



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012122207/05, 25.10.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.10.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.10.2009 FR 0957692

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2013 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.09.2015 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1321488 A1, 25.06.2003. EP
1834980A1, 19.09.2007. WO 01/53386
A1, 26.07.2001. US 7414087 B2, 19.08.2008. RU
2305689 C2, 10.09.2007. RU 97121106 A, 27.10.1999.
RU 2004133917 A, 10.05.2006(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 30.05.2012(86) Заявка РСТ:
EP 2010/066042 (25.10.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/051214 (05.05.2011)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

БЕРРИО Жюльен (FR),
ДЕ ГОДЕМАРИ Бенуа (FR),
ЛАФФАРГ Жеральдин (FR)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МАТОЧНОЙ СМЕСИ ДИЕНОВОВОГО ЭЛАСТОМЕРА И ОКСИДА КРЕМНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения маточной смеси диенового эластомера и оксида кремния. Способ включает этапы: легирование оксида кремния алюминием, приготовление дисперсии легированного оксида кремния в воде, приведение в контакт и смешивание концентрированного натурального латекса и водной дисперсии легированного оксида кремния

с получением коагулята. Для получения маточной смеси проводят извлечение коагулята, сушку извлеченного коагулята. На стадии контакта pH композиции составляет значение выше 4. Изобретение позволяет получить маточные смеси с выходом более 80%. 3 н. и 14 з.п. ф-лы, 6 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 563 013** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08J 3/22 (2006.01)

C08L 7/02 (2006.01)

C08L 9/10 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012122207/05, 25.10.2010

(24) Effective date for property rights:
25.10.2010

Priority:

(30) Convention priority:
30.10.2009 FR 0957692

(43) Application published: 10.12.2013 Bull. № 34

(45) Date of publication: 10.09.2015 Bull. № 25

(85) Commencement of national phase: 30.05.2012

(86) PCT application:
EP 2010/066042 (25.10.2010)

(87) PCT publication:
WO 2011/051214 (05.05.2011)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**BERRIO Zhjul'en (FR),
DE GODEMARI Benua (FR),
LAFFARG Zheral'din (FR)**

(73) Proprietor(s):

**KOMPANI ZhENERAL' DEZ
EhTABLISSMAN MISHLEN (FR),
MISHLEN RESHERSh Eh TEKNIK S.A. (CH)**

(54) METHOD OF OBTAINING MOTHER STOCK OF DIENE ELASTOMER AND SILICON OXIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of obtaining a mother stock of a diene elastomer and silicon oxide. The method includes the following steps: doping silicon oxide with aluminium; preparing a dispersion of the doped silicon oxide in water; bringing into contact and mixing concentrated natural latex and the aqueous dispersion of the doped silicon oxide to

obtain a coagulate. The mother stock is obtained by extracting the coagulate and drying the extracted coagulate. At the contact step, pH of the composition is higher than 4.

EFFECT: invention enables to obtain a mother stock with output higher than 80%.

17 cl, 6 tbl, 4 ex

Изобретение относится к получению маточной смеси диенового эластомера и оксида кремния, содержащей по меньшей мере один оксид кремния (модифицированный) и латекс диенового эластомера, в частности, натуральный каучуковый латекс.

Под "маточной смесью" понимают композиционный материал на основе эластомера, в который был введен наполнитель и дополнительно другие добавки.

Настоящее изобретение относится, в частности, к применению такой маточной смеси для получения композиций диеновых каучуков, усиленных неорганическим наполнителем, предназначенных для производства шин или полупродуктов для шин, в частности, поверхностей качения этих шин.

Известно, что для получения оптимальных усиливающих характеристик, придаваемых наполнителем поверхности качения шины, и, таким образом, высокой износостойкости, обычно нужно, чтобы этот наполнитель присутствовал в эластомерной матрице в конечной форме, которая была бы одновременно как можно более тонкоизмельченной и распределена максимально однородно. Однако, такие условия могут быть реализованы, только если этот наполнитель имеет очень большую склонность, с одной стороны, внедряться в матрицу при смешении с эластомером и дезагломерировать, а с другой стороны, равномерно распределяться в этой матрице.

Как известно, такие способности имеет углеродная сажа, а в случае неорганических наполнителей, в частности, оксидов кремния, это обычно не так. Действительно, из-за взаимного сродства частицы неорганического наполнителя имеют неприятную склонность агломерировать друг с другом в эластомерной матрице. Негативным следствием этих взаимодействий является снижение диспергирования наполнителя и, таким образом, существенно более низкий уровень усиливающих свойств, чем уровень, которого можно было бы достичь теоретически, если бы все связи (неорганический наполнитель/эластомер), которые способны образовываться при операции смешения, действительно были бы созданы; с другой стороны, эти взаимодействия имеют тенденцию повышать консистенцию каучуковых композиций в невулканизованном состоянии и, таким образом, делают их обработку более сложной, чем в присутствии сажи.

С тех пор как экономия топлива и необходимость защиты окружающей среды стали приоритетными, стало необходимым производить шины, имеющие пониженное сопротивление качению, без ухудшения их износостойкости.

Это стало возможным, в частности, благодаря применению в поверхностях качения этих шин новых каучуковых композиций, усиленных неорганическими наполнителями, в частности, особыми оксидами кремния высокодисперсного типа, способными конкурировать, с точки зрения усиления, с обычной сажой сорта для шин, придавая этим композициям более слабый гистерезис, что эквивалентно более низкому сопротивлению качению шин, содержащих эти композиции, а также улучшенное сцепление с мокрой, заснеженной или обледенелой поверхностью.

Поверхности качения, наполненные такими высокодисперсными оксидами кремния (обозначаемыми "HD" или "HDS"), используемые в шинах с низким сопротивлением качению, иногда называемые "экологичными шинами" за экономию энергии, предлагаемую потребителю ("Green Tyre concept"), были описаны во множестве работ. Можно сослаться, в частности, на патентные заявки EP 501227, EP 692492, EP 692493, EP 735088, EP 767206, EP 786493, EP 881252, WO99/02590, WO99/02601, WO99/02602, WO99/06480, WO00/05300, WO00/05301.

Эти документы уровня техники рекомендуют использование оксидов кремния типа HD, имеющих удельную поверхность по БЭТ от 100 до 250 м²/г. На практике

высокодисперсный оксид кремния (HD) с высокой удельной поверхностью, относящийся в области "экологических шин", является, в частности, оксидом кремния "Zeosil 1165 MP" (поверхность по БЭТ равна примерно $160 \text{ м}^2/\text{г}$), выпускаемым компанией Rhodia. Применение этого оксида кремния "Zeosil 1165 MP" позволяет получить хороший компромисс в отношении характеристик шин, в частности, удовлетворительные износостойкость и сопротивление качению.

Интерес применения оксида кремния с высокой удельной поверхностью заключается, главным образом, в возможности увеличить количество связей оксида кремния с эластомером и, следовательно, повысить уровень усиления эластомера. Вот почему оказывается выгодным использовать в каучуковых композициях для поверхностей качения шин оксиды кремния с высокой удельной поверхностью, возможно выше, чем у используемых классически, порядка $160 \text{ м}^2/\text{г}$, чтобы, в частности, улучшить сопротивление износу этих поверхностей качения. Однако, диспергируемость наполнителя и повышение его удельной поверхности считаются несовместимыми характеристиками. Действительно, большая удельная поверхность предполагает усиление взаимодействий между частицами наполнителя и, таким образом, худшую его дисперсию в эластомерной матрице, а также ухудшенную обрабатываемость.

Предлагался другой тип решения, который для улучшения диспергируемости наполнителя в эластомерной матрице состоит в том, чтобы провести смешение эластомера и наполнителя в "жидкой" фазе. Для этого используют эластомер в форме латекса, который представляет собой частицы эластомера, диспергированные в воде, и водную дисперсию наполнителя, то есть оксид кремния, диспергированный в воде, обычно называемый взвесью (суспензией). Однако соединение эластомерного латекса и взвеси не позволяет достичь в жидкой среде коагуляции, которая должна позволить получить после сушки твердую фазу, заканчивающуюся получением желаемой маточной смеси эластомера и оксида кремния.

Действительно, агрегаты оксида кремния обычно являются гидрофильными и имеют сродство к воде, тогда как агрегаты оксида кремния имеют большее сродство к воде, чем к частицам самого эластомера.

Предлагались различные решения, чтобы, тем не менее, позволить получить эту коагуляцию и хорошее распределение наполнителя в эластомерной матрице в "жидкой фазе" путем комбинированного использования агента, позволяющего повысить сродство между эластомером и оксидом кремния, такого, как связывающий агент, и агента, позволяющего увеличить массу, то есть коагуляцию, называемого коагулянтом.

Так, например, патент US 5763388 предлагает введение оксида кремния в каучуковый латекс, обрабатывая оксид кремния связывающим агентом и перемешивая обработанный таким образом оксид кремния в присутствии классических коагулянтов.

Патент EP 1321488 также предлагает привести в контакт водную дисперсию с отрицательно заряженным оксидом кремния и латексом диенового эластомера с эмульсией, содержащей полисульфидный связывающий агент, в присутствии коагулянта, такого как полиамин.

Авторы настоящей заявки неожиданно открыли способ получения маточной смеси оксид кремния/эластомер, полученной в "жидкой" фазе без использования коагулянта и связывающего агента. Такой способ позволяет, кроме того, достичь не только очень хорошей эффективности (выше 80 масс.%) в отношении доли введенного ранее наполнителя, но и хорошей дисперсии наполнителя в эластомерной матрице.

Разумеется, такой способ окажется тем более выгодным, если осуществлять его с высокодисперсными оксидами кремния, такими как представлены выше.

Предлагаемый изобретением способ получения маточной смеси диенового эластомера и оксида кремния включает следующие последовательные этапы:

- легирование оксида кремния по меньшей мере двухвалентным металлом,
- приготовление по меньшей мере одной дисперсии легированного таким образом

5 оксида кремния в воде,

- приведение в контакт и смешивание латекса диенового эластомера и водной дисперсии легированного оксида кремния с получением коагулята,
- извлечение коагулята,
- сушку извлеченного коагулята для получения маточной смеси.

10 Согласно одному варианту осуществления способа, этап извлечения коагулята проводится путем операции фильтрации.

Согласно другому варианту осуществления, этап извлечения коагулята проводится операцией центрифугирования.

15 Предпочтительно латекс диенового эластомера является натуральным каучуковым латексом, еще более предпочтительно концентрированным латексом натурального каучука.

Согласно одному варианту осуществления изобретения, оксид кремния является осажденным оксидом кремния.

20 Выгодно, когда металл является алюминием, причем степень легирования алюминием оксида кремния предпочтительно больше или равна 2 вес.%, и pH композиции на стадии контакта выше 4.

Объектом изобретения является также маточная смесь диенового эластомера и оксида кремния, полученная способом, который включает следующие последовательные этапы:

25 - легирование оксида кремния по меньшей мере двухвалентным металлом,

- приготовление по меньшей мере одной дисперсии легированного таким образом оксида кремния в воде,

- приведение в контакт и смешивание латекса диенового эластомера и водной дисперсии легированного оксида кремния с получением коагулята,

30 - извлечение коагулята,

- сушку извлеченного коагулята для получения маточной смеси.

Объектом изобретения является также каучуковая композиция на основе по меньшей мере одной маточной смеси диенового эластомера и оксида кремния, полученной вышеуказанным способом по изобретению, а также готовое изделие или полупродукт, 35 поверхность качения шины, шина или полупродукт, содержащий по меньшей мере одну такую каучуковую композицию.

Объектом изобретения является также маточная смесь диенового эластомера и оксида кремния, в которой доля оксида кремния составляет от 20 до 150 phr (частей на сто частей каучука), которая содержит алюминий в доле выше 0,5 phr, причем содержание 40 алюминия в расчете на вес оксида кремния больше или равно 2 вес.%; причем диеновый эластомер предпочтительно содержит в основном натуральный каучук.

Наконец, объектом изобретения является также каучуковая композиция на основе по меньшей мере одной маточной смеси диенового эластомера и оксида кремния, в которой доля оксида кремния составляет от 20 до 150 phr, которая содержит алюминий 45 в доле выше 0,5 phr, причем содержание алюминия в расчете на вес оксида кремния больше или равно 2 вес.%, а также готовое изделие или полупродукт, поверхность качения шины, шина или полупродукт, содержащий по меньшей мере одну такую композицию.

Под термином "легировать" оксид кремния металлом понимается модификация поверхности оксида кремния, чтобы ввести металл в элементарную ячейку внешних слоев оксида кремния и/или на поверхность этого оксида кремния. В широком смысле будем называть "легированным" оксидом кремния, в частности, оксидом кремния, "легированным" алюминием, оксид кремния, содержащий металл, в частности, алюминий, в элементарных ячейках его внешних слоев и/или на его поверхности.

I. - Измерения и испытания

I-1) Измерение легирования алюминием

Этот способ позволяет определить количество алюминия на поверхности легированных оксидов кремния по атомно-эмиссионной спектроскопии (ICP-AES). Эти оксиды кремния получают легированием коммерческого оксида кремния.

Так как оксид кремния не является измельченным, этот способ не позволяет определить количество алюминия, присутствующего в средней части оксида кремния.

a) Принцип

Алюминий растворяют в серной кислоте при высокой температуре, затем определяют количество методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES). Содержания алюминия на поверхности рассчитывают, вычитая содержания алюминия в исходном коммерческом оксиде кремния. Используемый диапазон калибрования составляет от 0 до 20 мг/л алюминия, для каждого образца проводится по два измерения.

b) Приборы

- прецизионные весы с дискретностью 0,1 мг,
- воронки,
- мерные колбы класса А на 100 мл,
- мерные колбы класса А на 250 мл,
- пробирка на 10 мл или распределитель кислоты на 10 мл,
- пробирка на 50 мл,
- микропипетка, градуированная на различные объемы 0,1-1 мл (пример: Eppendorf),
- микропипетка, градуированная на различные объемы 0,5-5 мл (пример: Eppendorf),
- шприцевой фильтр из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0,45 мкм,
- устройство для приготовления пилуль с пропусканием 30 мл,
- ICP-спектрометр (пример: Jobin Yvon, модель Activa M).
- широкогорлые колбы Эрленмейера на 250 мл,
- песочная баня.

c) Реактивы

- сверхчистая вода
- концентрированная азотная кислота (пример: RP NORMAPUR, поз. 20.422.297)
d=1,41
% HNO_3 =65
- концентрированная соляная кислота (пример: RP NORMAPUR, поз. 20.252.290)
d=1,18
% HCl =37
- концентрированная серная кислота (пример: RP MERCK, поз. 1.00731.1000)
d=1,84
% H_2SO_4 =95-97
- эталонный раствор алюминия 1 г/л (пример: MERCK, поз. HC 812641)

d) Методика

d)-1- Приготовление раствора серной кислоты концентрацией 5 об.%

В колбу класса А объемом 1 л с помощью пробирки вводят 200 мл деминерализованной воды. Затем с помощью пробирки вводят 50 мл концентрированной серной кислоты (3.4). Систему гомогенизируют, затем ждут охлаждения раствора. Дополняют до калибровочной метки деминерализованной водой.

5 d)-2- Приготовление оксидов кремния в открытой системе на песочной бане

Измерения проводятся дважды. Предпочтительно при каждой серии измерений провести холостой эксперимент (подготовка в тех же условиях, но без образца). Анализируют также исходные оксиды кремния перед легированием.

- В колбе Эрленмейера отвешивают 250 мг оксида кремния.
- 10 - Вливают 20 мл 5%-ной серной кислоты (§5.1).
- Нагревают на песочной бане и доводят до полного высыхания.
- Охлаждают.
- Стенки колбы Эрленмейера ополаскивают небольшим количеством воды, затем добавляют 12,5 мл азотной кислоты концентрацией 65% (§3.2) и 12,5 мл соляной кислоты
- 15 концентрацией 37% (только для оксидов кремния, легированных Al) (§3.3).

- Доводят до кипения.
- Охлаждают, затем переливают количественно в мерную колбу на 250 мл.
- Дополняют до калибровочной метки деминерализованной водой.
- Раствор фильтруют через шприцевой фильтр (0,45 мкм).

- 20 - Проводят анализ методом ICP-AES.

d)-3- Подготовка диапазона калибровки:

Подготовка диапазона калибровки алюминия

Реактивы, представленные в следующей таблице, соответствуют концентрациям, указанным выше в разделе с).

25

E0	E1	E2	E3	E4	
0	5	15	30	20	мг/л алюминия
90	89,5	89,0	88,5	88,0	мл сверхчистой воды
5	5	5	5	5	мл соляной кислоты с помощью распределителя
5	5	5	5	5	мл азотной кислоты с помощью распределителя
30 0	0,5	1,0	1,5	2,0	мл эталонного раствора алюминия 1000 мг/л с помощью микропипетки
100	100	100	100	100	полный объем (в мл)

Эти эталоны хранят в течение 4 месяцев.

Подготовка верификационного образца с 10 мг/л:

- 35 Верификационный образец готовят в каждой серии измерений таким же образом, как образцы выше, вводя 1 мл эталонного раствора алюминия 1 г/л из другой партии. Это позволяет подтвердить правильность калибровки. Верификационный образец после применения не хранят.

d)-4- Количественное определение согласно ICP-AES:

40 Последовательность анализа:

- 1 - Калибровка
- 2 - Верификационный образец с 10 мг/л (магний) или 10 мг/л (алюминий)
- 3 - Образцы + холостой опыт
- 4 - Верификационный эталон E5 (с 20 мг/л алюминия)

- 45 Подтверждение правильности калибровки: для диапазона концентраций алюминия 0-50 мг/л

Верификационный образец (теоретическое значение: 20 мг/л)

Допуски: 19,6 мг/л < [алюминий] < 20,4 мг/л

Подтверждение достоверности последовательности анализа (это подтверждение

демонстрирует, что не было отклонений): для интервала концентраций алюминия 0-50 мг/л

Верификационный эталон Е5 (теоретическое значение: 50 мг/л)

Допуски: 49 мг/л < [алюминий] < 51 мг/л

Параметры спектрометра ICP-AES Activa:

Установки плазмы и распыления:

- Распылительная камера: циклонного типа (камера Scott)

- Скорость насоса: 20 об/мин

- Расход плазмообразующего газа: 12 л/мин

- Расход защитного газа: 0,2 л/мин

- Расход вспомогательного газа: 0 л/мин

- Скорость распыления*: 0,87 мл/мин

- Давление при распылении*: 2,97 бар

- Время промывки: 20 с

- Время переноса: 30 с

- Время стабилизации: 20 с

- Распылитель: концентрического типа (Meinhard)

- Мощность генератора: 1100 Вт

Параметры детектирования:

Параметры	Al
Расчетные линии	$\lambda_{Al}=394,401$ нм; прямой пучок: 0,0741 нм
	$\lambda_{Al}=396,152$ нм; прямой пучок: 0,0783 нм
Время интегрирования	0,5 с
Режим расчета	средний (1 точка)
Зона наблюдения	1-512
Входная щель	10
Число реплик	3

е) Результаты

Содержание алюминия на поверхности образца (в масс.%):

Al(на поверхности) = %Al(в легированном оксиде кремния) - %Al(в исходном оксиде кремния); пример: $Al_{160MP} = 0,23$ масс.%

Погрешность измерения определяли на спектрометре ICP-AES, модель Jobin Yvon Activa M, из расчета три измерения в день в течение 6 дней. Указанная погрешность равна утроенному стандартному отклонению.

Для оксида кремния, легированного 2,53 масс.% Al, погрешность составляет $\pm 0,23$ масс.%, что соответствует относительной погрешности 9,09%.

I-2) Измерение pH

pH измеряют согласно следующему способу, выводимому из стандарта ISO 787/9 (pH 5%-ной суспензии в воде)

Приборы:

- pH-метр Mettler Toledo MP225

- комбинированные электроды с автоматически выбираемой температурой:

- электрод Inlab®Reach Pro (для синтеза и измерения pH суспензий)

- электрод Inlab®Solids Pro (для измерения pH композиций)

- магнитная нагревательная мешалка Heidolph MR3003

Вспомогательное оборудование

- стеклянный химический стакан на 100 мл (диаметр 4,7 см, высота 7 см) для определения pH водной дисперсии оксида кремния

- стеклянный химический стакан на 250 мл (диаметр 6,5 см, высота 9,3 см) для определения pH композиции

- сердечники магнитной мешалки, адаптированные к размеру стаканов

- реактор с двойными стенками из стекла, объем 5 л

5 Методика

Методика измерения pH водной дисперсии или композиции:

1) Калибрование электрода буферным раствором с pH 4,01, 7,01 и 10,01

2) Перемешивание водной дисперсии (или композиции магнитной мешалкой при 500 об/мин

10 3) Окунание электрода в химический стакан и считывание pH

Методика измерения pH в ходе реакции легирования:

1) Калибрование электрода буферным раствором с pH 4,01, 7,01 и 10,01

2) Перемешивание реакционной среды магнитной мешалкой (ок. 650 об/мин)

3) Окунание электрода в химический стакан и считывание pH

15 **I-3) Измерение доли наполнителя методом ТГА**

Целью этой процедуры является количественно определить классы компонентов резиновых смесей. Различают три интервала температур, каждый из которых соответствует одной категории компонентов:

20 - от 250 до 550°C, соответствует органическим веществам: эластомеры, масла, агенты вулканизации и т.д.

- от 550 до 750°C, соответствует потерям,

- выше 750°C, соответствует шлакам: ZnO, возможно оксид кремния и т.д.

Это применимо как к сырым смесям, так и к вулканизованным смесям.

a) - Оборудование

25 - Система термогравиметрического анализа на анализаторе марки METTLER TOLEDO, модель TGA 851 или TGA DSC1

- Весы с дискретностью 1/100 мг, и модель весов

- Тигель из оксида алюминия, 70 мкл (без крышки) Mettler Toledo, поз. 00024123

- Различные лабораторные материалы: пинцеты, ножницы и т.п.

30 b) - Принцип

Отслеживают потери веса образца смеси, подвергающегося повышению температуры. Это повышение проводится в два этапа:

35 1) Нагрев с 25 до 550°C в инертной атмосфере (N₂), чтобы испарить летучие вещества и осуществить пиролиз органических веществ. Улетучивание продуктов вследствие этого влечет потерю веса, соответствующую сначала (до 300°C) летучим веществам, а затем органическим веществам, присутствующим в начале в смеси.

40 2) Продолжение нагрева до 750°C в окислительной атмосфере (воздух или O₂), чтобы осуществить сжигание сажи (и/или углеродсодержащих веществ). Улетучивание продуктов вследствие этого влечет потерю веса, соответствующую исходному количеству сажи (и/или углеродсодержащих веществ).

Продукты, оставшиеся после этих обработок, представляют собой шлаки. Это обычно неорганические вещества типа ZnO, оксида кремния и т.д.

c) - Измерения

45 c)-1- Приготовление образцов

Количество анализируемого продукта отвешивается с точностью 0,01 мг и составляет от 20 до 30 мг.

Затем образец помещают в тигель из оксида алюминия объемом 70 мкл (без крышки)

c -2- Определение "метода" (программа температуры)

- Определяют последовательно следующие сегменты:

- 1-ый сегмент: динамический с 25 до 550°C со скоростью 50°C/мин, в потоке азота (40 мл/мин)

- 2-й сегмент: динамический с 550 до 750°C со скоростью 10°C/мин, на воздухе (или в потоке O₂) (40 мл/мин)

- Активируют поле "вычитание калибровочной кривой".

Все измерение автоматически корректируется на калибровочную кривую. Эта последняя получена в тех же условиях измерения, но с пустым тиглем. Она записывается в памяти и используется для всех последующих измерений (кроме нового холостого опыта, обязательного перед каждым измерением).

с)-3- Запуск измерения

Предварительно удостоверяются, обращаясь к смотровому окну печи, что расходы азота и воздуха установлены надлежащим образом (40 мкл/мин). Если это не так, их устанавливают с помощью регулировок, находящихся в положении "газовая камера".

- Калибровочная кривая

Калибровочную кривую выводят, следуя порядку, описанному в руководстве по использованию анализатора TGA.

- Измерение

Измерение производят, следуя процедуре, описанной в руководстве по использованию анализатора TGA.

с) -4- Использование кривой

Следуя инструкциям в руководстве по использованию анализатора TGA:

- выбирают и открывают кривую, которую будут использовать;

- ограничивают на этой кривой 1-ый интервал, соответствующий летучим веществам, соответственно от 25 до примерно 250°C;

- рассчитывают потерю веса, соответствующую содержанию летучих веществ (в %);

- ограничивают на этой кривой второй интервал, соответствующий органическим веществам, соответственно от температуры первого интервала (примерно 250°C) и до 550°C;

- рассчитывают потерю веса, соответствующую содержанию органических веществ (в %);

- ограничивают на этой кривой 3-й интервал, соответствующий потерям, соответственно от 550 до 750°C;

- рассчитывают потерю веса, соответствующую этим потерям (в %);

- рассчитывают остаток, или содержание шлаков в %.

с)-5- Присутствие летучих соединений

Для некоторых смесей, содержащих летучие соединения, которые могут испаряться при температуре окружающей среды, имеется риск потерь вещества за период между приготовлением образца и фактическим началом измерения.

Эти потери не принимаются в расчет прибором.

Чтобы учесть эти потери и иметь реальный состав смеси, можно действовать следующим образом:

Проводят описанные выше этапы с с)-1 по с)-3 с 2 следующими правилами:

- при приготовлении образца: записать вес пустого тигля (P0) и вес образца P1;

- при начале измерения: ввести в поле "вес тигля" величину P0 и в поле "вес образца" величину P1.

При использовании (этап с)-4), анализатор TGA учитывает для определения потерь массу образца P2, которую он рассчитывает в момент фактического начала измерения,

исходя из веса тигля, что имеет первостепенное значение для расчета остатка; P2 рассчитывается анализатором TGA, принимая во внимание массу P3 (тигель + образец) в момент времени T0, т.е. P0.

Расчет доли различных составляющих и остатка проводится относительно веса образца P1, определенного при приготовлении, а не относительно P2.

Таким образом, содержание летучих веществ, рассчитанное прибором, является ошибочным, так как часть MV (летучих веществ), (P1-P2), испарилась при ожидании между приготовлением и фактическим началом измерения.

Таким образом, значения MV должны быть пересчитаны вручную:

- 10 - масса MV, мг = (P1-P2), мг + потери на 1-м интервале, мг
 - процентная доля Tх MV, % = MV мг/P1*100 или 100 - остаток на 1-м интервале, %.
- с)-б- Доля наполнителя в рсто*

Эта доля выражается в рсто, т.е. процентах органических веществ, и получается расчетом, когда результат измерения ТГА выражают следующей формулой:

15 $T_x \text{ наполнителя (рсто)} = [(D)/(B+C)] * 100$

в которой В означает процент органических веществ (интервал от 250 до 550°C), С означает процент потерь (от 550 до 750°C), и D означает процентную долю остатка (выше 750°C).

I-4) Измерения эффективности коагуляции

20 Эффективность коагуляции соответствует отношению собранной сухой массы (из которой была вычтена масса летучих соединений, как это определено в протоколе измерений ТГА в предыдущих пунктах), к исходной целевой массе, умноженному на сто.

II. Подробное описание изобретения

25 Предлагаемый изобретением способ получения маточной смеси диенового эластомера и оксида кремния включает следующие последовательные этапы:

- легирование оксида кремния по меньшей мере двухвалентным металлом,
- приготовление дисперсии легированного таким способом оксида кремния в воде,
- приведение в контакт и смешивание латекса диенового эластомера, в частности,
- 30 натурального каучукового латекса, и дисперсии легированного оксида кремния,
- извлечение и сушку полученной таким образом маточной смеси.

II-1) Приготовление водной дисперсии оксида кремния

На первом этапе способа оксид кремния легируют по меньшей мере двухвалентным металлом. Из этих по меньшей мере двухвалентных металлов можно назвать, в

35 частности, алюминий. Этот этап "легирования" оксида кремния благоприятно может быть осуществлен согласно протоколу, подробно описанному в патентной заявке WO 02/051750.

Полученная степень легирования соответствует весовой процентной доле алюминия на сто весовых частей оксида кремния.

40 Для изобретения может использоваться любой оксид кремния (SiO₂), известный специалисту, в частности, любой осажденный или пирогенный оксид кремния, у которого как поверхность по БЭТ, так и удельная поверхность по СТАВ ниже 450 м²/г, предпочтительно составляют от 30 до 400 м²/г.

45 Можно, в частности, использовать высокодисперсные оксиды кремния (называемые "HDS"), назовем, например, оксиды кремния "Ultrasil" 7000 и "Ultrasil" 7005 от компании Degussa, оксиды кремния "Zeosil" 1165MP, 1135MP и 1115MP от компании Rhodia, оксид кремния "Hi-Sil EZ150G" от компании PPG, оксиды кремния "Zeopol" 8715, 8745 и 8755

от компании Huber, оксиды кремния с высокой удельной поверхностью, какие описаны в заявке WO 03/16837.

Предпочтительно получают легированный оксид кремния, имеющий степень легирования, больше или равную 2 вес.%, и еще более предпочтительно выше 2,5 вес.%, причем степень легирования означает содержание алюминия, присутствующего в легированном оксиде кремния, выраженное в весовых процентах.

Полученный легированный оксид кремния диспергируют затем в воде, предпочтительно чтобы получить дисперсию, вязкость которой достаточна, чтобы она была легкой в обработке. Можно, например, получить водную дисперсию легированного оксида кремния с содержанием оксида кремния в воде 4 вес.%.

Выгодно обработать дисперсию ультразвуком, чтобы можно было получить стабильные агрегаты в воде, что позволяет улучшить водную дисперсию легированного оксида кремния в получаемой затем маточной смеси.

Эта обработка ультразвуком может быть реализована с помощью генератора Vibracell производства SONICS et Materials Inc мощностью 1500 Ватт с пьезоэлектрическим преобразователем с кристаллом PZT (позиция 75010), бустером для зонда и зондом из титанового сплава диаметром 19 мм (для высоты 127 мм).

Может быть полезным добавить к этой водной дисперсии легированного оксида кремния кислотный агент, такой как сильные или слабые кислоты, чтобы позволить изменить pH водной дисперсии легированного оксида кремния в целях получить на стадии контакта двух описываемых далее дисперсий желаемый pH композиции.

Затем специалист должен будет осуществить несколько контактов, чтобы подобрать pH водной дисперсии так, чтобы получить желаемый pH композиции. Действительно, специалист знает, что априори невозможно определить, исходя из налитых объемов и pH каждой дисперсии, каким будет pH композиции, из-за очень большого числа переменных, связанных с природой эластомерного латекса, которые влияют на изменение pH.

II-2) Латекс диенового эластомера

Как говорилось ранее, латекс эластомера является особой формой эластомера, который находится в виде частиц эластомера, диспергированных в воде.

Изобретение относится к латексам диеновых эластомеров, причем диеновые эластомеры определены следующим образом:

Под "диеновым" эластомером или каучуком следует, как известно, понимать эластомер, полученный, по меньшей мере частично (т.е., гомополимер или сополимер), из диеновых мономеров, т.е. мономеров, имеющих две двойные связи углерод-углерод, сопряженные или нет.

Эти диеновые эластомеры можно разделить на две категории: "по существу ненасыщенные" или "по существу насыщенные". Обычно под "по существу ненасыщенным" понимается диеновый эластомер, полученный, по меньшей мере в части, из сопряженных диеновых мономеров, имеющих долю диеновых единиц, или звеньев (сопряженных диенов), которая выше 15% (моль%); так что, например, такие диеновые эластомеры, как бутилкаучуки или сополимеры диенов и альфа-олефинов типа EPDM, не подпадают в приведенное выше определение и могут быть отнесены, в частности, к "по существу насыщенным" диеновым эластомерам (доля звеньев, происходящих из диенов, низкая или очень низкая, всегда ниже 15%). В частности, в категории "по существу ненасыщенных" диеновых эластомеров под "сильно ненасыщенным" диеновым эластомером понимается диеновый эластомер, у которого доля звеньев диенового происхождения (сопряженных диенов) выше 50%.

Среди диеновых эластомеров различают, кроме того, натуральный каучук и синтетические эластомеры.

Что касается натурального каучука (NR), который особенно подходит для изобретения, то он существует в различных формах, как это подробно рассмотрено в главе 3 "Latex concentrates: properties and composition", K.F. Gaseley, A.D.T. Gordon, T.D. Pendle, в "Naturel Rubber Science and Technology", A.D. Roberts, Oxford University Press - 1988.

В частности, выпускается несколько форм натурального каучукового латекса: натуральный каучуковый латекс, называемый "плантационным" ("field latex"), натуральные каучуковые латексы, называемые "концентрированными" ("concentrated natural rubber latex"), эпоксицированные латексы ("ENR"), депротеинизированные латексы, а также подвулканизированные латексы. Плантационный натуральный каучуковый латекс представляет собой латекс, в который был добавлен аммиак, чтобы предотвратить преждевременную коагуляцию, а концентрированный натуральный каучуковый латекс соответствует плантационному латексу, который подвергся соответствующей промывной обработке с последующим новым концентрированием. Различные категории концентрированного натурального каучукового латекса перечислены, в частности, в соответствии с нормой ASTM D1076-06. Среди концентрированных натуральных каучуковых латексов различают, в частности, концентрированные натуральные каучуковые латексы марки, называемой "НА" (high ammonia - с высоким содержанием аммиака), и марки, называемой "ЛА"; для изобретения будет благоприятно использоваться концентрированной натуральный каучуковый латекс марки НА.

Латекс может применяться напрямую или предварительно быть разбавлен в воде для облегчения обращения с ним.

Под синтетическими диеновыми эластомерами, подходящими для применения согласно изобретению, более конкретно понимаются:

(a) - любой гомополимер, полученный полимеризацией сопряженного диенового мономера, содержащего от 4 до 12 атомов углерода;

(b) - любой сополимер, полученный сополимеризацией одного или нескольких сопряженных диенов друг с другом или с одним или несколькими винилароматическими соединениями, содержащими от 8 до 20 атомов углерода;

(c) - тройной сополимер, полученный сополимеризацией этилена, α -олефина, содержащего от 3 до 6 атомов углерода, с несопряженным диеновым мономером, содержащим от 6 до 12 атомов углерода, как, например, эластомеры, полученные из этилена и пропилена с несопряженным диеновым мономером указанного выше типа, таким, в частности, как гексадиен-1,4, этилиденнорборнен, дициклопентадиен;

(d) - сополимер изобутена и изопрена (бутилкаучук), а также галогенированные варианты этого типа сополимера, в частности, хлорированные или бромированные.

В качестве сопряженных диенов подходят, в частности, 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен, 2,3-ди(C_1 - C_5 -алкил)-1,3-бутадиены, такие, например, как 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, арил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен. В качестве винилароматических соединений подходят, например, стирол, орто-, мета-, пара-метилстирол, коммерческая смесь "винил-толуол", пара-трет-бутилстирол, метоксистираны, хлорстираны, винилмезитилен, дивинилбензол, винилнафталин.

Сополимеры могут содержать от 99% до 20 вес.% диеновых звеньев и от 1% до 80 вес.% винилароматических звеньев. Эластомеры могут иметь любую микроструктуру, которая зависит от применяемых условий полимеризации, в частности, от присутствия

или отсутствия модификатора и/или агента рандомизации и от количеств используемых модификатора и/или агента рандомизации. Эластомеры могут быть, например, блочными, статистическими, секвенированными, микросеквенированными, и могут быть получены в дисперсии или в растворе; они могут быть связанными, и/или

5 звездчатыми, или же могут быть функционализированы связывающим агентом и/или агентом образования звезд, или агентом функционализации. Для связывания с сажей можно назвать, например, функциональные группы, содержащие связь C-Sn, или функциональные аминогруппы, такие, например, как аминобензофенон; для связывания с неорганическим усиливающим наполнителем, таким как кремнезем, можно назвать,

10 например, силанольные или полисилоксановые функциональные группы, имеющие на конце силанол (какие описаны, например, в документах FR 2740778 или US 6013718 и WO2008/141702), алкоксисилановые группы (какие описаны, например, в FR 2765882 или US 5977238), карбоксильные группы (какие описаны, например, в WO 01/92402 или в US 6815473, WO 2004/096865 или US 2006/0089445) или же группы простого полиэфира

15 (какие описаны, например, в EP 1127909 или US 6503973, WO2009/000750 и WO2009/000752). В качестве других примеров функционализированных эластомеров можно назвать также эластомеры (такие как SBR, BR, NR или IR) эпоксицированного типа.

Подходят полибутадиены, в частности, те, у которых содержание (в мольных %) звеньев -1,2 составляет от 4% до 80%, или у которых содержание (моль%) цис-1,4 звеньев

20 выше 80%, полиизопрены, бутадиен-стирольные сополимеры, в частности, имеющие Tg (температуру стеклования, Tg измеряют согласно ASTM D3418) в интервале от 0°C до -70°C, в частности, от -10°C до -60°C, содержание стирола от 5% до 60 вес.%, в частности, от 20% до 50%, содержание (моль%) связей -1,2 в бутадиеновой части составляет от 4% до 75%, содержание (моль%) связей транс-1,4 составляет от 10% до

25 80%; сополимеры бутадиена с изопреном, в частности, те, у которых содержание изопрена составляет от 5% до 90 вес.%, и Tg лежит в диапазоне от -40°C до -80°C, сополимеры изопрена со стиролом, в частности, те, у которых содержание стирола составляет от 5% до 50 вес.%, и Tg составляет от -5°C до -50°C. В случае сополимеров бутадиен-стирол-изопрен подходят, в частности, сополимеры, имеющие содержание

30 стирола от 5% до 50 вес.%, в частности, от 10% до 40%, содержание изопрена от 15% до 60 вес.%, в частности, от 20% до 50%, содержание бутадиена от 5% до 50 вес.%, в частности, от 20% до 40%, содержание (в мольных %) звеньев -1,2 в бутадиеновой части составляет от 4% до 85%, содержание (моль%) звеньев транс-1,4 в бутадиеновой части составляет от 6% до 80%, суммарное содержание (моль%) звеньев -1,2 и -3,4 в

35 изопреновой части составляет от 5% до 70%, и содержание (моль%) звеньев транс-1,4 в изопреновой части составляет от 10% до 50%, и, более общо, любой сополимер бутадиен-стирол-изопрен, имеющий Tg в интервале от -5°C до -70°C.

Итак, синтетический диеновый эластомер или эластомеры согласно изобретению предпочтительно выбирают из группы сильно ненасыщенных диеновых эластомеров,

40 состоящей из полибутадиенов (сокращенно "BR"), синтетических полиизопренов (IR), сополимеров бутадиена, сополимеров изопрена и смесей этих эластомеров. Такие сополимеры более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из бутадиен-стирольных сополимеров (SBR), сополимеров изопрена с бутадиеном (BIR), сополимеров изопрена со стиролом (SIR) и сополимеров изопрен-бутадиен-стирол (SBIR).

45 Так, что касается синтетического эластомерного латекса, он может состоять, в частности, из синтетического диенового эластомера, уже находящегося в виде эмульсии (например, бутадиен-стирольный сополимер, SBR, полученный в эмульсии), или из синтетического диенового эластомера, изначально находящегося в растворе (например,

SBR, полученный в растворе), который эмульгируют в смеси органического растворителя и воды, обычно с помощью поверхностно-активного вещества.

Особенно подходит для изобретения латекс SBR, в частности, SBR, полученный в эмульсии ("ESBR"), или SBR, полученный в растворе ("SSBR"), еще более конкретно, SBR, полученный в эмульсии.

Существует два больших типа процессов эмульсионной сополимеризации стирола и бутадиена, один из них, называемый горячим способом (проводимый при температуре около 50°C), подходит для получения сильно разветвленного SBR, тогда как другой, или холодный способ (проводимый при температуре, которая может варьироваться от 15°C до 40°C), позволяет получать более линейные SBR.

Для подробного описания эффективности многих эмульгаторов, использующихся в указанном горячем способе (в зависимости от содержания указанных эмульгаторов), можно сослаться, например, на две статьи C.W. Carr, I.M. Kolthoff, E.J. Meehan, University of Minesota, Minneapolis, Minesota, которые опубликованы в Journal of Polymer Science, 1950, Vol. 5, no. 2, pp. 201-206, и 1951, Vol. 6, no. 1, pp. 73-81.

Что касается сравнительных примеров применения указанного холодного способа, можно сослаться, например, на статью в Industrial and Engineering Chemistry, 1948, Vol. 40, no. 5, pp. 932-937, E.J. Vandenberg, G.E. Hulse, Hercules Powder Company, Wilmington, Delaware, и на статью в Industrial and Engineering Chemistry, 1954, Vol. 46, no. 5, pp. 1065-1073, J.R. Miller, H.E. Diem, B.F. Goodrich Chemical Co., Akron, Ohio.

В случае эластомера SBR (ESBR или SSBR) используется, в частности, SBR, у которого среднее содержание стирола составляет, например, от 20% до 35 вес.%, или SBR с повышенным содержанием стирола, например, от 35 до 45%, причем содержание винильных связей в бутадиеновой части составляет от 15% до 70%, содержание (моль%) связей транс-1,4 составляет от 15% до 75%, и Tg составляет от -10°C до -55°C; такой SBR можно с выгодой использовать в смеси с BR, предпочтительно имеющим более 90% (моль%) связей цис-1,4.

Отметим, что можно предусмотреть использование одного или нескольких натуральных каучуковых латексов в смеси, одного или несколько синтетических каучуковых латексов в смеси или смесь одного или нескольких натуральных каучуковых латексов с одним или несколькими синтетическими каучуковыми латексами.

II-3) Объединение двух дисперсий

Две дисперсии приводят в контакт. Чтобы позволить хорошее смешивание этих растворов, их, например, наливают в химический стакан при перемешивании магнитной мешалкой. Можно также использовать устройство любого типа, позволяющее "эффективно" смешивать два продукта в жидкой фазе, так, можно использовать статическую мешалку, такую как статические смесители, выпускаемые компаниями Noritake Co., Limited, TАН (США), KOFLO (США) или TOKUSHU KIKА KOGYO Co., Ltd., или мешалку с высоким сдвиговым усилием, такую как смесители, выпускаемые TOKUSHU KIKА KOGYO Co., Ltd. или компанией PUC (Германия), компанией CAVITRON (Германия) или компанией SILVERSON (Великобритания).

Ясно, что чем эффективнее этап смешивания, тем лучше дисперсия. Поэтому предпочтительны такие смесители, как мешалки с большими сдвиговыми усилиями.

На этой фазе смешивания двух дисперсий, коагулят эластомера и оксида кремния образуется либо в виде единственного твердого компонента раствора, либо в виде множества отдельных твердых элементов.

Как только произошло объединение двух дисперсий, измеряют pH, называемый здесь pH композиции, этой новой дисперсии, согласно протоколу, описанному выше в разделе

испытаний.

Неожиданно было обнаружено, что необходим рН композиции выше 4, чтобы эффективно получать коагулят, с эффективностью коагуляции, больше или равной 80%, что соответствует получению маточной смеси, удовлетворяющей исходному весовому отношению наполнителя к эластомеру, то есть отклонение в 20% от отношения, рассчитанного вначале, считается приемлемым.

В частности, рН композиции составляет от 4 до 10, предпочтительно от 8 до 10.

Объемы двух дисперсий, которые нужно объединить, в частности, объем дисперсии оксида кремния, зависит от доли оксида кремния, намеченной для получаемой маточной смеси. Таким образом, объем будет соответственно подгоняться. Благоприятно, содержание оксида кремния, желательное для маточной смеси, составляет от 20 до 150 phr (частей на сто весовых частей эластомера), предпочтительно от 30 до 100 phr, еще более предпочтительно от 30 до 90 phr, еще более предпочтительно от 30 до 70 phr.

II-4) Извлечение образованной твердой фазы

Собранные твердые вещества фильтруют или центрифугируют. В действительности операция фильтрования, которая может быть осуществлена с помощью фильтровальной сетки, может оказаться неподходящей, когда коагулят находится в виде множества мелких твердых элементов. В таком случае предпочтительно проводят дополнительную операцию центрифугирования.

По окончании этого этапа фильтрации или центрифугирования полученный коагулят сушат, например, в сушильном шкафу.

После этой операции переходят к измерению содержания наполнителя методом ТГА и эффективности коагуляции.

II-5) Каучуковая композиция

Полученные таким образом маточные смеси могут с выгодой применяться в каучуковых композициях, в частности, для шин.

Специалист знает, что очень большое количество алюминия в таких каучуковых композициях может привести к трудностям с вулканизацией, поэтому долю алюминия, присутствующего в маточной смеси, предпочтительно ограничить, ограничивая степень легирования оксида кремния величиной 3,5 вес. %.

Каучуковые композиции для шин на основе маточных смесей по изобретению содержат также, как известно, связывающий агент и вулканизационную систему.

Напомним, здесь, что под "связывающим агентом" понимается, как известно, агент, способный установить достаточную связь, химической и/или физической природы, между неорганическим наполнителем и диеновым эластомером; такой связывающий агент, по меньшей мере бифункциональный, имеет, например, упрощенную общую формулу "Y-Z-X", в которой:

- Y означает функциональную группу (группа "Y"), которая способна связываться физически и/или химически с неорганическим наполнителем, причем такая связь может устанавливаться, например, между атомом кремния связывающего агента и гидроксильными группами (ОН) поверхности неорганического наполнителя (например, силанольными группами поверхности, когда речь идет об оксиде кремния);

- X означает функциональную группу (группа "X"), которая способна связываться физически и/или химически с диеновым эластомером, например, посредством атома серы;

- Z означает двухвалентную группу, позволяющую связать Y и X.

Связывающие агенты, в частности, для связи оксида кремния с диеновым эластомером, были описаны в очень большом числе документов, наиболее известными

являются бифункциональные органосиланы, несущие алкоксильные группы (то есть, по определению, "алкоксисиланы") в качестве групп "Y", а в качестве групп "X" содержащие группы, способные реагировать с диеновым эластомером, такие, например, как полисульфидные группы.

Из известных алкоксисилан-полисульфидных соединений следует особо назвать бис-3-триэтоксисилилпропилтетрасульфид (сокращенно "TESPT") формулы $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$, выпускаемый, в частности, компанией Degussa под наименованием "Si69" (или "X50S", когда он нанесен в концентрации 50 вес.% на сажу), в виде коммерческой смеси полисульфидов S_x со средним значением x , близким к 4.

Следует отметить, что можно предусмотреть введение связывающего агента при приготовлении маточной смеси, чтобы сразу получить маточную смесь эластомера и оксида кремния, содержащую также связывающий агент. Таким образом, связывающий агент может добавляться перед или на стадии контакта водной дисперсии легированного оксида кремния и латекса диенового эластомера.

Эти каучуковые композиции согласно изобретению могут содержать также все или часть обычных добавок, традиционно использующихся в эластомерных композициях, предназначенных для получения шин, в частности, поверхностей качения, такие, например, как пластификаторы или расширительные масла, причем последние могут быть ароматическими или неароматическими, пигменты, защитные агенты, такие как воски-антиозонанты, химические антиозонанты, антиоксиданты, вещества, повышающие усталостную прочность, усиливающие смолы, акцепторы (например, новолачные фенольные смолы) или доноры метилена (например, НМТ или НЗМ), какие описаны, например, в заявке WO 02/10269, сшивающая система на основе либо серы, либо доноров серы, и/или пероксида, и/или бисмалеимидов, ускорители вулканизации, активаторы вулканизации.

Предпочтительно, эти композиции содержат в качестве предпочтительного неароматического или слабо ароматического пластификатора по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из нефтяных масел, парафиновых масел, масел MES, масел TDAE, сложных эфиров (в частности, триолеатов) глицерина, пластифицирующих углеводородных смол, имеющих высокую T_g , предпочтительно выше 30°C, и смеси таких соединений.

Эти композиции могут также содержать, в дополнение к связывающим агентам, активаторы связывания, агенты покрытия неорганических усиливающих наполнителей (содержащие, например, только группу Y), или, более общо, вспомогательные агенты, облегчающие обработку, способные, как известно, благодаря улучшению дисперсии неорганического наполнителя в каучуковой матрице и благодаря снижению вязкости композиций, улучшить их способность к обработке в сыром состоянии, такими агентами являются, например, гидролизующиеся силаны, такие как алкилалкоксисиланы (в частности, алкилтриэтоксисиланы), полиолы, простые полиэфиры, (например, полиэтиленгликоли), первичные, вторичные или третичные амины (например, триалканоламины), гидроксिलированные или гидролизующиеся полиорганосилоксаны, например, α,ω -дигидроксиполиорганосилоксаны (в частности, α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны), жирные кислоты, такие как, например, стеариновая кислота.

Описанные выше добавки, масла, антиоксиданты, агенты покрытия могут также вводиться в маточную смесь до образования коагулята.

II-6) Получение каучуковых композиций

Каучуковые композиции согласно изобретению получают в подходящих смесителях, используя две последовательные стадии, согласно общей процедуре, хорошо известной специалисту: первая стадия термомеханической работы или размешивания (иногда называемая "непродуктивной" стадией) при высокой температуре, до максимальной температуры, составляющей от 130°C до 200°C, предпочтительно от 145°C до 185°C, за которой следует вторая стадия механической работы (иногда называемая "продуктивной") при более низкой температуре, обычно ниже 120°C, например, от 60°C до 100°C, т.е. завершающая стадия, в ходе которой вводят сшивающую или вулканизационную систему.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения, все основные компоненты композиций по изобретению, за исключением вулканизационной системы, а именно, маточную смесь, связывающий агент (если он еще не присутствует в маточной смеси) и при необходимости сажу, вводят при тщательном размешивании в диеновый эластомер в ходе первой стадии, называемой непродуктивной, то есть вводят в смеситель по меньшей мере эти разные основные компоненты и размешивают термомеханически, в один или несколько этапов, до достижения максимальной температуры, составляющей от 130°C до 200°C, предпочтительно от 145°C до 185°C.

В качестве примера, первая (непродуктивная) стадия проводится за один термомеханический этап, в ходе которого в подходящий смеситель, такой как обычный внутренний смеситель, вводят все необходимые компоненты, возможные агенты покрытия или дополнительные агенты, облегчающие обработку, и различные другие добавки, за исключением вулканизационной системы. Полная продолжительность размешивания на этой непродуктивной стадии предпочтительно составляет от 1 до 15 мин. После охлаждения смеси, полученной в ходе первой непродуктивной стадии, вводят затем, обычно во внешний смеситель, такой как валковый смеситель, вулканизационную систему; все это затем перемешивают (продуктивная стадия) в течение нескольких минут, например, от 2 до 15 мин.

Когда используется агент покрытия, его введение можно осуществить полностью на непродуктивной стадии, одновременно с неорганическим наполнителем, или же полностью на продуктивной стадии, одновременно с вулканизационной системой, или же разделить введение на обе последовательные стадии.

Следует отметить, что можно вводить весь или часть агента покрытия в нанесенной форме (причем нанесение на подложку производится заранее) на твердый материал, совместимый с химическими структурами, соответствующими этому соединению.

Например, при разделении ввода между двумя вышеуказанными стадиями может быть выгодным вводить вторую часть агента покрытия во внешний смеситель, после нанесения на подложку, чтобы облегчить введение агента и его диспергирование.

Сшивающая система предпочтительно является вулканизационной системой, то есть системой на основе серы (или агента - донора серы) и главного ускорителя вулканизации. К этой базовой вулканизационной системе будут добавлять, вводя в ходе первой, непродуктивной стадии и/или в ходе продуктивной стадии, какие описываются позднее, различные вторичные ускорители или известные активаторы вулканизации, такие как оксид цинка, стеариновая кислота или эквивалентные соединения, гуанидиновые производные (в частности, дифенилгуанидин).

Сера используется в предпочтительном содержании от 0,5 до 12 phr, в частности, от 1 до 10 phr. Главный ускоритель вулканизации используется в предпочтительном содержании от 0,5 до 10 phr, более предпочтительно от 0,5 до 5,0 phr.

В качестве ускорителя (главного или вторичного) можно использовать любое

соединение, способное действовать как ускоритель вулканизации диеновых эластомеров в присутствии серы, в частности, ускорители типа тиазолов, а также их производные, ускорители типа тиурамов, дитиокарбаматов цинка. Эти ускорители выбраны, например, из группы, состоящей из 2-меркаптобензотиазилдисульфида (сокращенно MBTS), тетрабензилтиурамдисульфида ("TBZTD"), N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамида (CBS), N,N-дициклогексил-2-бензотиазилсульфенамида (сокращенно DCBS), N-трет-бутил-2-бензотиазилсульфенамида (сокращенно TBBS), N-трет-бутил-2-бензотиазилсульфенимида (сокращенно TBSI), дибензилдитиокарбамата цинка (сокращенно ZBEC), и смесей этих соединений.

Конечную композицию, полученную таким образом, можно затем прокатывать, например, в форму листа или пластины, в частности, для определения характеристик в лаборатории, или же экструдировать, например, получая резиновый профиль, используемый, например, в качестве поверхности качения шины для туристического транспорта.

III Примеры осуществления изобретения

III.1 Получение оксида кремния, легированного алюминием

Методика проведения реакции легирования Al, осуществляемой в лаборатории (желаемая степень легирования 5 вес.%)

Реакция легирования алюминием оксида кремния, выпускаемого в продажу под наименованием Zeosil Z1165MP компанией Rhodia, с желаемой степенью 5 вес.% (теоретическая масса полученного легированного продукта: 165,30 г)

- для желаемых 5 вес.% Al вводят 6,2 вес.% Al, так как эффективность легирования составляет примерно 70-80 вес.% (источник: патент WO2002051750 A1),

- при добавлении сульфата алюминия поддерживают pH 7,5, чтобы предотвратить сильное повышение вязкости среды.

Оборудование:

- 1 реактор с двойными стенками объемом 5 л, снабженный перемешивающими лопатками, шестигранный из тефлона,

- 1 мотор мешалки Heidolf, модель RZR2101,

- 1 термостатированная баня Huber, модель CC245,

- 2 перистальтических насоса Masterflex (модель 7523-25 для 10-600 об/мин или модель 7523-37 для 1-100 об/мин), оборудованных легкой насосной насадкой, модель 7518-60,

- 1 электрод для измерения pH Mettler Toledo Inlab®Reach Pro калиброванный, с компенсацией температуры + 1 pH-метр Mettler Toledo MP225,

- 1 магнитная мешалка + 1 сердечник мешалки

- трубки TYGON, стеклянные,

- гомогенизатор ротор-статор ultra-Turrax® T25B, снабженный валом генератора, гарнитура N, тип S25N-18G и генератором Vibracell производства SONICS et Materials Inc, мощностью 1500 Ватт, с пьезоэлектрическим преобразователем с кристаллом PZT (позиция 75010), бустером для зонда и зондом из титанового сплава диаметром 19 мм (для высоты 127 мм).

Реактивы представлены в следующей таблице:

Скорость добавления в среду	Реактивы	Точность	Количества
-	160MP	MV: 6,26 вес.%	157,43 г в сухом эквиваленте, или 167,95 г как отвешено
-	деминерализованная вода		3,935 л
15 мл/мин	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	водный раствор $Al_2(SO_4)_3$ 208 г/л (ок. 350 мл)	131,05 г в 258,78 г воды

11-15 мл/мин	NaOH	5M	ок. 280 мл
15 мл/мин	H ₂ SO ₄	0,82M	ок. 90 мл

Методика

Содержимое 2 химических стаканов [2*(83,97 г 160MP в 485,17 г воды)] подвергают сдвиговым усилиям с помощью вышеуказанного гомогенизатора в течение 5 мин при 17500 об/мин, затем в течение 8 мин обрабатывают ультразвуком на 100% максимальной мощности зонда (1500 Вт).

Гомогенизированную таким образом суспензию вводят в реактор и добавляют 2964,67 мл деминерализованной воды, чтобы получить исходную концентрацию 40 г/л, т.е. 3,8 вес.%.

Среду перемешивают на 650 об/мин и нагревают до 60°C (контроль с помощью датчика температуры, встроенного в электрод, и регулирование этой температуры).

Добавляют соль Al₂(SO₄)₃·18H₂O со скоростью 15 мл/мин и стабилизируют pH среды на 7,5 путем одновременного добавления гидроксида натрия.

Реакционную среду продолжают перемешивать и нагревать в течение 30 минут (установка pH на 7,5), затем pH снижают до 4,5 путем добавления H₂SO₄.

Снова выдерживают при перемешивании и высокой температуре в течение 10 мин со стабилизацией pH на 4,5, затем отжимают и полученный таким образом остаток наполнителя промывают 10 л деминерализованной воды, с помощью обезвоживающей центрифуги типа RC30VxR, выпускаемой компанией Rousselet Centrifugation S.A.

Полученный осадок суспендируют в деминерализованной воде до концентрации примерно 10 вес.%.

Проводят измерение летучих веществ в суспензии, содержащейся в склянке с суспензией (для ее использования при получении маточных смесей), чтобы знать точную массовую концентрацию суспензии.

Оборудование:

- галогеновый анализатор влажности (= термовесы) Mettler Toledo, модель HR73, соединенный с компьютером,

- одноразовый алюминиевый тигель (расходуемый, адаптированный к прибору).

Методика

После внесения информации об образцах, условиях измерения (160°C без перепада температуры, продолжительность 30 минут) и тарирования алюминиевого тигля, в тигель вводят примерно 2,5 г образца и запускают измерение.

Протокол, которому нужно следовать при разных степенях легирования, является идентичным, за исключением количества соли - предшественника алюминия, вводимой так, как это указано в следующей таблице 1, в которой количества используемой соли алюминия приводятся в зависимости от желаемой степени легирования.

Таблица 1

Легирование Al	
Желаемая степень легирования (вес.%)	Масса соли алюминия (г)
5	131,05
3,5	82,37
2,5	52,42
1	19,44

III.2 Приготовление маточных смесей

Полученные ранее оксиды кремния, легированные алюминием, диспергируют в воде, чтобы получить концентрацию оксида кремния в воде 4 вес.%.

Каждую дисперсию оксида кремния, обработанную ультразвуком, а затем

перемешиваемую 10 минут (возможное регулирование pH в последнюю минуту), приводят в контакт с концентрированным латексом натурального каучука в условиях перемешивания магнитной мешалкой, причем водную дисперсию оксида кремния очень быстро выливают в этот латекс.

- 5 Объем водной дисперсии легированного оксида кремния относительно объема латекса подбирают в зависимости от концентрации оксида кремния и концентрации латекса, чтобы иметь на стадии контакта двух дисперсий (оксид кремния и латекс эластомера) желаемый pH композиции.

10 Для примеров выбирали количество оксида кремния 50 весовых частей на сто частей эластомера, что соответствует здесь 50 рсто (действительно, описанные здесь маточные смеси содержат только оксид кремния и диеновый эластомер).

После того как вся водная дисперсия легированного оксида кремния была налита, в смесь вводят электрод для измерения pH, чтобы измерить pH композиции.

- 15 Как уже пояснялось ранее, чтобы получить желаемый pH, нужно подбирать pH водной дисперсии легированного оксида кремния после приложения к ней сдвиговых усилий, но перед ее контактом с латексом. Таким образом, необходимо провести эксперименты, чтобы подобрать pH водной дисперсии легированного оксида кремния.

Перед извлечением образованного коагулята перемешивание смеси магнитной мешалкой продолжают несколько минут.

- 20 Чтобы иметь для разных опытов идентичные рабочие условия, образованный коагулят или образованные твердые вещества (обычно называемые "крошкой") центрифугируют, в том числе в случае, когда внешний вид коагулята позволяет предусмотреть операцию фильтрации.

25 Центрифугирование проводят после переноса в бутылку Nalgene емкостью 250 мл на ковшовой центрифуге Sigma 4K15 при 8000 об/мин в течение 10 минут.

Собранный таким образом коагулят сушат в лабораторном вытяжном шкафу при температуре окружающей среды в течение 24 часов, затем в сушильном шкафу в течение 24 ч при 65°C под давлением 300 мбар, чтобы удалить последние следы воды.

- 30 Затем приступают к измерению содержания наполнителя методом ТГА и эффективности коагуляции.

III-3 Пример 1

Целью этого примера было продемонстрировать хороший эффект способа по изобретению, в частности, что касается измеренного pH композиции.

- 35 Опыты E1, E2 и E3 проводились в соответствии со способом, подробно описанным в предыдущем пункте, с:

- концентрированным латексом натурального каучука "High Ammonia", поставщик ВЕЕТЕХ, имеющим измеренный сухой экстракт 61,68%, который разбавляли в 2 раза,
- оксидом кремния, легированным алюминием, со степенью легирования 2,5 вес.%,
- количеством оксида кремния на стадии контакта двух дисперсий 50 phr.

- 40 Единственная разница между этими тремя опытами в процессе обработки, подробно описанном ранее, состояла в модификации pH водной дисперсии легированного оксида кремния, чтобы изменить pH композиции.

- 45 Так, опыты E1, E2 и E3 отличались друг от друга значениями pH композиции на стадии контакта дисперсий (водная дисперсия оксида кремния и латекс эластомера) следующим образом:

- для E1 pH композиции составлял 3,7,
- для E2 pH композиции составлял 6,5,
- для E3 pH композиции составлял 9 (отметим, что для получения этого pH композиции

не нужно было добавлять кислоту в водную дисперсию оксида кремния).

Результаты (эффективность и доля наполнителя), полученные для этих трех опытов, представлены в следующей таблице 2.

Таблица 2			
Опыт	pH композиции	Эффективность (вес.%)	Содержание наполнителя (рсто)
E1	3,7	87,7	38,5
E2	6,5	94	43,6
E3	9	92,7	46,0

Для опыта E1 (в котором pH композиции равен 3,7) установлено, что доля оксида кремния не соответствует приемлемым допускам ("отклонение 20% от целевых 50 рсто). Для опытов E2 и E3 одновременно получены приемлемые содержания оксида кремния (лежащие в интервале от 40 рсто до 60 рсто) и эффективность выше 80%.

Четко выявилось, что важно находиться в области указанных pH, чтобы отвечать желательным критериям в отношении соблюдения доли наполнителя и получаемой эффективности.

III-4 Пример 2

Целью этого примера было продемонстрировать хороший эффект от способа по изобретению, в частности, что касается степени легирования оксида кремния.

Опыты E'1, E'2 и E'3 проводились в соответствии со способом, подробно описанным в предыдущем пункте, с:

- концентрированным латексом натурального каучука, идентичным латексу из примера 1,
- pH композиции 8,
- количеством оксида кремния на стадии контакта двух дисперсий 50 phr.

Единственная разница между этими тремя опытами состояла в степени легирования оксида кремния. Так, опыты E'1, E'2 и E'3 отличались следующим:

- для E'1 степень легирования оксида кремния составляла 1 вес.%,
- для E'2 степень легирования оксида кремния составляла 3,5 вес.%,
- для E'3 степень легирования оксида кремния составляла 5 вес.%.

Результаты, полученные для всех трех опытов, представлены в следующей таблице 3.

Таблица 3			
Опыт	Степень легирования	Эффективность (вес.%)	Содержание наполнителя (рсто)
E'1	1	-	-
E'2	3,5	94,3	44,9
E'3	5	96	44,2

Опыт E'1 не позволил коагулировать эластомер с легированным оксидом кремния. На этапе извлечения центрифугированием произошло расслоение смеси оксида кремния и латекса, таким образом, никакого коагулята не было получено.

Опыты E'2 и E'3 позволяют получить маточные смеси с выходами больше 80%, а также с долей оксида кремния, удовлетворяющей отклонению 20% от желаемых 50 рсто.

Формула изобретения

1. Способ получения маточной смеси диенового эластомера и оксида кремния, включающий следующие последовательные этапы:

- легирование оксида кремния алюминием,
- приготовление по меньшей мере одной дисперсии легированного таким способом

оксида кремния в воде,

- приведение в контакт и смешивание водной дисперсии легированного оксида кремния и по меньшей мере одного концентрированного латекса натурального каучука с получением коагулята,

5 - извлечение коагулята,

- сушку извлеченного коагулята для получения маточной смеси, причем и pH композиции на стадии контакта выше 4.

2. Способ по п. 1, в котором этап извлечения коагулята осуществляют операцией фильтрации.

10 3. Способ по п. 1, в котором этап извлечения коагулята осуществляют операцией центрифугирования.

4. Способ по п. 1, в котором оксид кремния является осажденным оксидом кремния.

5. Способ по п. 1, в котором степень легирования алюминием оксида кремния больше или равна 2 вес. %.

15 6. Способ по п. 5, в котором степень легирования алюминием оксида кремния выше 2,5 вес. %.

7. Способ по п. 1, в котором pH композиции ниже 10.

8. Способ по п. 7, в котором pH композиции составляет от 8 до 10.

9. Способ по п. 1, в котором количество оксида кремния на
20 стадии контакта двух дисперсий составляет от 20 phr до 150 phr (частей на сто весовых частей эластомера).

10. Способ по п. 9, в котором количество оксида кремния на стадии контакта двух дисперсий составляет от 30 phr до 100 phr.

11. Способ по п. 10, в котором количество оксида кремния на стадии контакта двух
25 дисперсий составляет от 30 phr до 90 phr.

12. Способ по п. 1, в котором водную дисперсию связывающего агента добавляют перед или на стадии контакта водной дисперсии легированного оксида кремния и латекса диенового эластомера.

13. Маточная смесь диенового эластомера и оксида кремния, полученная по любому
30 из пп. 1-12.

14. Маточная смесь по п. 13, в которой содержание оксида кремния составляет от 20 phr до 150 phr.

15. Маточная смесь по любому из пп. 13 или 14, в которой содержание оксида кремния составляет от 30 phr до 100 phr.

35 16. Маточная смесь по п. 15, в которой содержание оксида кремния составляет от 30 phr до 90 phr, предпочтительно от 30 до 70 phr.

17. Каучуковая композиция на основе по меньшей мере одной маточной смеси диенового эластомера и оксида кремния, полученной по любому из пп. 1-12.

40

45