированным эластомером и сажей. Действительно, в общем случае известно, что для получения придаваемых наполнителем оптимальных усиливающих свойств, конечная форма, в которой наполнитель присутствует в эластомерной матрице, должна быть одновременно как можно более тонко измельченной и как можно гомогенной. Однако такие условия могут быть реализованы только в том случае, когда наполнитель обладает хорошей способностью, с одной стороны, встраиваться в матрицу в процессе смешивания с эластомером и при этом дезагломерироваться и, с другой стороны, равномерно диспергироваться в эластомере.

Общеизвестно, что такой способностью обладает углеродная сажа и обычно не обладают белые сажи. По причине взаимного сродства частицы белой сажи имеют неприятную тенденцию слипаться друг с другом в эластомерной матрице. Неблагоприятным следствием этих взаимодействий является ограничение диспергирования наполнителя и, соответственно, усиливающих свойств до уровня значительно более низкого по сравнению с тем уровнем, которого можно было бы достичь теоретически, если бы были реализованы все связи (белая сажа/эластомер), способные возникнуть при операции смешивания. С другой стороны, названные взаимодействия имеют тенденцией повышать консистенцию резиновых композиций в сыром состоянии и, следовательно, делать приготовление этих композиций ("технологичность") более трудоемким, чем в присутствии углеродной сажи.

Однако интерес к резиновым композициям, усиленным белой сажей, возрос после публикации европейской патентной заявки EP-A-0501227, которая раскрывает вулканизуемую с помощью серы композицию диенового каучука, усиленную специальным сильно диспергируемым осажденным диоксидом кремния, который позволяет изготавливать пневматическую шину или полосу качения, обладающие значительно улучшенным сопротивлением качению при сохранении других свойств, в частности сцепления, долговечности и износостойкости.

В европейской патентной заявке EP-A-0810258, в свою очередь, раскрывается композиция диенового каучука, усиленная другой специальной белой сажей, в частности особой окисью алюминия (Al_2O_3) с повышенной диспергируемостью, которая также позволяет получать пневматические шины или полосы качения, обладающие великолепным балансом взаимоисключающих свойств.

Использование этих особых, сильно диспергируемых диоксидов кремния или окиси алюминия в качестве преобладающего или не преобладающего усиливающего наполнителя действительно уменьшило трудоемкость приготовления содержащих их резиновых смесей, но оно, тем не менее, осталось более трудоемким по сравнению с приготовлением резиновых композиций, традиционно наполненных углеродной сажей.

В частности, необходимо использование связующего агента, называемого также агентом

связи, функцией которого является обеспечение связи между поверхностью частиц белой сажи и эластомером и одновременное облегчение диспергирования белой сажи в эластомерной матрице.

Под "связующим агентом" (белая сажа/эластомер) подразумевается, как обычно, агент, способный обеспечить достаточно прочную связь, имеющую химическую и/или физическую природу, между белой сажой и диеновым эластомером. Такой агент связывания, по крайней мере бифункциональный, может, например, иметь упрощенную формулу Y-W-X, в которой:

- Y обозначает функциональную группу (функцию "Y"), которая способна физически и/или химически связываться с белой сажой, причем такая связь может возникать, например, между атомом кремния в связывающем агенте и гидроксильными группами (ОН) поверхности белой сажи (например, поверхностными силанолами в случае диоксида кремния);

- X обозначает функциональную группу (функцию "X"), способную физически и/или химически связываться с диеновым эластомером, например, через атом серы;

- W обозначает углеводородную группу, обеспечивающую связывание групп Y и X.

Связующие агенты не следует, в частности, путать с простыми покровными агентами для белой сажи, которые могут, как это известно, содержать функцию Y, обладающую активностью в отношении белой сажи, но не содержать функцию X, обладающую активностью в отношении диенового эластомера.

Связующие агенты, в частности, для системы (диоксид кремния/диеновый эластомер) были описаны во множестве документов, причем наиболее известными из них являются бифункциональные алкоксисиланы.

Так, в патентной заявке FR-A-2094859 было предложено использовать для изготовления полос качения пневматических шин меркаптосилановый связующий агент. Этот агент быстро привлек к себе внимание и сегодня хорошо известно, что меркаптосиланы и, в частности, γ -меркаптопропилтриметоксисилан или γ -меркаптопропилтриэтоксисилан, способны проявлять великолепную способность связывать диоксид кремния с эластомером, но что промышленное применение этих модификаторов невозможно из-за высокой реакционной способности групп -SH, очень быстро приводящей в процессе приготовления резиновой смеси в закрытом резиносмесителе к преждевременной вулканизации, называемой также "подвулканизацией" ("scorching"), к слишком высокой пластичности по Муни и, в конечном итоге, к резиновым смесям, с которыми почти невозможно работать и использовать в промышленном масштабе. В качестве иллюстрации такой невозможности промышленного использования названных модификаторов и содержащих их резиновых смесей могут быть названы документы FR-A-2206330, US-A-4002594.

Для преодоления названного недостатка было предложено заменить меркаптосилановые связующие агенты на полисульфированные алкоксисиланы, в частности на бис-С₁-С₄-алкоксисилилпропил-полисульфиды, описанные во множестве патентов и патентных заявок (см., например, FR-A-2206330, USA-3842111, US-A-3873489, US-A-3978103, US-A-3997581). Эти полисульфиды алкоксисиланов сегодня обычно рассматривают как продукты, обладающие в случае вулканизаторов с диоксидом кремния в качестве наполнителя улучшенным балансом между устойчивостью к подвулканизации, технологичностью и усилительной способностью. Из числа этих сульфидов следует назвать бис-3-триэтоксисилилпропил-тетрасульфид (сокращенно TESPT), который является связующим агентом (белая сажа/диеновый эластомер), считающимся наиболее эффективным и, следовательно, наиболее широко в настоящее время используемым в резиновых композициях для пневматических шин, в частности шин, предназначенных включать в себя полосы качения для этих шин. Этот продукт поставляется в продажу, например, фирмой Degussa под названием Si69. Известным недостатком этого продукта является то, что он является слишком дорогостоящим и нередко должен использоваться в относительно больших количествах (см., например, патенты US-A-5652310, US-A-5684171,

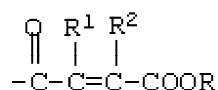
US-A-5684172).

В то же время, Заявитель неожиданным образом обнаружил в своих исследованиях, что специфические связующие агенты, имеющие особую активированную этиленовую двойную связь, могут проявлять в резиновых композициях для пневматических шин более высокую модифицирующую способность по сравнению с полисульфидами алкоксисиланов, в частности TESPT. Наряду с этим, эти специфические связующие агенты не создают названных выше проблем с подвулканизацией и с приготовлением композиции, обусловленных слишком высокой вязкостью сырых резиновых композиций, т.е. проблем, возникающих при использовании меркаптосиланов.

Алкоксисиланы с активированной двойной этиленовой связью были уже, естественно, описаны, в частности, в резиновых композициях для пневматических шин (см., например, заявку JP 1989/29385), но эти связующие агенты проявляли до сих пор неудовлетворительные связующие свойства, в любом случае существенно более низкие по сравнению с теми, которые проявляют полисульфиды алкоксисиланов типа TESPT.

Таким образом, первый предмет изобретения относится к вулканизируемой с помощью серы резиновой композиции, пригодной для изготовления пневматических шин, на основе по меньшей мере одного диенового эластомера (компонент А); белой сажи в качестве усиливающего наполнителя (компонент В); связующего агента (белая сажа/эластомер), имеющего по меньшей мере две функции, обозначаемые "Y" и "X" (компонент С), который может быть привит, с одной стороны, на белой саже с помощью функции Y и, с другой стороны, на эластомере с помощью функции X, причем эта смесь отличается тем, что функция X связующего агента является функцией эфира α, β -ненасыщенной кислоты, имеющего в положении γ карбонильную группу, общей формулы (X):

(X)



(γ) (β) (α)

в которой R, R¹ и R², одинаковые или разные, обозначают каждый одновалентный углеводородный радикал или, в случае R¹ и R², наряду с этим обозначающие атом водорода.

Предметом изобретения является также резиновая композиция по изобретению для изготовления пневматических шин или для изготовления полупродуктов, предназначенных для этих пневматических шин, причем названные полупродукты выбирают, в частности, из группы, в которую входят полосы качения, подслои, предназначенные, например, для укладки под эти полосы качения, верхние слои, боковины, каркасные слои, закраины, протекторы, воздушные камеры и внутренняя уплотнительная резина для бескамерных шин.

Предметом изобретения являются также сами названные выше пневматические шины и полупродукты в том случае, когда они содержат резиновую композицию по изобретению.

Изобретение касается, в частности, полос качения пневматических шин, которые могут быть использованы при изготовлении новых пневматических шин или для наложения нового протектора на изношенные шины. Благодаря резиновым композициям по изобретению эти полосы качения по изобретению обладают низким сопротивлением качению и одновременно повышенной износостойкостью.

Изобретение относится также к способу приготовления резиновой композиции, пригодной для использования при изготовлении пневматических шин, отличающейся тем, что в

- (i) - по меньшей мере один диеновый эластомер (компонент А) вводят
- (ii) - по меньшей мере одну белую сажу в качестве усиливающего наполнителя (компонент В) и
- (iii) - связующий агент (белая сажа/диеновый эластомер), имеющий функцию X

приведенной выше формулы X,

и тем, что все компоненты смешивают термомеханически в одну или несколько стадий до достижения максимальной температуры в пределах от 110 до 190°C.

С другой стороны, предметом изобретения является использование связующего агента (белая сажа/эластомер) в резиновой композиции на основе диенового эластомера, усиленного белой сажей, соединением, имеющим по меньшей мере две функции, обозначаемые "Y" и "X", которое может быть привито, с одной стороны, на белой саже с помощью функции Y и, с другой стороны, на эластомере с помощью функции X, причем названное использование отличается тем, что названная функция X является функцией эфира α,β -ненасыщенной кислоты, имеющего в положении γ карбонильную группу приведенной выше общей формулы (X).

Наконец, предметом изобретения является способ связывания белой сажи с диеновым эластомером в резиновой композиции, пригодной для изготовления пневматических шин, отличающийся тем, что в

(i) - по меньшей мере один диеновый эластомер (компонент A) вводят

(ii) - по меньшей мере одну белую сажу в качестве усиливающего наполнителя (компонент B) и

(iii) - связующий агент (белая сажа/диеновый эластомер), имеющий по меньшей мере две функции, обозначаемые "Y" и "X" (компонент C), которое может быть привито, с одной стороны, на белой саже с помощью функции Y и, с другой стороны, на эластомере с помощью функции X, причем названная функция X состоит из функции эфира α,β -ненасыщенной кислоты, имеющего в положении γ карбонильную группу и описываемого приведенной выше общей формулой X,

и тем, что все компоненты смешивают термомеханически в одну или несколько стадий до достижения максимальной температуры в пределах от 110 до 190°C.

Изобретение, так же, как и его преимущества, будут легко поняты в свете приведенных ниже описания и примеров реализации, а также относящихся к примерам чертежей, которые представляют кривые зависимости модуля от удлинения для разных композиций диенового каучука, соответствующих или не соответствующих изобретению.

I. ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ТЕСТЫ

Резиновые композиции характеризуют до и после вулканизации, как указано ниже.

I-1. Пластичность по Муни

Используют осциллирующий консистометр, описанный в стандарте AFNOR-NFT-43005 (ноябрь 1980 г.). Измерение пластичности по Муни производится в соответствии со следующим принципом: сырую композицию (т.е. до вулканизации) заливают в цилиндрическую камеру, нагреваемую при 100°C. После предварительного нагрева в течение 1 мин приводят во вращение ротор внутри образца со скоростью 2 об/мин и измеряют полезный крутящий момент для поддержания этого движения после 4 мин вращения. Пластичность по Муни (ML 1+4) выражают в единицах Муни (UM, где 1 UM=0,83 ньютон-метр).

I-2. Время подвулканизации

Измерения проводят при 130°C в соответствии со стандартом AFNOR-NFT-43004 (ноябрь 1980 г.). Зависимость консистометрического индекса от времени позволяет определить время подвулканизации резиновых композиций, оцениваемое в соответствии с названным выше стандартом по параметру T5, выраженному в минутах и определяемому как время, необходимое для получения увеличения консистометрического индекса (выраженного в UM) на 5 единиц выше минимального значения, измеренного для этого индекса.

I-3. Испытания на растяжение

Эти испытания позволяют определить упругие напряжения и свойства при разрыве. Если не оговорено особо, эти испытания проводят в соответствии со стандартом AFNOR-NFT-43002 от сентября 1988 года. При втором удлинении (т.е. после аккомодационного цикла) измеряют номинальные секущие модули (в МПа) при 10%-ном удлинении (M10),

100%-ном удлинении (M100) и 300%-ном удлинении (M300). Измеряют также напряжения при разрыве (в МПа) и удлинения при разрыве (в %). Все эти производимые с помощью растяжения измерения производятся в нормальных условиях температуры и гигрометрии в соответствии со стандартом AFNOR-NFT-43001 (декабрь 1979).

5 Обработка сделанных при растяжении замеров позволяет также построить кривую зависимости модуля от удлинения (см. приложенные фиг.1-3), где модулем является истинный секущий модуль, измеренный при первом удлинении, рассчитанный по реальному сечению образца, а не по начальному сечению, как это делалось при измерении номинальных модулей.

10 II. УСЛОВИЯ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Резиновые композиции по изобретению имеют в основе по меньшей мере каждое из следующих составляющих: (i) по меньшей мере один диеновый эластомер (определенный ниже компонент А), (ii) по меньшей мере одну белую сажу в качестве усиливающего наполнителя (компонент В) и (iii) по меньшей мере одно специфическое соединение
15 (определенный ниже компонент С) в качестве связующего агента (белая сажа/диеновый эластомер).

Естественно, под выражением композиция "на основе" следует понимать композицию, содержащую смесь и/или продукт реакции *in situ* различных использованных составляющих, из которых некоторые могут, или предназначены по крайней мере частично, реагировать между собой в процессе различных фаз приготовления композиции, в частности в процессе вулканизации.

II-1. Диеновый эластомер (компонент А)

Под эластомером или "диеновым" каучуком подразумевается, как обычно, эластомер, образованный по крайней мере частично (т.е. либо гомополимер, либо сополимер) из
25 диеновых мономеров, т.е. из мономеров, имеющих две сопряженные или несопряженные углерод-углеродные двойные связи.

Под "существенно ненасыщенным" диеновым эластомером подразумевается, как обычно, диеновый эластомер, образованный по крайней мере частично из сопряженных диеновых мономеров с содержанием звеньев диенового происхождения (сопряженных
30 диенов), превышающим 15% (мол.).

Хотя настоящее изобретение приложимо к любому типу диенового эластомера, специалист по пневматическим шинам поймет, что прежде всего оно относится к использованию по существу ненасыщенных диеновых эластомеров, в частности:

(а) - любому гомополимеру, полученному полимеризацией сопряженного диенового
35 мономера, имеющего от 4 до 12 атомов углерода;

(b) - любому гомополимеру, полученному сополимеризацией одного или нескольких сопряженных диенов между собой или с одним или несколькими винилароматическими соединениями, имеющими от 8 до 20 атомов углерода.

В категории "по существу ненасыщенных" диеновых эластомеров под "сильно
40 ненасыщенным" диеновым эластомером, в частности, подразумевается диеновый эластомер с содержанием звеньев диенового происхождения (сопряженных диенов), превышающим 50%.

С учетом данных выше определений диеновый эластомер резиновой композиции по изобретению (компонент А) преимущественно выбирают из группы, состоящей из
45 полибутадиенов (BR), натурального каучука (NR), синтетических полиизопренов (IR), различных сополимеров бутадиена, различных сополимеров изопрена и смесей этих эластомеров.

В названной выше группе сополимеры бутадиена или изопрена по преимуществу выбирают из бутадиен-стирольных сополимеров, бутадиен-изопреновых сополимеров,
50 изопрен-стирольных сополимеров, бутадиен-стирол-изопреновых сополимеров и смесей этих сополимеров.

Из полибутадиенов подходящими являются, в частности, те, у которых содержание звеньев -1,2 находится в пределах от 4 до 80%, или те, у которых содержание цис-1,4

выше 80%. Из синтетических полиизопренов особенно подходят цис-1,4-полиизопрены.

Под сополимерами бутадиена или изопрена подразумеваются, в частности, сополимеры, полученные сополимеризацией по крайней мере одного из этих двух мономеров с одним или несколькими винилароматическими соединениями, имеющими от 8 до 20 атомов углерода. В качестве винилароматических соединений подходящими являются, например, стирол, орто-, мета- и параметилстирол, коммерческая смесь "винил-толуол", паратретбутилстирол, метоксистирола, хлорстиролы, винил-мезитилен, дивинилбензол, винилнафталин. Соплимеры могут содержать от 99 до 20 мас.% диеновых звеньев и от 1 до 80 мас.% винилароматических звеньев.

Из сополимеров бутадиена можно, в частности, назвать бутадиен-стирольные сополимеры (обозначаемые SBR), бутадиен-изопреновые сополимеры (BIR), бутадиен-стирол-изопреновые сополимеры (SBIR). Из сополимеров изопрена можно, в частности, назвать сополимеры изобутен-изопреновый (бутиловый каучук - IIR), изопрен-стирольный (SIR), а также названные выше сополимеры изопрен-бутадиеновый (BIR) или изопрен-бутадиен-стирольный (SBIR).

Из бутадиен-стирольных сополимеров подходящими, в частности, являются те, у которых содержание стирола находится в пределах от 5 до 50 мас.% и, более конкретно, от 20 до 40%, содержание связей -1,2 бутадиеновой части составляет от 4 до 65%, а содержание связей транс-1,4 от 20 до 80%. Из бутадиен-изопреновых сополимеров подходящими, в частности, являются те, у которых содержание изопрена находится в пределах от 5 до 90 мас.%, а температура стеклования (T_g) от -40 до -80°C. Что касается изопрен-стирольных сополимеров, подходящими, в частности, являются те из них, у которых содержание стирола находится в пределах от 5 до 50 мас.%, а T_g от -20 до -50°C. В случае бутадиен-стирол-изопреновых сополимеров подходящими, в частности, являются те, у которых содержание стирола находится в пределах от 5 до 50 мас.% и, более конкретно, от 10 до 40%, содержание изопрена составляет от 15 до 60 мас.% и, более конкретно, от 20 до 50%, содержание бутадиена составляет от 5 до 50 мас.% и, более конкретно, от 20 до 40%, содержание звеньев -1,2 бутадиеновой части составляет от 4 до 85%, содержание звеньев транс-1,4 бутадиеновой части составляет от 6 до 80%, содержание звеньев -1,2 плюс -3,4 изопреновой части составляет от 5 до 70%, содержание звеньев -1,4 изопреновой части составляет от 10 до 50% и, в более общем случае, любой бутадиен-стирол-изопреновый сополимер имеет T_g в пределах от -20 до -70°C.

Наконец, в качестве компонента А особенно подходящим является диеновый эластомер, выбранный из группы сильно ненасыщенных диеновых эластомеров, в которую входят полибутадиены, натуральный каучук, синтетические полиизопрены, бутадиен-стирольные сополимеры, бутадиен-изопреновые сополимеры, изопрен-стирольные сополимеры, бутадиен-стирол-изопреновые сополимеры и смеси этих эластомеров.

Выбранный диеновый эластомер может иметь любую микроструктуру, которая зависит от использованных условий полимеризации, в частности от присутствия или отсутствия модифицирующего и/или разупорядочивающего агента и от количеств использованных модифицирующего и/или разупорядочивающего агентов. Этот эластомер может быть блочным, статистическим, упорядоченным, микроупорядоченным и быть полученным в дисперсии или в растворе. Он может быть превращен в спаренный и/или звездчатый или же в содержащий функции эластомер с помощью агентов связывания и/или звездчатости или с помощью функционализирующего агента.

Резиновая смесь по изобретению предназначена в особенности для полосы качения пневматической шины вне зависимости от того, является ли последняя новой или изношенной (наложение нового протектора).

В случае шины для туристского транспортного средства компонентом А является, например, SBR или купаж (смесь) SBR/BR, SBR/NR (или SBR/IR), а также BR/NR (или BR/IR). В случае эластомера SBR используют, в частности, SBR с содержанием стирола в пределах от 20 до 30 мас.% содержанием виниловых связей бутадиеновой части от 15 до

65%, содержанием связей транс-1,4 в пределах от 15 до 75% и T_c в пределах от -20 до -55°C, причем этот сополимер SBR, который преимущественно получают в растворе, может быть использован в смеси с полибутадиеном (BR), имеющим преимущественно более 90% связей цис-1,4.

5 В случае шины для специализированного транспортного средства, в частности тяжелогрузного транспорта, например метро, автобусов, дорожных транспортных устройств (грузовиков, тракторов, тягачей) и внедорожных транспортных средств, компонент А выбирают, например, из группы, в которую входят натуральный каучук, синтетические полиизопрены, сополимеры изопрена (изопрен-бутадиен, изопрен-стирол, бутадиен-
10 стирол-изопрен) и смеси этих эластомеров. В этом случае компонент А может также состоять, целиком или частично, из другого сильно ненасыщенного эластомера, такого, например, как эластомер SBR.

Улучшение связывания при использовании изобретения особенно значительно в случае резиновых композиций на основе натурального каучука или синтетического полиизопрена.
15 Под этим подразумеваются резиновые композиции, в которых диеновый эластомер (компонент А) в основном (т.е. более чем на 50 мас.%) состоит из натурального каучука, синтетического полиизопрена или смеси этих эластомеров.

Предпочтительно, чтобы компонент А состоял исключительно из натурального каучука, синтетического полиизопрена или смеси этих эластомеров.

20 Разумеется, композиции изобретения могли бы наряду с определенным выше компонентом А содержать также другие, отличные от компонента А диеновые эластомеры, недиеновые эластомеры, и в некоторых случаях полимеры, не являющиеся эластомерами, например термопластичные полимеры.

II-2. Активные наполнители (компонент В)

25 Используемая в качестве усиливающего наполнителя белая сажа может составлять все количество суммарного усиливающего наполнителя или только часть его, будучи в последнем случае в сочетании с углеродной сажой.

В резиновых композициях по изобретению усиливающая белая сажа преимущественно составляет большую часть, т.е. более 50% и, предпочтительнее, более 80% от суммарной
30 массы активного наполнителя.

В настоящей заявке под "усиливающей белой сажой" подразумевается белая сажа (т.е. неорганическая, или минеральная) вне зависимости от ее цвета (в отличие от углеродной сажи), иногда называемая "светлой" сажой, способная сама по себе, без каких-либо других средств, кроме системы опосредованного связывания, усиливать резиновую
35 композицию, предназначенную для изготовления пневматических шин или, иными словами, способная заменить в отношении усиливающего действия традиционный наполнитель - углеродную сажу категории "для пневматических шин".

Усиливающая белая сажа является преимущественно минеральным наполнителем типа диоксида кремния (SiO_2), или окиси алюминия (Al_2O_3), или смеси обоих наполнителей.

40 Используемым диоксидом кремния может быть любой известный специалистам усиливающий кремнезем, в частности любой осажденный или пирогенный кремнезем, имеющий поверхность BET, а также удельную поверхность СТАВ менее 450 м²/г, преимущественно от 30 до 400 м²/г. Предпочтительны высокодиспергируемые (HD) осажденные кремнеземы, особенно в том случае, когда изобретение применяется для
45 изготовления пневматических шин, обладающих низким сопротивлением качению, где под "высокодиспергируемым" кремнеземом подразумевается, как обычно, любой кремнезем, обладающий значительной способностью дезагломерироваться и диспергироваться в эластомерной матрице, что можно наблюдать известным образом с помощью электронной или оптической микроскопии на тонком срезе. В качестве не ограничивающих изобретения
50 примеров таких предпочтительных высокодиспергируемых кремнеземов можно назвать диоксид кремния Perkasil KS 430 фирмы Akzo, диоксид кремния BV3380 фирмы Degussa, диоксиды кремния Zeosil 1165 MP и 1115 MP фирмы Rhodia, диоксид кремния Hi-Sil 2000 фирмы PPG, диоксиды кремния Zeopol 8741 или 8745 фирмы Huber, обработанные

осажденные кремнеземы, такие, например, как диоксиды кремния, "легированные" алюминием, описанные в заявке EP-A-0735088.

Предпочтительно используемой усиливающей окисью алюминия является высокодиспергируемый глинозем, обладающий поверхностью BET в пределах от 30 до 400 м²/г, предпочтительнее от 60 до 250 м²/г, средний размер частиц не более 500 нм, предпочтительно не более 200 нм, как это описано в упомянутой выше заявке EP-A-0810258. В качестве не ограничивающих изобретения примеров таких активных глинозёмов можно, в частности, назвать окись алюминия A125, CR125 и D65CR фирмы Baikovski.

Физическое состояние, в котором присутствует усиливающая белая сажа, не имеет значения: она может иметь форму порошка, микрогранул, гранул или шариков. Разумеется, под белой усиливающей сажой подразумеваются также и смеси разных усиливающих белых саж, в частности описанных выше высокодиспергируемых диоксидов кремния и/или окиси алюминия.

Когда резиновые композиции изобретения используют в качестве полос качения пневматических шин, используемая усиливающая белая сажа, в частности когда ею является диоксид кремния, имеет поверхность BET преимущественно в пределах от 60 до 250 м²/г, предпочтительнее от 80 до 200 м²/г.

Усиливающая белая сажа может быть также использована в виде купажа (смеси) с углеродной сажой. В качестве углеродной сажи подходят все углеродные сажи, в частности сажи типа HAF, ISAF, SAF, обычно используемые для покрышек и, в частности, для полос качения покрышек. В качестве не ограничивающих изобретения примеров таких саж можно назвать сажи N115, N134, N234, N339, N247 и N375. Количество черной сажи, содержащейся в суммарном активном наполнителе, может варьировать в широких пределах, оставаясь при этом преимущественно меньше количества содержащейся в резиновой смеси усиливающей белой сажи.

Суммарное содержание активного наполнителя (в случае присутствия усиливающей белой сажи вместе с углеродной сажой) преимущественно находится в пределах от 10 до 200 мас. ч/сто от эластомера, предпочтительнее от 20 до 150 мас. ч/сто от эластомера, причем оптимальное содержание зависит от поставленной задачи. Действительно, ожидаемый уровень усиления, например, на велосипедной пневматической шине, как известно, значительно ниже уровня усиления, требуемого для пневматической шины, способной катиться с высокой скоростью в принудительном режиме, например шины мотоцикла, шины для туристского транспортного средства или для специализированного транспортного средства, такого как тяжелогрузный транспорт.

Для полос качения пневматических шин, способных катиться с высокой скоростью, количество усиливающей белой сажи, в частности, если речь идет о диоксиде кремния, преимущественно находится в пределах от 30 до 120 мас. ч/сто от эластомера, предпочтительнее от 40 до 100 мас. ч/сто от эластомера.

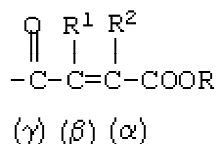
В настоящем изложении поверхность BET определяется известным способом по методу Brunauer-Emmet-Teller, описанному в Journal of the American Chemical Society, февраль 1938, том 60, стр.309 и соответствующему стандарту AFNOR-NFT-45007 (ноябрь 1987).

II-3. Связующий агент (компонент C)

Связующий агент (белая сажа/диеновый эластомер), как это известно и объяснено выше, имеет по меньшей мере две функции, обозначенные здесь как Y и X, позволяющие связующему агенту быть привитым, с одной стороны, на белой саже с помощью функции Y и, с другой стороны, на диеновом эластомере с помощью функции X.

Существенным признаком связующего агента, используемого в резиновых композициях изобретения, является то, что функция X состоит из функции эфира α , β -ненасыщенной кислоты, имеющего в положении γ карбонильную группу, общей формулы X:

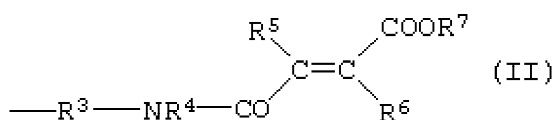
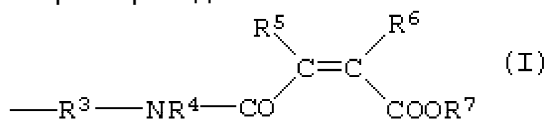
(X)



в которой R, R¹ и R², одинаковые или разные, обозначают каждый одновалентный углеводородный радикал, выбранный преимущественно из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, или, в случае R¹ и R², наряду с этим

Функцией Y в этом связующем агенте предпочтительно является алкоксисилильная функция. Под алкоксисилильной функцией следует понимать, как это принято, одну или несколько групп OR', связанных с атомом кремния, где R' обозначает линейную или разветвленную одновалентную углеводородную группу. R' преимущественно содержит от 1 до 18 атомов углерода и, более предпочтительно, выбирается из C₁-C₁₈-алкилов, алкоксиалкилов с 2-18 атомами углерода, C₅-C₁₈-циклоалкилов или C₆-C₁₈-ариллов, преимущественно из C₁-C₆-алкилов, алкоксиалкилов с 2-6 атомами углерода, C₅-C₈-циклоалкилов или фенильного радикала.

Особенно подходящими примерами функций X в формуле X являются функции эфира малеаминовой кислоты формулы I или эфира фумараминовой кислоты формулы II, которые приведены ниже:



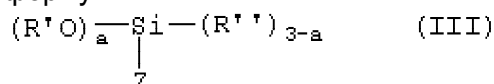
в которых:

- R³ обозначает двухвалентный углеводородный радикал - линейный или разветвленный алкилен, имеющий преимущественно от 1 до 10 атомов углерода;

- символы R⁴, R⁵ и R⁶, одинаковые или отличные один от другого, обозначают каждый атом водорода или одновалентную углеводородную группу, выбираемую преимущественно из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, и фенильного радикала;

R⁷ обозначает одновалентную углеводородную группу, выбираемую преимущественно из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, и фенильного радикала.

Таким образом, в качестве связующего агента предпочтительного для осуществления изобретения может быть использован (без ограничения приведенным ниже определением объема изобретения) алкоксисилановый связующий агент приведенной ниже общей формулы III:



в которой:

- символы R', одинаковые или отличные один от другого, обозначают каждый одновалентную углеводородную группу, выбираемую из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, линейных или разветвленных алкоксиалкилов, имеющих от 2 до 6 атомов углерода, циклоалкилов, имеющих от 5 до 8 атомов углерода, и фенильного радикала;

- радикалы R'', одинаковые или отличные один от другого, обозначают каждый одновалентную углеводородную группу, выбираемую из линейных или разветвленных

алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, циклоалкилов, имеющих от 5 до 8 атомов углерода, и фенильного радикала;

- Z обозначает -L-X, где L, связанный с атомом кремния, является линейной или разветвленной двухвалентной группой-связкой, имеющей преимущественно от 1 до 16 атомов углерода и возможно включающей один или несколько гетероатомов, выбираемых преимущественно из S, O и N;

- а равно 1, 2 или 3.

Специалист легко уяснит, что в приведенной выше общей формуле III упомянутая выше алкоксисилильная функция (функция Y) обозначается группой $(R'O)_a$, связанной с атомом кремния, в то время как группа-связка L представляет собой цепочку атомов, необходимую для связи исходного силана с эфиром кислоты соответствующей формулы (например, для приведенных выше формул I и II $L=R^3-NR^4$).

В приведенных выше формулах I, II и III предпочтительными оказались следующие характеристики:

- радикалы R' формулы III выбраны из радикалов: метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, CH_3OCH_2- , $CH_3OCH_2CH_2-$, $CH_3OCH(CH_3)CH_2-$;

- радикалы R'' формулы III выбраны из радикалов: метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, н-пентил, циклогексил и фенил;

- радикал R^3 формул I или II обозначает алкиленовый остаток, отвечающий следующим формулам: $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)-$, $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$;

- радикалы R^4 , R^5 и R^6 формулы I или II выбраны из водорода и радикалов: метил, этил, н-пропил, изопропил или н-бутил;

- радикал R^7 формулы I или II выбирают из радикалов: метил, этил, н-пропил или изопропил.

Еще более предпочтительными оказались следующие характеристики:

- радикалы R' выбраны из радикалов: метил, этил, н-пропил, изопропил;

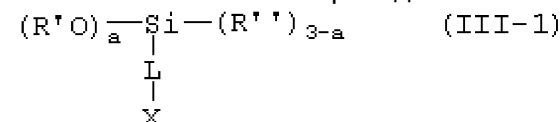
- радикалы R'' выбраны из метильных радикалов;

- R^3 является остатком $-(CH_2)_2-$ или $-(CH_2)_3-$;

- радикалы R^4 , R^5 и R^6 формул I или II выбраны из водорода и метильного радикала;

- радикал R^7 является метилом.

В качестве предпочтительного примера такого силана общей формулы III, можно назвать алкоксисилан приведенной ниже формулы III-1:



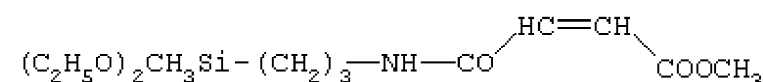
в которой:

- L обозначает $-R^3-NR^4-$ (как в приведенных выше формулах I и II);

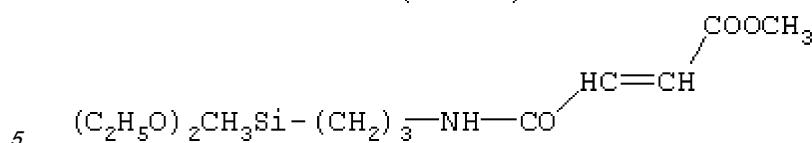
- X обозначает функцию приведенных выше эфира малеаминовой кислоты формулы I или эфира фумараминовой кислоты формулы II.

В качестве предпочтительных соединений, отвечающих приведенной выше формуле III-1 могут быть, в частности, названы метиловый эфир N[γ-пропил(метил-диэтокси)-силан] малеаминовой кислоты (формула III-2 ниже) или метиловый эфир N[γ-пропил(метил-диэтокси)силан]фумараминовой кислоты (формула III-3 ниже):

(III-2)



(III-3)



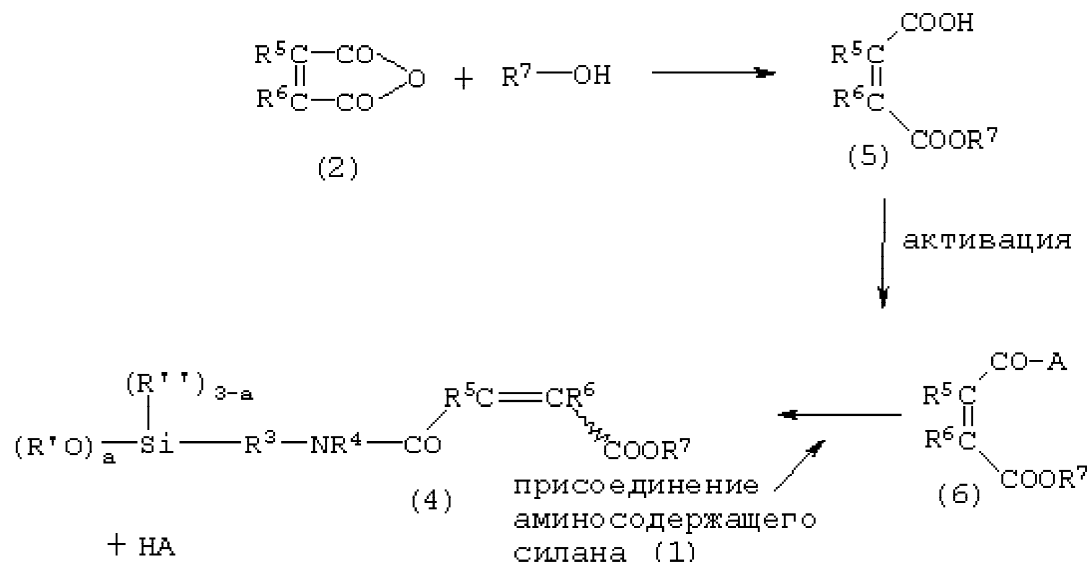
что соответствует связующему агенту, у которого:

- а равно 2;
- L обозначает $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}$;
- X обозначает $-\text{CO-CH=CH-COOCH}_3$;
- Z обозначает $-\text{L-X}=(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-CH=CH-COOCH}_3$.

Функционализированные силаны приведенной выше общей формулы III и, в частности, функционализированные силаны приведенных выше конкретных формул III-2 и III-3, имеющие функции эфира малеаминовой кислоты или эфира фумараминовой кислоты, проявили очень высокую реакционную способность по отношению к диеновым

эластомерам, используемым в резиновых смесях для пневматических шин. Эти силаны могут быть получены, в соответствии с предпочтительным методом синтеза, путем образования амидной группы присоединением аминоксодержащего силана (1) к активированному сложноэфирному производному (6), полученному из моноэфира малеиновой кислоты (5) через следующие стадии:

- (1) алкоголиз малеинового ангидрида (2) спиртом $\text{R}^7\text{-OH}$,
- (2) активация карбоксильной функции полученного моноэфира малеиновой кислоты (5) с использованием различных способов активации, описанных в практике пептидного синтеза, с образованием активированного сложноэфирного производного (6) и затем
- (3) присоединение аминоксодержащего силана (1) к этому активированному сложноэфирному производному (6) с образованием соединения, представляющего собой в основном целевой содержащий функции органосилан (4), с использованием следующей схемы синтеза (где символ А производного (6) обозначает активирующую функцию):



В отношении того, что касается практической стороны проведения стадий (1)-(3), за деталями следует обратиться к содержанию приведенных ниже документов, в которых описываются, возможно из других исходных веществ, последовательности операций, применимые для проведения разных стадий рассматриваемого синтетического процесса:

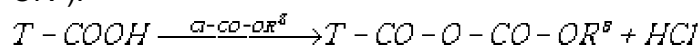
- для стадии (1): см., в частности, J. Med. Chem., 1983, 26, стр. 174-181;
- для стадий (2) и (3): см., в частности, John JONES, Amino Acid and Peptide Synthesis, p.25-41, Oxford University Press, 1944.

Чтобы обеспечить присоединение аминной группы к карбоксильной группе моноэфира

малеиновой кислоты (5), следует предварительно произвести активацию названной карбоксильной группы.

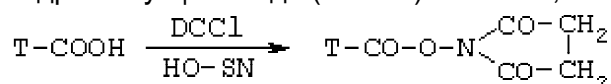
Эта активация может быть, в частности, осуществлена следующими способами:

- (i) активация реакцией с алкилхлорформиатом по схеме (активирующая группа расположена справа от группировки T-CO- и представляет собой в данном случае -O-CO-OR⁸):

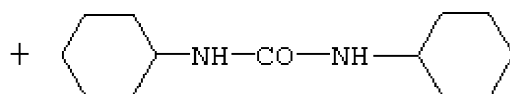


- где Т обозначает остаток -R⁵C=CR⁶-COOR⁷ и R⁸ обозначает нормальный алкильный радикал, имеющий, например, от 1 до 3 атомов углерода;

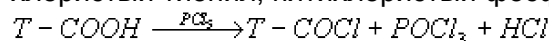
- (2i) активация реакцией с дициклогексилкарбодиимидом (DCCl) в присутствии N-гидроксисукцинимидом (HO-SN) по схеме;



15

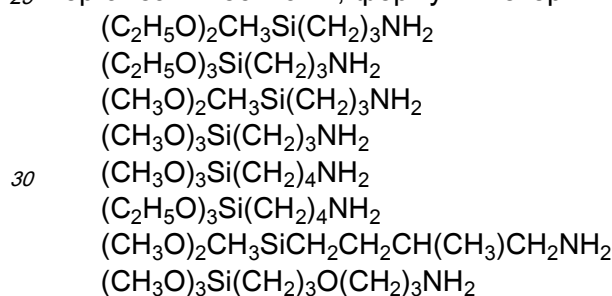


- (3i) активация реакцией с хлорсодержащим соединением, таким, например, как хлористый тионил, пятихлористый фосфор, по схеме (активирующая группа: -Cl):



Особенно предпочтительны способы активации (i) и (2i).

- В качестве конкретных примеров органоаминосиланов (1) могут быть названы органоаминосиланы, формулы которых приведены ниже:



- Описанные выше компоненты С, имеющие алкоксисилильную группу и сложноэфирную группу формулы Х, оказались в достаточной степени эффективными сами по себе и могут с успехом выступать в качестве единственного связующего агента, присутствующего в композициях изобретения.

- Содержание компонента С находится преимущественно в пределах от 0,5 до 20% по отношению к массе усиливающей белой сажи. При содержании компонента С ниже указанных минимальных значений эффект может оказаться недостаточным, в то время как при содержании выше указанных ранее максимальных значений дальнейшее улучшение связывания обычно не наблюдается, а стоимость композиции при этом возрастает. По этой причине содержание компонента С находится преимущественно в пределах от 3 до 15 и, еще более предпочтительно, от 5 до 12% от массы усиливающей белой сажи.

- При любых обстоятельствах специалист сможет подобрать содержание компонента С в зависимости от поставленной задачи, от природы используемого эластомера и от количества усиливающей белой сажи.

- Разумеется, для снижения стоимости резиновых смесей желательно использовать как можно меньше компонента С, т.е. как раз столько, сколько необходимо для достаточного связывания между диеновым эластомером и усиливающей белой сажой. Эффективность выбранной группы Х позволяет в большом числе случаев использовать компонент С при его преимущественном содержании ниже 10%, предпочтительно ниже 8% по отношению к массе усиливающей белой сажи.

Наконец, следует отметить, что описанный выше связующий агент (компонент С) мог бы быть предварительно привит (посредством функции Y) на усиливающей белой саже, причем "предварительно связанный" таким образом наполнитель может быть позднее связан с диеновым эластомером посредством свободной группы X.

5 II-4. Разные добавки

Разумеется, резиновые композиции по изобретению содержат также все или часть добавок, обычно используемых в диеновых резиновых композициях, предназначенных для изготовления пневматических шин, такие, например, как пластификаторы, защитные агенты, сшивающие системы на основе серы, либо доноры серы, ускорители вулканизации, 10 масла для растяжения и т.п. К усиливающей белой саже может быть также при необходимости добавлена обычная белая сажа, обладающая низкими усиливающими свойствами или не обладающая ими, например частицы глины, бентонита, талька, мела, каолина, оксида титана.

Резиновые композиции по изобретению могут также содержать в дополнение к 15 описанным выше связующим агентам (компонент С) покровные агенты для усиливающей белой сажи, содержащие, например, только группу Y, или, чаще всего, вспомогательные агенты для приготовления резиновой композиции, способные известным образом, благодаря улучшению диспергирования белой сажи в каучуковой матрице и снижению вязкости резиновых композиций, улучшать их способность быть приготовленными в сыром 20 состоянии, причем этими агентами могут быть, например, алкилалкоксисиланы (в частности, алкилтриэтоксисиланы), полиолы, простые полиэфиры (например, полиэтиленгликоли), первичные, вторичные или третичные амины (например, триалканоламины), гидроксिलированные или способные к гидролизу полиорганосилоксаны, например α,ω -дигидроксиполиорганосилоксаны (в 25 частности, α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны). Композиции по изобретению могут также содержать другие связующие агенты отличные от тех, которые соответствуют компоненту С, например полисульфиды алкоксисиланов.

II-6. Приготовление резиновых композиций

Композиции готовят в соответствующих смесителях, используя две хорошо 30 известные специалистам последовательные фазы: первая рабочая фаза или термомеханическое смешивание (иногда называемая "непродуктивной" фазой) при высокой температуре до максимальной температуры (обозначаемой $T_{\max}$) в пределах от 110 до 190°C, преимущественно от 130 до 180°C, за которой следует вторая, механическая фаза (иногда называемая "продуктивной") при более низкой температуре, 35 обычно ниже 110°C, например от 60 до 100°C, и завершающая фаза, в процессе которой вводится сшивающая или вулканизирующая система. Такие фазы были описаны, например, в упомянутой выше заявке EP-A-0501227.

Способ изготовления по изобретению отличается тем, что компонент В и компонент С 40 вводят путем смешивания в компонент А в процессе первой, называемой непродуктивной, фазы, т.е. что в смеситель вводят и термомеханически перемешивают в одну или две стадии по меньшей мере эти разные базовые составляющие до достижения максимальной температуры в пределах от 110 до 190°C, преимущественно от 130 до 180°C.

Первая (непродуктивная) фаза может быть, например, проведена в одну стадию термомеханически: все необходимые базовые составляющие, возможные покровные и 45 вспомогательные агенты и различные добавки за исключением системы вулканизации вводят в подходящий смеситель такого типа, как обычный закрытый резиносмеситель. При работе в закрытом резиносмесителе после усадки смеси и ее частичного охлаждения (температура охлаждения преимущественно ниже 100°C) может быть добавлена вторая термомеханическая стадия для того, чтобы смесь претерпела дополнительную 50 термообработку, в частности для того, чтобы еще больше улучшить диспергирование усиливающей белой сажи и ее связующего агента в эластомерной матрице. Общая продолжительность перемешивания в этой непродуктивной фазе составляет преимущественно от 2 до 10 мин.

После охлаждения полученной таким образом смеси вводят при низкой температуре систему вулканизации, обычно в открытом резиносмесителе типа барабанного смесителя. Смесь после этого перемешивают (продуктивная фаза) в течение нескольких минут, например, от 5 до 15 мин.

5 Полученную в конце концов смесь каландрируют, например в виде листа, пластины или же в форме фасонного резинового проката, пригодного для изготовления полуфабрикатов такого типа как полосы качения.

Вулканизацию проводят известным образом при температуре обычно в пределах от 130 до 200°C в течение достаточного времени, которое может меняться, например, от 5 до 90
10 мин в зависимости, в частности, от температуры вулканизации, от используемой системы вулканизации и от кинетики вулканизации данной резиновой смеси.

Само собой разумеется, изобретение относится к описанным выше резиновым смесям как в состоянии, называемом "сырым" (т.е. перед вулканизацией), так и в вулканизованном состоянии (т.е. после сшивки или вулканизации).

15 Разумеется, резиновые смеси по изобретению могут быть использованы как таковые или в виде купажа (смеси) с какой-либо другой резиновой смесью, пригодной для изготовления пневматических шин.

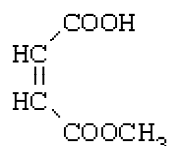
III. ПРИМЕРЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

III-1. Синтез связующего агента

20 Этот пример описывает получение связующих агентов формулы III, содержащих малеамино-эфирную или формамино-эфирную группу. Синтез проводят как описано ниже через промежуточное активированное производное сложного эфира.

1) Алкоголиз малеинового ангидрида:

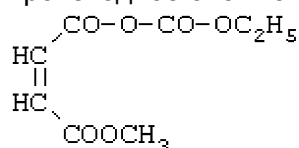
В 2-л четырехгорлый реактор загружают малеиновый ангидрид (698,1 г, или 7,12 моль),
25 который затем расплавляют, нагревая реактор на масляной бане при 70°C. После полного расплавления ангидрида добавляют через капельную воронку при перемешивании метанол (221,4 г, или 6,92 моль), после чего среду перемешивают в течение 20 час при 23°C, в течение 1 часа удаляют летучие вещества при пониженном давлении 10.10² Па и, наконец, фильтруют на бумажном фильтре. Получают таким образом 786,9 г
30 монометилового эфира малеиновой кислоты (выход 86%) формулы:



35 2) Получение активированного производного сложного эфира с последующим связыванием с аминоксодержащим силаном:

В 2-л четырехгорлый реактор, оборудованный механической мешалкой и холодильником загружают в атмосфере аргона монометиловый эфир малеиновой кислоты (219,17 г, или
40 1,685 моль) и растворяют в дихлорметане CH₂Cl₂ (950 г). Реакционную среду охлаждают до -60°C и добавляют в течение 4 мин N-метилморфолин (187,58 г, или 1,854 моль). Вслед за этим в течение 10 мин приливают при той же температуре (-60°C) этилхлорформиат Cl-CO-OC₂H₅.

Полученную таким образом реакционную среду, содержащую активированное
45 производное сложного эфира формулы:



50 оставляют на 10 мин при той же температуре.

После этого в течение 15 мин с помощью капельной воронки приливают аминоксодержащий силан (C₂H₅)₂CH₃Si(CH₃)₃NH₂ (322,43 г, или 1,685 моль).

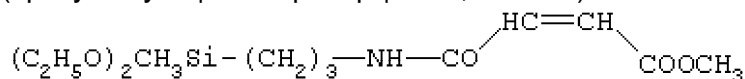
Реакционную смесь после этого перемешивают, давая температуре смеси возможность

постепенно вернуться к значению комнатной температуры (23°C), перемешивают смесь еще 2 часа при этой температуре, фильтруют на пористом фильтре и, наконец, отгоняют растворитель.

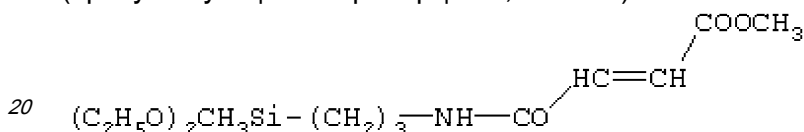
Полученное в виде остатка соединение очищают хроматографией на силикагеле с использованием в качестве элюента смеси гептан/этилацетат (50/50 по объему), которую в конце операции удаляют отгонкой.

Полученное таким образом очищенное соединение анализируют с помощью ^1H ЯМР и ^{29}Si ЯМР, которые указывают на то, что полученное соединение состоит из:

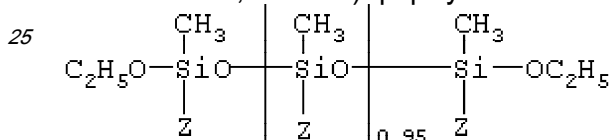
- приблизительно 82 мол.% кодированного звена $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ формулы $\text{CH}_3\text{ZSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, принадлежащего силану с функциональной группой малеаминового эфира формулы III-2 (присутствующего в пропорции 83,2 мас.%):



- приблизительно 9 мол.% кодированного звена $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ формулы $\text{CH}_3\text{ZSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, принадлежащего силану с функциональной группой фумараминового эфира формулы III-3 (присутствующего в пропорции 9,2 мас.%):



- и приблизительно 9 мол.% кодированных звеньев $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ и D формул $\text{CH}_3\text{Z}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiO}_{1/2}$ и $\text{CH}_3\text{ZSiO}_{2/2}$, принадлежащих олигомеру (присутствующему в количестве 7,6 мас.%) формулы:



где, во всех трех формулах, Z обозначает:

- $(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$
либо $\text{L}=(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$
и $\text{X}=-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$.

III-2. Приготовление резиновых композиций

Приведенные далее опыты производят следующим образом: в заполненный на 70% закрытый резиносмеситель при начальной температуре камеры приблизительно 60°C загружают диеновый эластомер или смесь диеновых эластомеров, усиливающий наполнитель, связующий агент и далее остальные ингредиенты за исключением системы вулканизации. После этого осуществляют термомеханическую операцию (непродуктивная фаза) в две стадии (общая продолжительность перемешивания приблизительно 7 мин) до достижения максимальной температуры осевшей смеси равной приблизительно 165°C. Полученную таким образом смесь охлаждают, после чего в открытом смесителе (мельнице тонкого помола) добавляют серу и сульфенамид при 30°C, перемешивая образовавшуюся массу (продуктивная фаза) в течение 3-4 мин.

Полученные в результате этого смеси затем каландрируют либо в форме пластин (толщина 2-3 мм) или тонких резиновых листов для измерения их физических и механических свойств, либо в форме фасонного резинового проката, пригодного для непосредственного использования, после разрезки и/или сборки до требуемых размеров, например, в качестве полуфабрикатов для пневматических шин, в частности в качестве полос качения.

В приведенных далее примерах усиливающая белая сажа (диоксид кремния и/или окись алюминия) составляет все количество усиливающего наполнителя, используемого при его содержании преимущественно от 30 до 80 мас. ч/сто от эластомера, однако часть этого усиливающего наполнителя, как правило, небольшая, может быть заменена углеродной

сажей.

III-3. Испытание свойств

А) Испытание 1

5 Целью этого испытания является показать улучшенную способность связывания (белая сажа/диеновый эластомер) в смеси по изобретению в сравнении с какой-либо из существующих смесей, в которых используется традиционный связующий агент TESPT.

Для этой цели готовят две резиновые смеси на основе натурального каучука, усиленные диоксидом кремния (высокодиспергируемым кремнеземом) и предназначенные для полос качения пневматических шин для тяжелого грузового транспорта.

10 Эти две смеси идентичны, за исключением следующего:

- композиция №1: традиционный связующий агент;
- композиция №2: синтезированный выше связующий агент, состоящий в основном (82 мол.%) из метилового эфира N [γ-пропил(метилдиэтокси)силан]малеаминовой кислоты (формула III-2).

15 Оба связующих испытанных агента использованы с изомолярным содержанием кремния, что означает то, что вне зависимости от испытываемой смеси в ней используется одно и то же число молей функциональных групп Y ($Y=Si(OR')_a$; $a=1$ или 2), реакционноспособных в отношении диоксида кремния и его поверхностных гидроксильных групп.

20 По отношению к массе усиливающей белой сажи содержание TESPT и содержание эфира малеаминовой кислоты в обоих случаях ниже 10%.

В таблицах 1 и 2 дан состав различных смесей (таблица 1 - содержание различных продуктов, выраженное в мас.ч/сто от эластомера), их свойства до и после вулканизации (25 мин при 150°C). Приложенная фиг.1 воспроизводит кривые зависимости модуля (в МПа) от удлинения (в %), которые обозначены C1 и C2 и соответствуют смесям №1 и №2. Система вулканизации состоит из серы и сульфенамида.

Анализ сравнительных результатов таблицы 2 приводит к следующим выводам:

- время подвулканизации (T5) в обоих случаях достаточно велико (более 20 мин), что представляет значительный резерв безопасности в отношении проблемы подвулканизации;
- 30 - значения пластичности по Муни остаются низкими (явно ниже 20 мин) вне зависимости от рассматриваемой композиции, что является показателем очень хорошей способности композиций к приготовлению в сыром состоянии;
- композиция по изобретению (№2) характеризуется после вулканизации самыми высокими значениями модуля, в частности при сильной деформации (M100 и M300), а также самым высоким отношением M300/M100 - эти показатели, как это известно специалистам, свидетельствуют о качестве усиления, обусловленного введением белой сажи;

40 - отсюда следует сделать вывод, что повышение вязкости по Муни (+7 пунктов), наблюдаемое в случае изобретения, обусловлено образованием при термомеханическом смешивании дополнительных связей между белой сажей и диеновым эластомером или, иными словами, улучшенным связыванием (белая сажа/эластомер).

Приложенная фиг.1 хорошо подтверждает сделанные выше наблюдения: композиция изобретения (кривая C2) обнаруживает более высокий уровень усиления (модуль) вне зависимости от степени удлинения, в особенности в случае больших деформаций (удлинения на 100% и более). Для определенного диапазона удлинений такое поведение четко иллюстрирует лучшее качество связи или соединения между усиливающей белой сажей и диеновым эластомером.

В) Испытание 2

50 Это испытание подтверждает результаты предыдущего испытания в случае композиций, содержащих на этот раз в качестве усиливающей белой сажи купажа (50/50 по объему) оксида кремния и окиси алюминия (такой как окись алюминия, описанная в упомянутой выше заявке EP-A-0810258).

Для этого сравнивают две композиции на основе натурального каучука, также

предназначенные для полос качения пневматических шин для тяжелогрузного транспорта. Эти композиции идентичны за следующими исключениями:

- композиция №3: связующий агент TESPT (4 мас.ч/сто от эластомера);
- композиция №4: связующий агент с функциональной группой эфира малеаминовой

5 кислоты (4,5 мас.ч/сто от эластомера).

Композиция №3 является, таким образом, контрольной композицией, а композиция №4 композицией по изобретению. Как и в предыдущем случае, связующие агенты используют в изомолярном количестве по триэтоксисилановым функциональным группам (одно и то же число молей функциональных групп, проявляющих реакционную способность в отношении

10 общей белой сажи). Содержание связующего агента в расчете на массу белой сажи (65 мас. ч/сто от эластомера) в обоих случаях ниже 8%.

Таблицы 3 и 4 приводят состав разных композиций, их свойства до и после вулканизации (20 мин при 150°C). Приложенная фиг.2 воспроизводит кривые зависимости модуля (в МПа) от удлинения (в %), которые обозначены C3 и C4 и соответствуют

15 композициям №3 и №4.

Анализ результатов таблицы 4 подтверждает преимущества смеси по изобретению, а именно:

- в обоих случаях (T5 равно по меньшей мере 10 мин);
- достаточно низкая в обоих случаях пластичность по Муни (ниже 50 UM), что является

20 показателем очень хорошей способности композиций к приготовлению в сыром состоянии;

- значение модуля при сильной деформации (M300), а также отношения M300/M100 выше для смеси изобретения, что свидетельствует о лучшем усилении;

- при одновременном увеличении пластичности (+8 пунктов) у композиции изобретения, что в данном случае обусловлено образованием в процессе операций смешивания

25 дополнительных связей между наполнителем и эластомером;

- одинаковые механические свойства при разрыве.

Фиг.2 подтверждает сделанные выше наблюдения: если кривые C3 и C4 безусловно в значительной степени совпадают при удлинениях от 100 до 300%, тем не менее заметно, что кривая C4 в сравнении с контрольной кривой C3 характеризует более высокий уровень

30 усиления (модуль) при большей деформации (удлинение 300% и более), что свидетельствует об улучшенной связи между наполнителем и эластомером.

С) Испытание 3

Это испытание иллюстрирует второй предпочтительный способ осуществления изобретения, в котором связующий агент с функциональной группой эфира малеаминовой

35 кислоты, как ранее (компонент С), связывают с покровным агентом для активной белой сажи - α,ω -дигидрокси-полиорганосилоксаном в соответствии, в частности, с рекомендациями патентной заявки EP-A-0784072.

Содержащий функциональные группы полиорганосилоксан вводят в резиновую композицию по изобретению одновременно с органосилоксановым связующим агентом

40 (непродуктивная стадия) для облегчения приготовления в сыром состоянии (понижение вязкости) и улучшения диспергирования белой сажи в эластомерной матрице.

В этом испытании сравнивают две одинаковые за исключением следующих различий композиции:

- композиция №5 (контрольная): связующий агент TESPT (4 мас.ч/сто от эластомера);

45 - композиция №5 (изобретение): связующий агент с функциональной группой эфира малеаминовой кислоты (3 мас.ч/сто от эластомера) плюс полиорганосилоксан (1,2 мас.ч/сто от эластомера).

Композиция по изобретению содержит связующий агент в количестве предпочтительно меньше 8% (точно, 6%) по отношению к массе усиливающей белой сажи.

50 Таблицы 5 и 6 приводят состав разных композиций, их свойства до и после вулканизации (30 мин при 150°C). Фиг.3 воспроизводит кривые зависимости модуля (в МПа) от удлинения (в %), которые обозначены C5 и C6 и соответствуют композициям №5 и №6.

Анализ различных результатов показывает, что композиция №6 по изобретению в сравнении с контрольной композицией обладает в целом улучшенными характеристиками:

- низкая в обоих случаях пластичность по Муни;
- такой же или несколько лучший резерв безопасности;

5 - модули М100, М300 и отношение М300/М100 существенно выше, что свидетельствует о лучшем усилении и, следовательно, об улучшенном связывании между эластомером и белой сажей. Последнее четко подтверждается кривыми на фиг.3 (кривая С6 явно выше кривой С5 при любом удлинении).

10 В заключение следует сказать, что связующий агент, выбранный для композиций по изобретению, позволяет придать последним особенно высокие механические свойства и в то же время придать им хорошие свойства, необходимые для их приготовления, а также улучшенные гистерезисные свойства.

15 Этот связующий агент благодаря специфической функциональной группе X не только существенно более эффективен по сравнению с известными связующими агентами типа соединений с активированной этиленовой двойной связью, но он неожиданным образом проявляет также значительно более высокую эффективность по сравнению с полисульфидом алкоксисилана TESPT, несмотря на то, что последний считается сегодня наилучшим связующим агентом (белая сажа/эластомер) в резиновых композициях, усиленных белой сажей типа диоксида кремния.

20 Особенно перспективно применение изобретения в случае резиновых композиций, пригодных для изготовления полос качения для пневматических шин, обладающих слабым сопротивлением качению и одновременно повышенной износостойкостью, в частности когда эти полосы качения основаны на натуральном каучуке или синтетическом полиизопрене и предназначены для пневматических шин для транспортных средств типа

25 тяжелогрузного транспорта.

Таблица 1		
Композиция №	1	2
NR (1)	100	100
Диоксид кремния (2)	50	50
Силан (3)	4	-
Силан (4)	-	4,5
ZnO	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5
Антиоксидант (5)	1,9	1,9
Сера	1,5	1,5
CBS (6)	1,8	1,8

(1) натуральный каучук;

(2) диоксид кремния типа HD - Zeosil 1165MP фирмы Rhodia в виде микрогранул (поверхности ВЕТ и СТАВ: приблизительно 150-160 м²/г);

40 (3) связующий агент TESPT - Si69 фирмы Degussa;

(4) связующий агент с функциональной группой эфира малеаминовой кислоты (формула III-2);

(5) N-1,3-диметилбутил-N-фенил-п-фенилендиамин;

45 (6) N-циклогексил-2-бензотиазил-сульфенамид.

Таблица 2		
Композиция №	1	2
Свойства до вулканизации		
Муни (UM)	33	40
T5 (мин)	21	22
Свойства после вулканизации		
М10 (МПа)	5,10	7,30
М100 (МПа)	1,74	2,23
М300 (МПа)	1,76	2,60
М300/М100	1,01	1,17

Напряжение при разрыве (МПа)	31	31
Удлинение при разрыве (%)	620	540
Таблица 3		
Композиция №	3	4
NR (1)	100	100
Диоксид кремния (2)	25	25
Окись алюминия (7)	40	40
Силан (3)	4	-
Силан (4)	-	4,5
ZnO	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5
Антиоксидант (5)	1,9	1,9
Сера	1,5	1,5
CBS (6)	1,8	1,8

(1)-(6) как в таблице 1;

(7) окись алюминия CR125 фирмы Baikowski (в виде порошка ВЕТ: приблизительно 105 м²/г).

Таблица 4		
Композиция №	3	4
Свойства до вулканизации		
Муни (UM)	38	46
T5 (мин)	12	10
Свойства после вулканизации		
M10 (МПа)	5,2	5,3
M100 (МПа)	3,3	3,0
M300 (МПа)	6,7	7,1
M300/M100	2,0	2,4
Напряжение при разрыве (МПа)	30	29
Удлинение при разрыве (%)	625	573
Таблица 5		
Композиция	5	6
NR (1)	100	100
Диоксид кремния (2)	50	50
Силан (3)	4	-
Силан (4)	-	3
PDMS (8)	-	1,2
ZnO	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5
Антиоксидант (5)	1,9	1,9
Сера	1,5	1,5
CBS (6)	1,8	1,8

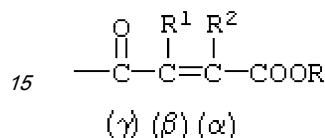
(1)-(6) как в таблице 1;

(8) покровный агент: α,ω-дигидрокси-полидиметилсилоксан (масло H48V50 фирмы Rhodia).

Таблица 6		
Композиция	5	6
Свойства до вулканизации		
Муни (UM)	36	32
T5 (мин)	18	20
Свойства после вулканизации		
M10 (МПа)	5,2	7,2
M100 (МПа)	3,6	4,4
M300 (МПа)	7,6	10,5
M300/M100	2,1	2,4
Напряжение при разрыве (МПа)	30	30
Удлинение при разрыве (%)	633	555

Формула изобретения

1. Вулканизируемая серой резиновая композиция для производства пневматических шин, включающая по меньшей мере один диеновый эластомер (компонент А), белую сажу в качестве усиливающего наполнителя (компонент В), связующий агент - белая сажа/эластомер, имеющий по меньшей мере две функциональные группы, обозначаемые "Х" и "У" (компонент С), который может быть привит, с одной стороны, на белой саже с помощью группы У и, с другой стороны, на эластомере с помощью группы Х, отличающаяся тем, что группа Х является группой эфира α, β -ненасыщенной кислоты, имеющего в положении γ карбонильную группу, общей формулы (X)

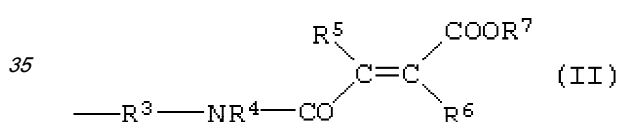
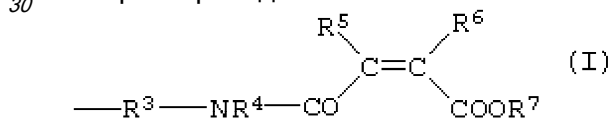


в которой R, R¹ и R², одинаковые или разные, каждый обозначает одновалентный углеводородный радикал или, в случае R¹ и R², наряду с этим обозначающие атом водорода.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что компонент А выбран из группы, состоящей из полибутадиенов, натурального каучука, синтетических полиизопренов, сополимеров бутадиена, сополимеров изопрена и смесей этих эластомеров.

3. Композиция по п.2, отличающаяся тем, что сополимеры бутадиена или изопрена выбраны из бутадиен-стирольных сополимеров, бутадиен-изопреновых сополимеров, изопрен-стирольных сополимеров, бутадиен-стирол-изопреновых сополимеров и смесей этих сополимеров.

4. Композиция по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что функция Х является группой эфира малеаминовой кислоты формулы I или эфира фумараминовой кислоты формулы II, которые приведены ниже

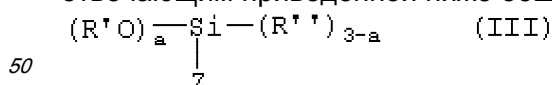


в которых R³ обозначает двухвалентный углеводородный радикал - линейный или разветвленный алкилен, имеющий преимущественно от 1 до 10 атомов углерода;

радикалы R⁴, R⁵ и R⁶, одинаковые или отличные один от другого, обозначают каждый атом водорода или одновалентную углеводородную группу, выбранную преимущественно из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, или фенильного радикала;

R⁷ обозначает одновалентную углеводородную группу, выбранную преимущественно из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, или фенильного радикала.

5. Композиция по п.4, отличающаяся тем, что компонент С является алкоксисиланом, отвечающим приведенной ниже общей формуле III



в которой радикалы R', одинаковые или отличные один от другого, обозначают каждый одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, линейных или разветвленных

алкоксиалкилов, имеющих от 2 до 6 атомов углерода, циклоалкилов, имеющих от 5 до 8 атомов углерода, или фенильного радикала;

радикалы R'', одинаковые или отличные один от другого, обозначают каждый одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, циклоалкилов, имеющих от 5 до 8 атомов углерода, или фенильного радикала;

Z обозначает -L-X, где L, связанный с атомом кремния, является линейной или разветвленной двухвалентной группой-связкой, имеющей преимущественно от 1 до 16 атомов углерода и возможно включающей один или несколько гетероатомов, выбранных преимущественно из S, O и N;

а равно 1, 2 или 3 и

функциональная группа У является алкоксильной группой.

6. Композиция по п.4 или 5, отличающаяся тем, что в приведенных выше формулах I, II и III предпочтительными являются следующие характеристики:

радикалы R' формулы III выбраны из радикалов: метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, CH₃OCH₂-, CH₃OCH₂CH₂-, CH₃OCH(CH₃)CH₂-;

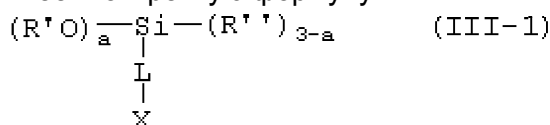
радикалы R'' формулы III выбраны из радикалов: метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, н-пентил, циклогексил и фенил;

радикал R³ формулы I или II обозначает алкиленовый остаток, отвечающий следующим формулам: -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-(CH₂)-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-O-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-;

радикалы R⁴, R⁵ и R⁶ формулы I или II выбраны из водорода и радикалов: метил, этил, н-пропил, изопропил или н-бутил;

радикал R⁷ формулы I или II выбирают из радикалов: метил, этил, н-пропил и изопропил.

7. Композиция по п.5 или 6, отличающаяся тем, что алкоксисилан общей формулы III имеет конкретную формулу III-1

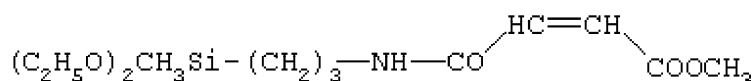


в которой L обозначает -R³-NR⁴- (как в приведенных выше формулах I и II);

X обозначает группу приведенных выше эфира малеаминовой кислоты формулы I или эфира фумараминовой кислоты формулы II.

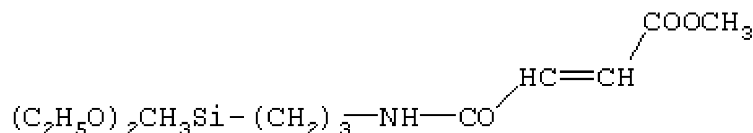
8. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что алкоксисиланом является метиловый эфир N[γ-пропил(метил-диэтоксисилан)]малеаминовой кислоты формулы III-2

(III-2)



9. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что алкоксисиланом является метиловый эфир N[γ-пропил(метил-диэтоксисилан)]фумараминовой кислоты формулы III-3

(III-3)



10. Композиция по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что она содержит от 10 до 200 мас.ч./сто от эластомера компонента В.

11. Композиция по любому из пп.1-10, отличающаяся тем, что количество компонента С составляет от 0,5 до 20% от массы компонента В.

12. Композиция по п.11, отличающаяся тем, что количество компонента С составляет по меньшей мере 10% от массы компонента В.

13. Композиция по любому из пп.1-12, отличающаяся тем, что компонент В состоит в основном из диоксида кремния.

14. Композиция по любому из пп.1-12, отличающаяся тем, что компонент В состоит в основном из окиси алюминия.

5 15. Композиция по любому из пп.1-14, отличающаяся тем, что компонент В составляет все количество усиливающего наполнителя.

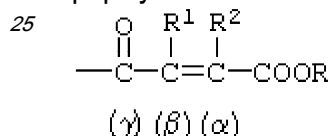
16. Композиция по любому из пп.1-14, отличающаяся тем, что компонент В использован в смеси с углеродной сажей.

10 17. Композиция по любому из пп.2-16, отличающаяся тем, что компонент А состоит в основном из натурального каучука, синтетического полиизопрена, сополимера изопрена или смеси этих эластомеров.

18. Композиция по п.17, отличающаяся тем, что компонент А состоит исключительно из натурального каучука или синтетического полиизопрена.

15 19. Композиция по любому из пп.1-18, отличающаяся тем, что она находится в вулканизованном состоянии.

20. Способ получения резиновой композиции для пневматических шин, отличающийся тем, что в (i) по меньшей мере один диеновый эластомер (компонент А) вводят (ii) по меньшей мере одну белую сажу в качестве усиливающего наполнителя (компонент В) и (iii) связующий агент (белая сажа/диеновый эластомер), имеющий по меньшей мере две функциональные группы, обозначаемые "Y" и "X" (компонент С), который может быть привит, с одной стороны, на белую сажу с помощью группы Y и, с другой стороны, на эластомере с помощью группы X, причем группа X является функциональной группой эфира α,β -ненасыщенной кислоты, имеющего в положении γ карбонильную группу, общей формулы X



30 в которой R, R¹ и R², одинаковые или разные, обозначают каждый одновалентный углеводородный радикал, или, в случае R¹ и R², также обозначающие атом водорода, причем все компоненты смешивают термомеханически в одну или несколько стадий до достижения максимальной температуры в пределах от 110 до 190°C.

21. Способ по п.20, отличающийся тем, что максимальная температура смешивания составляет от 130 до 180°C.

35 22. Пневматическая шина в сыром состоянии, содержащая резиновую композицию по любому из пп.1-18.

23. Пневматическая шина в вулканизованном состоянии, содержащая резиновую композицию по п.19.

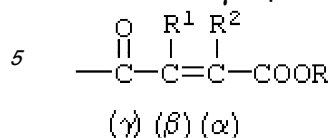
40 24. Полуфабрикат для пневматической шины, содержащий резиновую композицию по любому из пп.1-18, выбранный, в частности, из группы, в которую входят полосы качения, подслои этих полос качения, верхние слои, боковины, каркасные слои, закраины, протекторы, воздушные камеры и внутренняя уплотнительная резина для бескамерных шин.

45 25. Полуфабрикат по п.24, отличающийся тем, что он является полосой качения пневматической шины.

26. Полоса качения пневматической шины по п.24, отличающаяся тем, что она основана на резиновой композиции по п.17 или 18.

50 27. Способ связывания белой сажи с диеновым эластомером в резиновой композиции для изготовления пневматических шин, отличающийся тем, что в (i) по меньшей мере один диеновый эластомер (компонент А) вводят (ii) по меньшей мере одну белую сажу в качестве усиливающего наполнителя (компонент В) и (iii) связующий агент (белая сажа/диеновый эластомер), имеющий по меньшей мере две функциональные группы, обозначаемые "Y" и "X" (компонент С), который может быть привит, с одной стороны, на

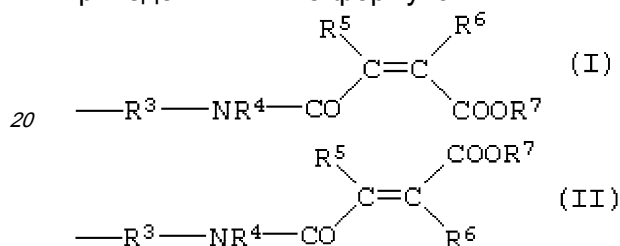
белой саже с помощью группы Y и, с другой стороны, на эластомере с помощью группы X, причем группа X является группой эфира α, β -ненасыщенной кислоты, имеющего в положении γ карбонильную группу, общей формулы X



в которой R, R¹ и R², одинаковые или разные, обозначают каждый одновалентный углеводородный радикал, или, в случае R¹ и R², также обозначающие атом водорода, причем все компоненты смешивают термомеханически в одну или несколько стадий до достижения максимальной температуры в пределах от 110 до 190°C.

28. Способ по п.27, отличающийся тем, что максимальная температура смешивания составляет от 130 до 180°C.

29. Способ по п.27 или 28, отличающийся тем, что группа X является группой эфира малеаминовой кислоты или эфира фумараминовой кислоты, отвечающей соответственно приведенным ниже формулам I и II

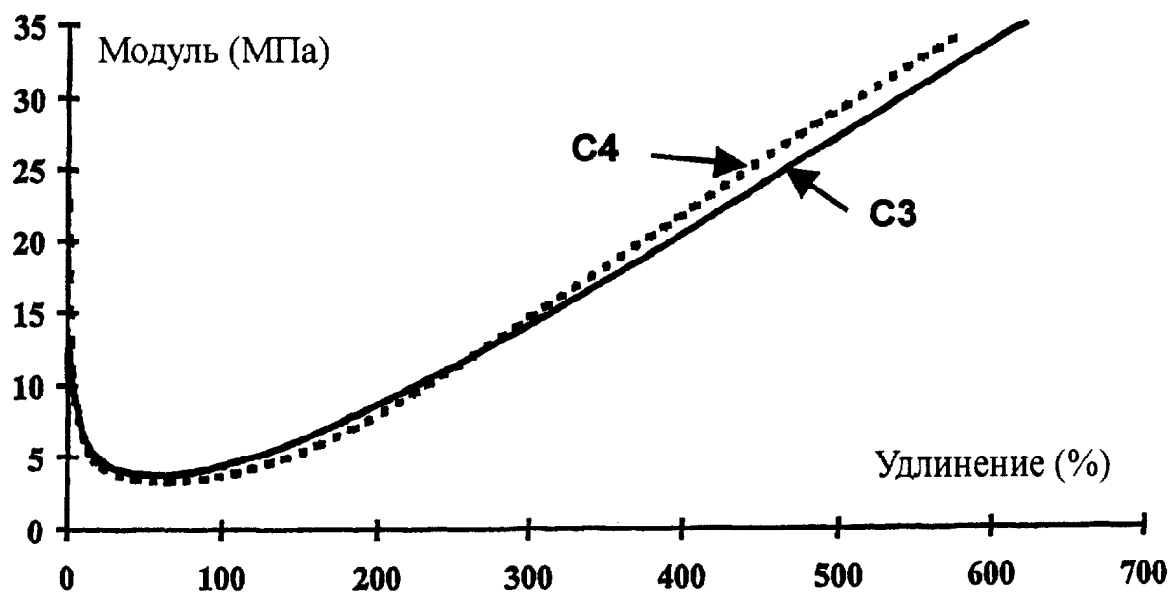


в которых R³ обозначает двухвалентный углеводородный радикал - линейный или разветвленный алкилен, имеющий преимущественно от 1 до 10 атомов углерода;

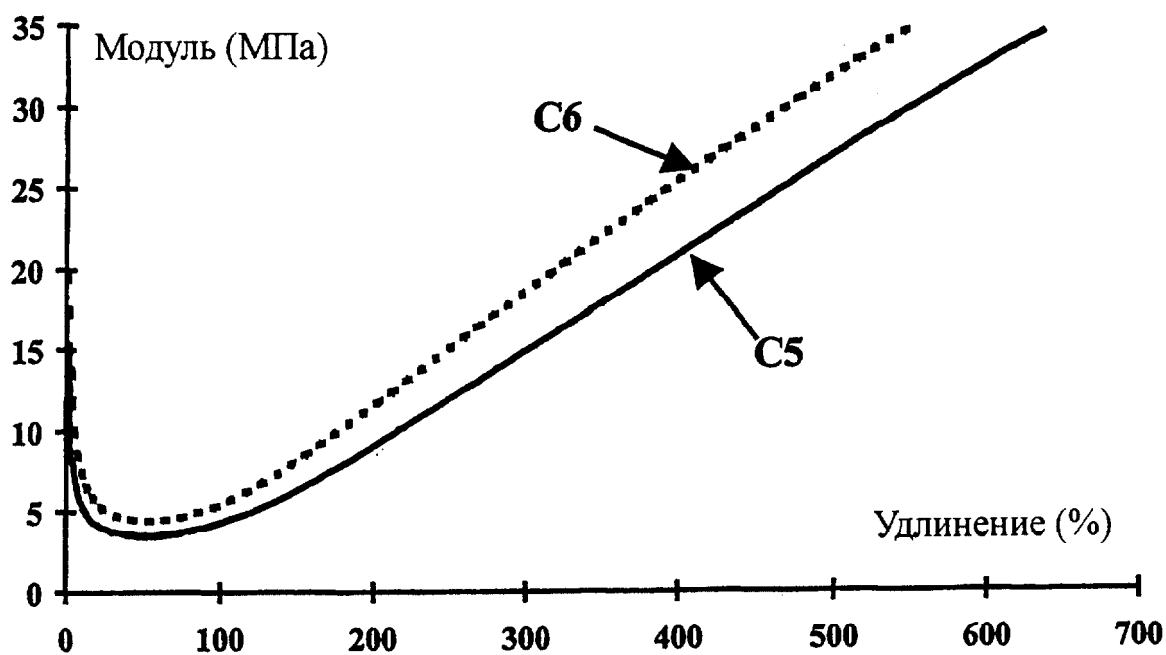
радикалы R⁴, R⁵ и R⁶, одинаковые или отличные один от другого, обозначают каждый атом водорода или одновалентную углеводородную группу, выбранную преимущественно из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, и фенильного радикала;

R⁷ обозначает одновалентную углеводородную группу, выбранную преимущественно из линейных или разветвленных алкилов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, или фенильного радикала.

30. Способ по любому из пп.27-29, отличающийся тем, что названный выше диеновый эластомер выбирают из группы, в которую входят полибутадиены, натуральный каучук, синтетические полиизопрены, сополимеры бутадиена, сополимеры изопрена и смеси этих эластомеров.



Фиг. 2



Фиг. 3