

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 026303

(13) В1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2017.03.31**

(51) Int. Cl. **B60C 1/00** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08K 9/02** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201071051**

(22) Дата подачи заявки  
**2009.03.09**

---

(54) **ДИЕНОВАЯ КАУЧУКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПНЕВМАТИЧЕСКОЙ ШИНЫ,  
СОДЕРЖАЩАЯ ДИОКСИД КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ УСИЛИВАЮЩЕГО  
НАПОЛНИТЕЛЯ**

---

(31) **0851524**

(56) **WO-A-03016387**  
US-A1-2007208127  
EP-A-1529802

(32) **2008.03.10**

(33) **FR**

(43) **2011.04.29**

(86) **PCT/EP2009/052736**

(87) **WO 2009/112463 2009.09.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ  
ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН (FR);  
МИШЛЕН РЕШЕРШ Э ТЕКНИК  
С.А. (CH)**

(72) Изобретатель:

**Томассон Дамьян, Аллен  
Эмманюэль, Эрнанде Жюльен (FR)**

(74) Представитель:

**Харин А.В., Котов И.О., Буре Н.Н.,  
Стойко Г.В. (RU)**

**026303**  
**В1**

---

(57) Изобретение относится к диеновой каучуковой композиции для пневматической шины на основе по меньшей мере (i) одного диенового эластомера, (ii) одного усиливающего неорганического наполнителя, (iii) одного агента связывания, обеспечивающего связь между неорганическим наполнителем и эластомером, причем указанный неорганический наполнитель содержит по меньшей мере один диоксид кремния, который можно получить способом получения, содержащим взаимодействие силиката с подкисляющим агентом, в результате чего получают суспензию диоксида кремния с последующим отделением и сушкой этой суспензии, отличающейся тем, что взаимодействие между силикатом и подкисляющим агентом осуществляют на следующих последовательных стадиях: (i) приводят в контакт (смешивают) водную суспензию осажденного диоксида кремния, имеющую pH от 2,5 до 5,3, с подкисляющим агентом и силикатом так, чтобы поддерживать pH реакционной среды от 2,5 до 5,3, (ii) в полученную водную реакционную среду вводят силикат до повышения значения pH реакционной среды в диапазоне от 4,7 до 6,3.

**B1**

**026303**

Настоящее изобретение относится к диеновым каучуковым композициям, усиленным неорганическим наполнителем, предназначенным для производства пневматических шин или полуфабрикатов для пневматических шин, в частности для протекторов этих пневматических шин.

Известно, что для получения оптимальных усиливающих свойств, которые придает наполнитель протектору пневматической шины, а также высокой износостойкости, этот наполнитель должен главным образом присутствовать в эластомерной матрице в конечной форме, которая является одновременно наиболее мелкодисперсной и наиболее однородно распределенной. Такие условия могут быть реализованы, только если этот наполнитель обладает очень хорошей способностью, с одной стороны, к внедрению в матрицу при смешивании с эластомером и к дезагломерированию и, с другой стороны, к однородному диспергированию в этой матрице.

Как известно, газовая сажа обладает такими свойствами, что обычно не относится к неорганическим наполнителям, в частности диоксиду кремния. Действительно, из-за взаимного сродства эти частицы неорганического наполнителя имеют досадную тенденцию слипаться друг с другом в эластомерной матрице. Нежелательным следствием этих взаимодействий является ограничение диспергирования наполнителя и, следовательно, усиливающие свойства на значительно более низком уровне, чем тот, который теоретически можно достигнуть, если бы все связи (неорганический наполнитель/эластомер), которые можно создать в процессе смешения, действительно образовались; с другой стороны, эти взаимодействия имеют тенденцию к повышению консистенции в сырье состояниях каучуковых композиций и, следовательно, к затруднению обрабатываемости (processability) по сравнению с присутствием сажи.

С тех пор как экономия горючего и охрана окружающей среды стали приоритетными, появилась необходимость в производстве пневматических шин с меньшим сопротивлением качению без ущерба для износостойкости.

Это стало, в частности, возможным благодаря использованию в протекторах этих пневматических шин новых каучуковых композиций, усиленных неорганическими наполнителями, в частности специфическим диоксидом кремния высокодисперсного типа, способного конкурировать с точки зрения усиления с традиционной для пневматических шин газовой сажей, обеспечивая композициям более слабый гистерезис, синоним более низкого сопротивления качению пневматических шин, их содержащих, а также улучшенное сцепление с мокрым, заснеженным или обледенелым покрытием.

Протекторы, содержащие в качестве наполнителя такие высокодисперсные диоксиды кремния (обозначаемые "HD" или "HDS" для "highly dispersible" или "highly dispersible silica"), применяемые в пневматических шинах с низким сопротивлением качению, иногда называемых "зеленые шины" из-за экономии энергии, которая предоставляется пользователю ("Green Type concept"), были многократно описаны. В частности, можно назвать заявки на патент 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 из уровня техники содержат информацию об использовании диоксидов кремния типа HD, имеющих удельную поверхность BET от 100 до 250 м<sup>2</sup>/г. На практике диоксидом кремния HD с большой удельной поверхностью, относящимся к области "зеленых шин", является, в частности, диоксид кремния "Zeosil 1165 MP" (поверхность BET равна примерно 160 м<sup>2</sup>/г), выпускаемый фирмой Rhodia. Использование этого диоксида кремния "Zeosil 1165 MP" позволяет достичь хорошего компромисса в области пневматических характеристик, в частности удовлетворительных износостойкости и сопротивления качению.

Интерес, который представляет использование диоксида кремния с большой удельной поверхностью, заключается главным образом в возможности увеличить число связей диоксида кремния с эластомером и, следовательно, повысить уровень прочности последнего. Поэтому предпочтительным является использование в каучуковых композициях для протекторов пневматических шин диоксидов кремния с большой удельной поверхностью, возможно превышающей обычно используемую порядка 160 м<sup>2</sup>/г, в частности, для того, чтобы повысить износостойкость этих протекторов. Тем не менее, дисперсность наполнителя и увеличение удельной поверхности рассматриваются как противоречивые характеристики. Действительно, большая удельная поверхность предполагает увеличение взаимодействий между объектами наполнителя и, следовательно, плохую дисперсию последнего в эластомерной матрице, а также сложности в осуществлении.

Авторы изобретения показали в своей заявке на патент WO03/016387, что семейство высокодисперсных диоксидов кремния, называемых диоксиды кремния HRS, может успешно использоваться в каучуковых композициях для пневматических шин в качестве усиливающего наполнителя. Они продолжили свои исследования и обнаружили, что новое семейство диоксидов кремния с большой удельной поверхностью, обладающих специфическими гранулометрическим составом, пористостью и/или особой реакционной способностью поверхности, не относящихся к типам диоксида кремния из заявки на патент WO03/016387, неожиданно позволяют снизить гистерезис каучуковых композиций, их содержащих, по отношению к традиционным диоксидам кремния с сопоставимой удельной поверхностью.

Диоксиды кремния этого нового семейства могут быть получены путем осаждения посредством оригинального способа получения.

Авторы обнаружили, что этот новый способ получения диоксида кремния позволяет получать вы-

сокодисперсные диоксиды кремния, в частности, представляющие интерес в качестве усиливающих наполнителей в каучуковых композициях для пневматических шин.

В идеале протектор пневматической шины должен соответствовать большому числу технических требований, среди которых высокая износостойкость и слабое сопротивление качению, хорошее сцепление с любыми видами покрытия, обеспечивая автомобилю, на котором установлена пневматическая шина, хороший уровень устойчивости на дороге. Таким образом, в области пневматических шин стремятся создать каучуковые композиции, которые создают наилучший возможный компромисс в области пневматических характеристик.

Так, в процессе исследований авторами удивительным и неожиданным образом было обнаружено, что использование этих новых диоксидов кремния в качестве усиливающих наполнителей для производства протекторов пневматических шин и более конкретно диоксидов кремния, имеющих большую удельную поверхность, позволяет достичь очень хорошего и неожиданного компромисса в области пневматических характеристик. Этот компромисс лучше, чем тот, который обеспечивают существующие диоксиды кремния с большой удельной поверхностью, обычно используемые в протекторах "зеленых шин", а также диоксиды кремния HRS, и обеспечивает уровень усиления протекторов, который до настоящего времени никогда не был достигнут. Более конкретно этот компромисс выражается в очень существенном улучшении сопротивления качению и сцепления с мокром покрытием без ущерба для других технических требований.

Под удельной поверхностью главным образом понимают поверхности, составляющие по меньшей мере примерно  $130 \text{ m}^2/\text{г}$ , даже больше  $150 \text{ m}^2/\text{г}$ .

Следовательно, первым объектом изобретения является диеновая каучуковая композиция для пневматической шины (т.е. предназначенная для производства этих пневматических шин или каучуковых полуфабрикатов, предназначенных для производства пневматических шин) на основе по меньшей мере (i) одного диенового эластомера, (ii) усиливающего неорганического наполнителя, (iii) агента образования связи, обеспечивающего связь между усиливающим наполнителем и эластомером, отличающаяся тем, что указанный неорганический наполнитель содержит по меньшей мере один диоксид кремния, который может быть получен особым способом.

Этот способ получения осажденного диоксида кремния включает взаимодействие силиката с подкисляющим агентом до получения суспензии диоксида кремния, с последующим отделением и сушкой этой суспензии, отличающейся тем, что взаимодействие силиката с подкисляющим агентом осуществляется на следующих последовательных стадиях:

(i) приводят в контакт (смешивают) водную суспензию осажденного диоксида кремния, имеющую pH от 2,5 до 5,3, с подкисляющим агентом и силикатом так, что pH реакционной среды поддерживают от 2,5 до 5,3,

(ii) в полученную реакционную среду вводят силикат и, таким образом, повышают pH реакционной среды до величины от 4,7 до 6,3.

В соответствии с предпочтительным способом осуществления изобретения водную суспензию осажденного диоксида кремния, используемую на стадии (i), получают следующим образом:

(i) приводят в контакт (смешивают) водную суспензию осажденного диоксида кремния, имеющую pH от 2,5 до 5,3, с подкисляющим агентом и силикатом так, что pH реакционной среды поддерживают от 2,5 до 5,3,

(ii) в полученную реакционную смесь вводят щелочной агент, предпочтительно силикат, и, таким образом, повышают pH реакционной среды до величины от 4,7 до 6,3.

В соответствии с предпочтительным способом осуществления изобретения водную суспензию осажденного диоксида кремния, используемую на стадии (i), получают следующим образом:

(1) готовят исходный замес, содержащий силикат и электролит, причем концентрация силиката (выраженного  $\text{SiO}_2$ ) в этом исходном замесе меньше 100 г/л, в частности меньше 80 г/л, и предпочтительно концентрация электролита в этом исходном замесе меньше 17 г/л, в частности меньше 15 г/л,

(2) вводят подкисляющий агент в указанный замес до получения значения pH реакционной среды по меньшей мере примерно 7, предпочтительно от 7,5 до 8,5,

(3) в реакционную смесь одновременно вводят подкисляющий агент и силикат,

(4) останавливают введение силиката, продолжая вводить в реакционную смесь подкисляющий агент до получения pH реакционной смеси от 2,5 до 5,3, предпочтительно от 2,8 до 4,9.

Таким образом, было установлено, что последовательность специфических стадий способа по изобретению и, в частности, в предпочтительном варианте его осуществления, описанном выше, является важным условием для придания полученным продуктам их особых характеристик и свойств.

Эти диоксиды кремния отличаются тем, что они образованы агрегатами первичных частиц (A) диоксида кремния, на поверхности которых находятся первичные частицы (B) диоксида кремния меньшего размера, чем размер первичных частиц (A) и что они имеют:

удельную поверхность СТАВ ( $S_{\text{СТАВ}}$ ) от 60 до  $400 \text{ m}^2/\text{г}$ ,

средний размер d50 агрегатов, измеренный гранулометрией XDC после дезагломерирования ультразвуком, такой, что  $d50(\text{нм}) > (6214/S_{\text{СТАВ}}) (\text{m}^2/\text{г}) + 23$ ,

распределение пористого объема такое, что  $V(d5-d50)/V(d5-d100) > 0,906 - (0,0013 \times S_{CTAB} (\text{м}^2/\text{г}))$  и распределение по размерам пор такое, что Мода (нм)  $> (4166/S_{CTAB} (\text{м}^2/\text{г})) - 9,2$ .

Более конкретно такие осажденные диоксиды кремния отличаются тем, что они имеют параметр С, измеренный рассеянием рентгеновских лучей с малыми углами (SAXS) такой, что  $C/S_{CTAB} (\text{м}^2/\text{г}) > 0,001$ .

Объектом изобретения также является диеновая каучуковая композиция для пневматической шины (т.е. предназначенная для производства пневматических шин или каучуковых полуфабрикатов, предназначенных для изготовления этих пневматических шин) на основе по меньшей мере (i) одного диенового эластомера, (ii) одного усиливающего неорганического наполнителя, (iii) одного агента связывания, обеспечивающего связь между усиливающим наполнителем и эластомером, отличающаяся тем, что указанный неорганический наполнитель содержит по меньшей мере один диоксид кремния, образованный агрегатами первичных частиц (A) диоксида кремния, на поверхности которых находятся первичные частицы (B) диоксида кремния размера меньшего, чем размер первичных частиц (A), и что она имеет:

удельную поверхность СТАВ ( $S_{CTAB}$ ) от 60 до 400  $\text{м}^2/\text{г}$ ,

средний размер d50 агрегатов, измеренный гранулометрией XDC после дезагломерирования ультразвуком, такой, что  $d50 (\text{нм}) > (6214/S_{CTAB} (\text{м}^2/\text{г})) + 23$ ,

распределение пористого объема такое, что  $V(d5-d50)/V(d5-d100) > 0,906 - (0,0013 \times S_{CTAB} (\text{м}^2/\text{г}))$ ,

распределение по размерам пор такое, что Мода (нм)  $> (4166/S_{CTAB} (\text{м}^2/\text{г})) - 9,2$ .

Объектом изобретения также является применение диеновой каучуковой композиции по изобретению для производства пневматических шин или каучуковых полуфабрикатов, предназначенных для этих пневматических шин, причем эти полуфабрикаты выбирают, в частности, из группы, состоящей из протекторов, нижних слоев, предназначенных, например, для размещения под этими протекторами, слоев гребня, боковин, каркасных слоев, бортов, протекторов, воздушных камер и внутренней герметизирующей резины для бескамерных шин.

Композиция для пневматической шины по изобретению главным образом предназначена для производства протекторов шин, предназначенных для туристических транспортных средств, малолитражных грузовиков, автомобилей 4×4 (с 4 ведущими колесами), двухколесников, тяжелых транспортных средств (т.е. поездов метро, автобусов, дорожного транспорта (грузовики, тракторы, прицепы), внедорожников), самолетов, машин, применяемых в гражданском, сельскохозяйственном строительстве или для погрузочно-разгрузочных работ, причем эти протекторы могут использоваться при изготовлении новых пневматических шин или для покрытия изношенных пневматических шин.

Объектом изобретения также являются эти пневматические шины и эти каучуковые полуфабрикаты, предназначенные для пневматических шин, если они содержат каучуковую композицию по изобретению, в частности протекторы пневматических шин, причем эти протекторы неожиданно одновременно обладают меньшим сопротивлением качению и существенно повышенным сцеплением с мокрым покрытием.

Диеновую композицию для пневматической шины можно получить способом, который является другим объектом настоящего изобретения. Этот способ включает следующие стадии:

в диеновый эластомер вводят на первой стадии, называемой "непродуктивной":

в качестве усиливающего наполнителя неорганический наполнитель;

агент образования связи, обеспечивающий связывание между неорганическим наполнителем и диеновым эластомером;

осуществляют термомеханическое перемешивание полученного в один или несколько приемов до достижения максимальной температуры от 110 до 190°C;

полученную смесь охлаждают до температуры ниже 100°C;

затем вводят на следующей стадии, называемой "продуктивной", систему сшивания или вулканизации;

перемешивают полученную смесь до максимальной температуры менее 110°C,

причем указанный способ отличается тем, что неорганический наполнитель полностью или частично состоит из диоксида кремния, полученного способом, описанным выше и/или имеющим такие характеристики, которые описаны выше.

Диоксид кремния, полученный способом, описанным выше или имеющий такие характеристики, которые описаны выше, используют в качестве усиливающего наполнителя в диеновой каучуковой композиции для пневматической шины (т.е. предназначенной для производства пневматических шин или каучуковых полуфабрикатов, предназначенных для изготовления этих пневматических шин).

Поэтому объектом изобретения также является способ усиления диеновой каучуковой композиции, предназначенной для производства пневматических шин, отличающийся тем, что в эту композицию вводят путем термомеханического перемешивания усиливающий диоксид кремния в сыром виде, полученный способом, описанным выше и/или имеющим такие характеристики, которые описаны выше.

Изобретение и преимущества, которые оно дает, можно легко понять в свете описания и нижеследующих примеров осуществления.

## I. Использованные измерения и тесты.

### I.1. Характеристика диоксидов кремния.

Диоксиды кремния имеют указанные ниже характеристики.

#### I.1.1. Удельная поверхность.

Далее в тексте уделной поверхностью СТАВ является внешняя поверхность, которую можно определить способом, описанным ниже, в соответствии со стандартом NF ISO 5794-1 (февраль 2006, 2 изд. 2006-03).

#### Принцип.

Диоксид кремния приводят в контакт с раствором бромида цетилtrimетиламмония (или гексадецилtrimетиламмония), обычно называемого СТАВ, при магнитном перемешивании. Слой абсорбированного СТАВ пропорционален уделной поверхности диоксида кремния.

Диоксид кремния и раствор остаточного СТАВ разделяют. Титрование избытка СТАВ проводят при помощи раствора ди(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, обычно называемого ОТ, до точки максимальной мутности.

Внешнюю поверхность диоксида кремния можно определить по количеству СТАВ, которое она может абсорбировать, выраженную в  $\text{m}^2/\text{г}$ , в продукте, подвергшемся сушке в течение 2 ч при 105°C.

#### Материал и оборудование.

#### Материал.

Фильтры для шприцов 0,45 мкм,

колбы,

склянка емкостью 5000 мл,

намагниченные полосы,

шприцы 10 мл.

#### Оборудование.

Весы с допустимой погрешностью 0,1 мг,

магнитные мешалки.

Автоматический титратор, снабженный i) фотоэлектрическим детектором или фотометром, измеряющим фактор светопропускания с длиной волны 550 нм, и ii) бюреткой, например титратором Mettler DL 21 с фотогродом 550 нм.

#### Проведение опыта.

В течение всей продолжительности анализа все устройства и все растворы должны иметь температуру от 23 до 21°C с тем, чтобы избежать начала кристаллизации, поскольку СТАВ кристаллизуется при 20°C.

#### Реагенты.

Раствор СТАВ с концентрацией (Со) 11 г/л с добавлением буферного раствора с pH 9,6.

В склянку емкостью 5 л, содержащую примерно 1 л пермутированной воды, взвешивают/вводят 5,426 г борной кислоты,

6,489 г хлорида калия и

64,5 см гидроксида натрия 1 мол/л в бюретку.

Затем смесь гомогенизируют.

Добавляют  $55 \pm 0,001$  г СТАВ и примерно 3 л пермутированной воды.

Гомогенизируют до полного растворения СТАВ, и доводят до объема 5 л добавлением пермутированной воды.

Раствор аэрозоля ОТ (ди(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия).

Взвешивают примерно  $1,85 \pm 0,01$  г аэрозоля и растворяют его в склянке объемом 1 л в пермутированной воде (немного нагревают для ускорения растворения при магнитном перемешивании).

Полученный раствор оставляют для отстаивания на 12 дней перед использованием.

#### Метод анализа.

##### Получение суспензии.

Во флакон ТР 50/100 отвешивают точно с указанной погрешностью:

$1,60 \pm 0,05$  г диоксида кремния с целевой уделной поверхностью  $130 \text{ m}^2/\text{г}$ ,

$0,90 \pm 0,05$  г диоксида кремния с целевой уделной поверхностью от 130 до  $180 \text{ m}^2/\text{г}$ ,

$0,66 \pm 0,05$  г диоксида кремния с целевой уделной поверхностью, превышающей  $180 \text{ m}^2/\text{г}$ .

Затем добавляют к этой массе M диоксида кремния 90 мл (Vo) раствора СТАВ.

#### Абсорбция.

Вводят намагниченный стержень длиной 35 мм (например, так называемый намагниченный стержень с "двойным концом") в колбу, в которой затем осуществляют перемешивание при помощи магнитных смесителей (в течение 40 мин со скоростью перемешивания 600 об/мин).

#### Фильтрование.

При помощи шприца проводят забор суспензии. Затем, снабдив шприц фильтром 0,45 мкм, фильтруют и собирают в колбе примерно 10 мл отфильтрованной суспензии.

### Измерения.

Подготавливают автоматический титратор в соответствии с инструкцией изготовителя. Выбирают параметры титрования так, чтобы можно было быстро ввести аэрозоль ОТ в начале титрования с замедлением в зависимости от крутизны кривой титрования поблизости от конечной точки.

### Холостое титрование.

Первое титрование или холостое титрование (титрование 1) исходного раствора СТАВ предварительно проводят ежедневно до титрования образца, т.е. до смешивания с диоксидом кремния.

Взвешивают приближенно точно 5 г исходного раствора СТАВ, затем вводят их в колбу.

Добавляют туда 54 мл пермутированной воды.

Приступают к титрованию (титрование 1).

Для этого колбу помещают в автоматический титратор и регулируют скорость смесителя так, чтобы иметь возможность осуществлять перемешивание без образования пены.

Затем начинают титрование, которое автоматически завершается, как только достигают точки максимальной мутности.

Каждое титрование осуществляют дважды.

V1 - это объем (в мл) раствора аэрозоля ОТ, полученный при титровании массы M1 (в г) используемого для этого титрования исходного раствора СТАВ.

### Титрование образца.

Взвешивают приближенно точно 5 г раствора, полученного после фильтрования, затем вводят его в колбу.

Добавляют туда 54 мл пермутированной воды.

Приступают к титрованию (титрование 2).

Для этого колбу помещают в автоматический титратор и регулируют скорость смесителя так, чтобы иметь возможность осуществлять перемешивание без образования пены.

Затем начинают титрование, которое автоматически завершается, как только достигают точки максимальной мутности.

Каждое титрование осуществляют дважды.

V2 - это объем (в мл) раствора аэрозоля ОТ, полученный при титровании массы M2 (в г) раствора СТАВ, полученного в результате фильтрования и используемого для этого титрования.

### Вычисления.

Поверхность СТАВ (в  $\text{m}^2/\text{г}$ ) равна

$$578,4 \times (V_0/M) \times (100/(100-\text{Hum})) \times (\text{Co}/1000) \times [(V_1/M_1) - (V_2/M_2)(V_1/M_1)],$$

где V0 - объем (в мл) исходного раствора СТАВ (90 мл), введенного в диоксид кремния для получения суспензии в целях титрования;

M - масса (в г) диоксида кремния, в который вводили исходный раствор СТАВ для получения суспензии в целях титрования;

Hum - влажность (или содержание остаточной воды) диоксида кремния, измеренная после термической обработки при 105°C в течение 2 ч (в %);

Co - начальная концентрация (в г/л) раствора СТАВ (11 г/л);

M1 - масса (в г) исходного раствора СТАВ, использованного для титрования 1, т.е. до смешивания с диоксидом кремния;

V1 - объем (в мл) раствора аэрозоля ОТ, полученный для титрования M1 (титрование 1);

M2 - масса (в г) исходного раствора СТАВ, использованного для титрования 2, т.е. после смешивания с диоксидом кремния и абсорбции на диоксиде кремния;

V2 - объем (в мл) раствора аэрозоля ОТ, полученный титрованием M2 (титрование 2);

578,4 соответствует поверхности (в  $\text{m}^2$ ), которую занимает 1 г СТАВ.

Удельную поверхность BET определяют методом, который вытекает из метода BRUNAUER-EMMET-TELLELR, описанного в "The Journal of American Chemical Society", т. 60, с. 309, февраль 1938, и соответствует стандарту NF ISO 9277 (декабрь 1996).

### I.1.2. Измерение pH.

pH измеряют следующим методом в соответствии со стандартом ISO 787/9 (pH 5%-ной водной суспензии).

#### Оборудование:

pH-метр градуированный (точность считывания при 1/100°),

комбинированный стеклянный электрод,

стакан объемом 200 мл,

градуированная пробирка 100 мл,

весы с точностью до 0,01 г.

#### Проведение опыта.

5 г диоксида кремния взвешивают с точностью до 0,01 г в стакан объемом 200 мл. 95 мл воды, взятых из градуированной пробирки, затем вводят в порошкообразный диоксид кремния. Полученную та-

ким образом суспензию интенсивно взбалтывают (магнитное взбалтывание) в течение 10 мин. Затем измеряют pH.

#### I.1.3. Средний размер агрегатов.

Средний размер агрегатов, обозначаемый d50, измеряют методом гранулометрического анализа XDC путем центробежного осаждения в соответствии с нижеследующей методикой.

Необходимое оборудование.

Гранулометр с центробежным осаждением BI-XDC (BROOKHAVEN-INSTRUMENT X DISC CENTRIFUGE), выпускаемый фирмой Brookhaven Instrument Corporation),

высокий стакан объемом 50 мл,

градуированная пробирка объемом 50 мл,

ультразвуковой зонд BRANSON 1500 Вт, без наконечника, диаметром 13 мм,

пермутированная вода,

кристаллизатор, заполненный льдом,

магнитный смеситель.

Условия измерения.

Система Windows 3.54 (поставляется производителем гранулометра),

фиксированная мода,

скорость вращения: 5000 об/мин,

продолжительность анализа: 120 мин,

плотность (диоксид кремния): 2,1,

объем отбираемой суспензии: 15 мл.

Получение образца.

Вводят в высокий стакан 3,2 г диоксида кремния и 40 мл пермутированной воды.

Ставят стакан, содержащий суспензию, в кристаллизатор, заполненный льдом.

Погружают ультразвуковой зонд в стакан.

Дезагломерируют суспензию в течение 8 мин при помощи зонда BRANSON 1500 Вт (используется на 60% максимальной мощности).

По окончании дезагломерации стакан ставят на магнитный смеситель.

Охлаждают полученную дисперсию до комнатной температуры (21°C).

Подготовка гранулометра.

Включить прибор и нагревать в течение не менее 30 мин.

Ополоснуть 2 раза диск пермутированной водой.

Ввести в диск 15 мл анализируемого образца и начать взбалтывание.

Ввести в программу условия измерения, упомянутые выше.

Провести измерения.

После проведения измерений:

Остановить вращение диска.

Ополоснуть диск несколько раз пермутированной водой.

Выключить прибор.

Результаты.

В реестре прибора найти значения диаметра, проходящие на 50% (вес.-%), или средний размер (размер, при котором имеется 50% веса агрегатов, размер которых меньше этого размера) и возможно значение Моды (производная от объединенной гранулометрической кривой дает кривую частоты, абсциссу максимума которой (абсцисса основной населенности) называют Модой).

#### I.1.4. Химия поверхности.

Количество силанолов на 1  $\text{nm}^2$  определяют путем привитой сополимеризации метанола на поверхности диоксида кремния. На первой стадии количество, равное примерно 1 г, сырого диоксида кремния супензируют в 10 мл метанола в автоклаве объемом 110 мл (Top Industrie, Ref: 09990009).

Вводят намагниченный стержень в реактор, герметично закрытый и теплоизолированный, нагревают до 200°C (40 бар) при помощи нагревающего магнитного смесителя в течение 4 ч. Затем автоклав охлаждают на холодной водяной бане. Привитой диоксид кремния собирают отстаиванием и остаточный метanol выпаривают в потоке азота. Наконец, привитой диоксид кремния сушат при 130°C в вакууме в течение 12 ч. Содержание углерода определяют элементарным анализатором (анализатор NCS 2500 CE Instruments) в сыром диоксиде кремния и в привитом диоксиде кремния. Количественное определение углерода в привитом диоксиде кремния должно осуществляться через 3 дня после окончания сушки. Действительно, влажность воздуха или тепло могут вызвать гидролиз привитого сополимера метанола. Количество силанолов на 1  $\text{nm}$  вычисляют при помощи следующей формулы:

$$N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2} = \frac{(\%C_g - \%C_b) \times 6.023 \times 10^{23}}{S_{\text{spé}} \times 10^{18} \times 12 \times 100}$$

где  $N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2}$  - количество силанолов на  $\text{nm}^2$  ( $\text{SiOH}/\text{nm}^2$ );

$\%C_g$  - весовое процентное содержание углерода в привитом диоксиде кремния;

% C<sub>b</sub> - весовое процентное содержание углерода в сыром диоксиде кремния;

S<sub>spé</sub> - удельная поверхность BET диоксида кремния (м<sup>2</sup>/г).

#### 1.1.5. Пористый объем.

Приведенные пористые объемы и диаметры/радиусы пор измеряют ртутной порозиметрией (Hg) при помощи порозиметра MICROMERITICS Autopore IV 9520 и вычисляют по отношению WASHBURN с контактным углом тета, равным 140°С, и поверхностным напряжением гамма, равным 485 дин/см; получение каждого образца происходит следующим образом: каждый образец предварительно сушат в течение 2 ч в сушильном шкафу при 200°С.

V<sub>(d5-d50)</sub> обозначает объем пор, образованный порами, диаметр которых составляет от d5 до d50, и V<sub>(d5-d100)</sub> обозначает объем пор, образованный порами, диаметр которых составляет от d5 до d100, причем d<sub>n</sub> обозначает в данном случае диаметр пор, при котором n% общей поверхности всех пор образован порами с диаметром, превышающим этот диаметр (общую поверхность пор (S0) можно определить по кривой интрузии ртути).

Производная от объединенной кривой (общий объем пор (ml/g) в зависимости от радиуса пор (нм) фиг. 1) дает кривую частоты, абсциссу максимума которой (абсцисса основной населенности) для пор с радиусом меньше 100 нм называют Модой (в нм).

#### I.1.6. Средний диаметр.

Способность к диспергированию (и дезагломерированию) диоксидов кремния по изобретению можно определить при помощи специальных тестов на дезагломерирование.

Один из тестов на дезагломерирование описан ниже.

#### 1) Принцип.

Сцепление агломератов оценивают гранулометрическим измерением (лазерной дифракцией), которое проводят в суспензии предварительно дезагломерированного ультразвуком диоксида кремния; таким образом измеряют способность диоксида кремния к дезагломерированию (разрыв объектов от 0,1 до нескольких десятков микрон).

#### 2) Оборудование.

MALVERN MASTERSIZER 2000, снабженный стандартным гидро-G модулем.

Весы с точностью измерения до 0,1 мг (например, METTLER AE260).

Пермутированная вода.

Ультразвуковой облучатель BIOBLOCK (VIBRACELL 75043) мощностью 750 Вт (снабженный на кончиком диаметром 13 мм), используемый на 80% от его номинальной мощности.

Стакан 50 мл (высокий).

Градуированная пробирка 50 мл.

Кристаллизатор+лед.

#### 3) Условия проведения измерений.

Полные условия анализа устанавливаются вручную путем регулирования параметров пробоотборника:

объемная подача насоса: 1600 об/мин,

скорость смесителя: 600 об/мин,

параметров измерения:

продолжительность измерения образца: 10 с,

продолжительность измерения фонового шума: 10 с,

количество измерений: 3,

оптические свойства:

оптическая модель: теория Фраунхофера,

стандартный анализ, нормальная чувствительность.

#### 4) Осуществляемые операции.

##### i) Подготовка образца.

В стакане, находящемся на чаше весов, взвешивают примерно 2 г анализируемого образца,

Вводят 50 мл пермутированной воды при помощи градуированной пробирки.

Помещают стакан, содержащий суспензию диоксида кремния, в кристаллизатор, содержащий лед.

Погружают ультразвуковой зонд в эту суспензию, оставляя только 1 см между концом зонда и дном стакана.

Дезагломерируют в течение 5 мин 30 с.

##### ii) Подготовка гранулометра.

В программном обеспечении:

активировать файл, в котором будут регистрироваться измерения (например,читывающее устройство A),

открыть "измерить" - "руководство",

открыть "опция" - название частицы: Fraunhofer-диспергент: вода (см. п.3 - оптические свойства),

открыть "препаратор" - запустить цикл очистки,

по окончании очистки установить параметры смесителя и объемную подачу насоса, как указано в п.3,

активировать запуск.

По окончании измерений фонового шума и настройки ввести часть аликвоты суспензии дезагломерированного диоксида кремния в емкость так, чтобы получить правильное потемнение и продолжить цикл анализа.

По окончании анализа запустить цикл очистки.

По окончании очистки обнулить объемную подачу насоса и скорость перемешивания.

Полученное значение среднего диаметра  $D_{50M}$  (или среднего диаметра Malvern) меньше, чем для диоксида кремния, демонстрирующего повышенную способность к дезагломерированию.

#### I.1.7. Скорость дезагломерирования G.

Скорость дезагломерирования, обозначаемую  $\alpha$ , измеряют при помощи теста на ультразвуковое дезагломерирование при 100% мощности зонда 600 W (Batt), работающего в непрерывном режиме. Этот известный тест, который, в частности, является объектом заявки на патент WO99/28376 (см. также WO99/28380, WO00/73372, WO00/73373), позволяет непрерывно измерять эволюцию среднего размера (по объему) агломератов частиц в процессе ультразвукового облучения в соответствии с нижеследующими указаниями.

Используемая установка состоит из лазерного гранулометра (типа "Mastersizer S" фирмы Malvern Instruments - источника He-Ne лазера, излучающего красный цвет с длиной волн 632,8 нм) и его препаратора ("Malvern Small Sample Unit MSX1"), между которыми находится ячейка для обработки в непрерывном потоке (Bioblock M72410), снабженная ультразвуковым зондом (ультразвуковой излучатель 1,2 дюйма типа Vibracell 600W фирмы Bioblock).

Малое количество (150 мг) анализируемого диоксида кремния вводят в препаратор со 160 мл воды, при этом скорость циркуляции установлена максимальная. Выполняют по меньшей мере три последовательных измерения для определения по известному методу вычисления Фраунхофера (матрица вычисления Malvern 3\$\$D) первоначального среднего диаметра (по объему) агломератов, обозначаемого  $dv[0]$ . Ультразвуковое облучение (непрерывный режим) устанавливается затем на 100% мощности (или 100% максимального положения "tip amplitude") и в течение примерно 8 мин наблюдают за эволюцией среднего диаметра по объему  $dv[t]$  в зависимости от времени "t" из расчета примерно одно измерение каждые 10 с. После периода индукции (примерно 3-4 мин) наблюдается, что обратная величина среднего диаметра по объему  $1/dv[t]$  изменяется линейно или по существу линейно со временем "t" (стабильный режим дезагломерирования). Скорость дезагломерирования  $\alpha$  вычисляют путем линейной регрессии кривой эволюции  $1/dv[t]$  в зависимости от времени "t" в зоне устойчивого режима дезагломерирования (главным образом примерно от 4 до 8 мин). Она выражена в мкм-1/мин.

В указанной выше заявке WO99/28376 подробно описано измерительное устройство, применяемое для проведения теста на дезагломерирование ультразвуком. Следует напомнить, что это устройство состоит из замкнутой цепи, в которой может циркулировать поток агломератов суспендированных в жидкости частиц. Это устройство, главным образом, включает в себя препаратор образца, лазерный гранулометр и ячейку для обработки. Атмосферное давление, оказываемое на уровне препаратора образца и самой ячейки для обработки, позволяет непрерывно удалять пузырьки воздуха, которые образуются во время облучения ультразвуком (действие ультразвукового зонда).

Препаратор образцов ("Malvern Small Sample Unit MSX1") предназначен для приема тестируемого образца диоксида кремния (суспендированного в жидкости) и для обеспечения его циркуляции по цепи с предварительно отрегулированной скоростью (потенциометр - максимальная скорость примерно 3 л/мин) в виде потока жидкой суспензии. Этот препаратор представляет собой просто емкость, которая содержит и через которую циркулирует анализируемая суспензия. Он снабжен двигателем для встраивания с регулируемой скоростью с тем, чтобы избежать осаждения агломератов частиц суспензии; центробежный мини-насос предназначен для обеспечения циркуляции суспензии по цепи; вход препаратора соединен с атмосферой через отверстие, предназначенное для приема образца тестируемого наполнителя и/или жидкости, используемой для суспензии.

С препаратором связан лазерный гранулометр ("Mastersizer S"), функция которого заключается в непрерывном измерении с регулярными интервалами среднего размера по объему "dv" агломератов при прохождении потока при помощи измерительной ячейки, с которой соединены автоматические средства регистрации и вычисления гранулометра. Здесь следует кратко напомнить, что в лазерных гранулометрах, как известно, используют принцип дифракции света твердыми объектами, суспендированными в среде, индекс отражения которой отличается от индекса отражения твердого вещества. По теории Фраунхофера существует отношение между размером объекта и углом дифракции света (чем меньше объект, тем больше угол дифракции). На практике достаточно измерить количество дифрагированного света для разных углов дифракции для того, чтобы определить средний размер этого распределения (по объему),  $dv$  соответствует объемной доле этого распределения ( $dv = \sum (n_i d_i^4) / \sum (n_i d_i^3)$ , где  $n_i$  обозначает число объектов размерного класса или диаметра  $d_i$ ).

Между препаратором и лазерным гранулометром находится, наконец, ячейка для обработки, снабженная ультразвуковым зондом, который может функционировать в непрерывном режиме, предназначена для непрерывного разрушения агломератов частиц при прохождении потока. Этот поток термостатирован посредством цепи охлаждения, расположенной на уровне ячейки в двойной оболочке, которая находится вокруг зонда, при этом температура контролируется, например, температурным зондом, погруженным в жидкость на уровне препаратора.

#### 1.1.8. Морфология диоксида кремния, измеряемая посредством МЕТ.

Морфология диоксида кремния, присутствие первичных частиц разных размеров и размер (диаметр) указанных первичных частиц иллюстрируются/измеряются трансмиссионной электронной микроскопией (МЕТ), как указано ниже.

##### 1) Принцип метода.

Трансмиссионная электронная микроскопия (МЕТ) используется в режиме визуализации с увеличением до 400000, которое применяется для характеристики первичных частиц диоксида кремния.

Цель характеристики диоксидов кремния по изобретению при помощи МЕТ заключается в том, чтобы обеспечить доступ к гранулометрическому составу, уравновешенному числом первичных частиц диоксида кремния.

Клише, полученные при помощи МЕТ, необязательно позволяют диссоциировать различные первичные частицы при анализе изображения, идентифицировать их должен специалист, работающий с микроскопом; критерием, используемым с этой целью, является пропорция окружности, которую можно распознать. Иногда на некоторых участках агрегатов невозможно идентифицировать первичные частицы (например, в случае локальной избыточной толщины вещества или если частицы имеют слишком сильное взаимное проникновение для того, чтобы понятие первичной частицы имело смысл). Однако это не является препятствием для идентификации числа первичных частиц, достаточно большого для получения существенных значений.

Принцип метода, таким образом, заключается в идентификации достаточно большого числа первичных частиц и анализе их размеров.

Первичные частицы диоксида кремния по изобретению могут ассилироваться со сферами; анализ размеров делается исходя из клише МЕТ; в отношении каждой идентифицированной первичной частицы он заключается в наложении круга, который правильно воспроизводит окружность частицы, и в измерении ее диаметра. Эту операцию повторяют в отношении довольно большого числа частиц с тем, чтобы установить числовой гранулометрический состав этих первичных частиц. Этот состав является дифференциальным составом. Из него выводят совокупный гранулометрический состав первичных частиц. Дескриптор, выбранный для использования этих размеров, выводят из совокупного гранулометрического состава. Речь идет о среднечисловом диаметре d50%. Это такой диаметр, что 50% подсчитанных первичных частиц имеют диаметр, меньше чем эта величина, и 50% подсчитанных первичных частиц имеют диаметр, больше чем эта величина.

Как описано ниже, диоксид кремния по изобретению образован двумя семействами первичных частиц диоксида кремния, диаметры которых различны и которые легко распознаются по клише, полученным при помощи МЕТ. Для данного диоксида кремния операции идентификации и подсчета первичных частиц осуществляют два раза, первый раз в отношении малых первичных частиц, а второй раз в отношении больших первичных частиц; эти две операции осуществляются по отдельности и полученные результаты выражаются двумя числовыми гранулометрическими составами, которые никак не связаны. С учетом значительной разницы в диаметре малых первичных частиц и больших первичных частиц необходимо получить два отдельных клише с двумя разными увеличениями; обычно величины увеличения составляют от 150000 до 250000 для гранулометрического анализа больших первичных частиц и 400000 для гранулометрического анализа малых первичных частиц. Эти величины могут изменяться в зависимости от размеров частиц.

##### 2) Проведение опыта.

Необходимо следующее оборудование.

А) Трансмиссионный электронный микроскоп, обеспечивающий увеличение по меньшей мере до 400000. Напряжение ускорения предпочтительно выбирают равное 120 кВ.

б) Решетка для наблюдений МЕТ. Можно получать медные решетки 200 меш следующим способом:

получают раствор Collodion (нитроцеллюлоза), содержащий 0,2% полимера в изоамилацетате, заполняют кристаллизатор пермутированной водой и помещают решетки МЕТ внутри, на поверхность воды наносят несколько капель раствора коллоидиона, выпаривают растворитель так, чтобы получить коллоидионовую пленку на поверхности воды, сливают так, чтобы коллоидионовая пленка наложилась на поверхность решеток, осуществляют вакуумное наложение гранулы углерода размером от 2 до 3 нм при помощи углеродного металлизатора,

проводят гидрофилизацию поверхности углеродсодержащего коллоидиона воздушной плазмой, генерируемой под высоком давлением и в контролируемом вакууме при помощи гидрофилизатора.

По окончании этой операции поверхность остается гидрофильной только в течение примерно 30 мин; поэтому предпочтительно осуществлять эту операцию только в последний момент сразу после получения суспензии диоксида кремния.

Предварительно следует осуществить правильную юстировку трансмиссионного электронного микроскопа в соответствии с процедурой, предусмотренной его фирмой-изготовителем. Кроме того, следует проверить правильность его функционирования в том, что касается увеличения. Для этого используют эталон или сертифицированный справочный материал, такой, чтобы увеличения 150000 и 400000 были включены в диапазон величин, предусмотренных для проверки. Найденное отклонение между величинами измеренных расстояний и величинами расстояний, указанных в эталонном сертификате или в справочном материале, не должно превышать 10%.

Проведение опыта состоит из следующих стадий.

i) Получают суспензию диоксида кремния, дезагломерированного ультразвуком в соответствии с протоколом, приведенным в отношении получения образца методом гранулометрического анализа XDC путем центробежного осаждения, описанного выше.

ii) Разводят фактор 50 этой суспензии в пермутированной воде.

iii) Наносят нескольких микролитров этой суспензии на гидрофилизированную решетку MET (меньше 5 мкл).

iv) После высыхания решетки ее помещают на держатель.

v) Вводят держатель в микроскоп и приступают к обычной регулировке (в частности, эксцентрикет и астигматизм объектива).

vi) Поскольку диоксид кремния очень чувствителен к электронному излучению, получение клише должно происходить на полях, которые никогда не подвергались воздействию электронов, и в таких условиях, чтобы воздействие электронов на наблюдаемое поле было насколько возможно коротким, включая время укладки (<5 с). В случае необходимости используют режим облучения "Low-Dose" или эквивалент. Следует придавать большое значение детальному обзору наблюдаемого поля с тем, чтобы быть уверенным, что ущерб от облучения был незначительным. Если, несмотря на все эти предосторожности, видно, что образцу нанесен непоправимый ущерб, необходимо проводить наблюдение на холоде при помощи держателя, охлажденного до температуры жидкого азота.

vii) Выполняют по меньшей мере десяток клише с увеличением 150000 и десяток клише с увеличением 400000, при этом цель заключается в том, чтобы обеспечить подсчет по меньшей мере 200 малых первичных частиц и по меньшей мере 200 больших первичных частиц. Область решетки, эффективно использованная для идентификации и подсчета частиц, должна составлять по меньшей мере  $0,5 \text{ мкм}^2$  для первичных малых частиц и по меньшей мере  $3,0 \text{ мкм}^2$  для первичных больших частиц.

viii) В дальнейшем считают, что первичные малые частицы являются частицами, которые вписываются в круг, диаметром отчетливо меньше 10 нм, и что первичные большие частицы являются частицами, которые вписываются в круг, диаметром больше или равным 10 нм.

ix) Как указано выше, определение гранулометрического состава первичных малых частиц и определение гранулометрического состава первичных больших частиц проводят отдельно, причем оба эти состава являются числовыми. Объекты, идентифицированные как первичные частицы, ассиимилируются со сферами, и круг, который рассматривают для характеристики каждой частицы, является кругом, в который вписаны частицы, о которых идет речь. Эту операцию можно осуществлять при помощи программного обеспечения, такого как, например, ImageJ, Adobe Photoshop или Analysis.

20 гранулометрических классов первичных малых частиц определяют между 0 и 10 нм линейно (т.е. классы с шириной 0,5 нм); 20 гранулометрических классов первичных больших частиц определяют линейно как превышающие 10 нм и представляющие все идентифицированные первичные большие частицы.

Идентификация первичных частиц основана на части их распознаваемой периферии. В случае больших первичных частиц считают, что приблизительно минимум треть окружности должна распознаваться для подтверждения правильности идентификации. Это относится к частицам, находящимся на периферии агрегата, или к частицам, контрастность которых существенно отличается от остального агрегата.

В случае малых первичных частиц считают, что приблизительно минимум половина окружности должна распознаваться для подтверждения правильности идентификации. Это наблюдают на периферии агрегатов на малых частицах, видимых на поверхности больших первичных частиц, или на участках агрегата с малой толщиной в отношении малых частиц, контрастность которых в достаточной степени отличается от остального агрегата.

x) Для каждого типа первичных частиц, больших или малых, определяют дифференциальный числовой гранулометрический состав и исходя из этого дифференциального состава определяют совокупный гранулометрический состав. Эту последнюю операцию можно осуществлять при помощи программного обеспечения, такого как, например, Microsoft Excel. Исходя из каждого совокупного гранулометрического состава, определяют среднечисловой диаметр D50%, выраженный в нанометрах.

xi) После определения этих двух гранулометрических составов необходимо проверить, адаптирована ли такая характеристика посредством МЕТ к исследуемому диоксиду кремния, рассматривая для каждого из двух семейств частиц оболочку дифференциального гранулометрического состава. Эта оболочка должна представлять максимум на участке от 0 до 10 нм для семейства малых первичных частиц и представлять максимум менее 10 нм для семейства больших первичных частиц. Это подтверждает существование двух семейств частиц, различающихся по своим размерам.

#### I.1.9. Морфология диоксида кремния, определяемая методом SAXS.

Морфологию диоксида кремния и присутствие первичных частиц разных размеров можно также проиллюстрировать диффузией рентгеновских лучей с малыми углами (по-английски SAXS (Small Angle X ray Scattering)) следующим образом.

##### 1) Принцип метода.

Диффузия рентгеновских лучей малыми углами (SAXS) заключается в том, чтобы использовать отклонение падающего пучка рентгеновских лучей с длиной волны  $\lambda$ , проходящего через образец, в конусе на несколько угловых градусов. Углу диффузии  $\theta$  соответствует вектор волны, определяемый следующим отношением:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

единицей которого является  $\text{\AA}^{-1}$ .

Каждому углу диффузии соответствует вектор волны  $q$ , определяемый в обратном пространстве. Этот вектор волны соответствует определенной пространственной шкале в реальном пространстве и эквивалентен  $2\pi/q$ . Диффузия малыми углами характеризует, таким образом, большие расстояния в образце и наоборот диффузия большими углами характеризует малые расстояния в образце. Технология позволяет определить распределение вещества в пространстве.

Основные ссылки, касающиеся этой технологии, приведены ниже:

[1] Small Angle Scattering of X rays, Guinier A., Fournet G., (1955), Wiley, New York.

[2] Small Angle X Rays Scattering, Glatter O., Krattky O., (1982), Academic Press, New York.

[3] Analysis of the Small-Angle Intensity Scattered by a Porous and Granular Medium, Spalla O., Lyonnard S., Testard F., J. Appl. Cryst. (2003), 36, 338-347.

Конфигурация, требуемая для характеристики диоксидов кремния при помощи SAXS в соответствии с приведенным ниже критерием, является следующей:

установка SAXS, работающая в геометрии пропускания (т.е. падающий пучок проходит через образец) с длиной падающей волны от 0,5 до 2  $\text{\AA}$ ,

диапазон вектора волны  $q$  составляет от 0,015  $\text{\AA}^{-1}$  до 0,30  $\text{\AA}^{-1}$ , что позволяет характеризовать расстояния в реальном пространстве от 420 до 20  $\text{\AA}$ ,

установка, юстированная в масштабе  $q$  при помощи подходящего эталона (например, бегенат серебра, октадеканол или любое другое соединение, дающее тонкую линию SAXS в указанном выше диапазоне  $q$ ),

одноразмерный или предпочтительно двухразмерный линейный детектор,

установка должна обеспечивать измерение пропускания препаратом, т.е. отношение между интенсивностью, пропускаемой образцом, и интенсивностью падающего излучения.

Такая установка может, например, представлять собой лабораторную установку, работающую от источника типа рентгеновской трубы или вращающегося анода, с использованием предпочтительно излучения  $k_{\alpha}$  меди с 1,54  $\text{\AA}$ . Детектор может представлять собой анодный детектор или предпочтительно газовый детектор. Может использоваться установка SAXS на синхротроне.

##### 2) Проведение опыта.

Образец диоксида кремния анализируют в твердом порошкообразном виде. Порошок помещают между двумя окнами, проницаемыми для рентгеновских лучей. Независимо от этих подготовительных работ готовят пустую ячейку только с двумя проницаемыми окнами, не содержащую диоксида кремния. Диффузия через пустую ячейку должна регистрироваться отдельно от диффузии диоксида кремния. Во время этой операции, называемой "измерение заднего плана" ("mesure du background") диффундируемая интенсивность происходит от всех факторов, являющихся внешними для диоксида кремния, таких как электронный фоновый шум, диффузия через проницаемые окна, остаточная дивергенция падающего пучка.

Эти проницаемые окна должны давать фоновый шум, являющийся слабым по сравнению с интенсивностью, диффундируемой диоксидом кремния в исследуемом диапазоне вектора волн. Они могут быть выполнены из слюды, пленки Каптона или предпочтительно адгезивной пленки Каптона.

Перед применением SAXS как такового на диоксиде кремния следует проверить качество подго-

товки при помощи измерения пропускания через ячейку, в которую помещен диоксид кремния.

Следует осуществить следующие стадии.

i) Подготовка ячейки с двумя окнами без диоксида кремния (пустая ячейка).

ii) Подготовка ячейки с двумя окнами, содержащей внутри образец порошкообразного диоксида кремния.

Количество введенного диоксида кремния должно быть меньше 50 мг. Диоксид кремния должен образовывать слой толщиной менее 100 мкм. Предпочтительно на окне должен образоваться один слой крупинок диоксида кремния, который проще получить, если окна являются адгезивными. Качество подготовки контролируют путем измерения пропускания (стадия 2.3)).

iii) Измерение пропускания через пустую ячейку и через ячейку с диоксидом кремния.

Отношение R определяют следующим образом.

R=пропускание через ячейку с диоксидом кремния/пропускание через пустую ячейку.

R должен составлять от 0,6 до 0,9 с тем, чтобы минимизировать риски множественной диффузии, сохраняя удовлетворительное отношение сигнал/шум при большой величине q. Если величина R слишком мала, следует уменьшить количество диоксида кремния, воспринимаемого пучком; если она слишком большая, следует добавить диоксид кремния.

iv) Регистрация SAXS в пустой ячейке и в ячейке с диоксидом кремния.

Времена регистрации должны определяться таким образом, чтобы отношение сигнал/шум при большой величине q было приемлемым. Они должны быть такими, чтобы в непосредственной близости от  $q=0,12\text{\AA}^{-1}$  колебания функции F(q), определенной ниже, не превышали +/-5% по отношению к величине, которую принимает функция F в этой точке.

v) Если используется двухразмерный детектор: перегруппировка в радиальном направлении каждого из двух двухразмерных спектров для получения диффундированной интенсивности в зависимости от вектора волны q.

При определении диффундированной интенсивности следует принимать во внимание время экспозиции, интенсивность падающего луча, пропускание образцом, светосилу, перехваченную пикселем детектора. При определении вектора волны следует принимать во внимание длину волны падающего луча и расстояние между образцом и детектором.

vi) Если используют одноразмерный детектор: указанные выше определения диффундированной интенсивности и вектора волны следует проводить, но перегруппировку в радиальном направлении не проводят.

vii) Таким образом получают два спектра, которые сводят информацию к изменению диффундированной интенсивности в зависимости от вектора волны q: спектр пустой ячейки и спектр ячейки с диоксидом кремния.

viii) Вычитают интенсивность, диффундированную пустой ячейкой, из интенсивности, диффундированной ячейкой с диоксидом кремния (вычитание "заднего плана" "background").

ix) Спектр SAXS диоксида кремния после вычитания "заднего плана" ("background") представляет собой монотонное уменьшение, которое происходит в режиме, близком к режиму Порода, т.е. интенсивность уменьшается очень быстро с вектором волны  $q^{-4}$  в соответствии с закономерностью, близкой к закономерности мощности. Малые отклонения по отношению к этому закону Порода лучше видны при представлении данных методом, называемым Кратки-Пород. Речь идет о том, что F(q) представляют в зависимости от q:

$$F(q) = I \times q^4$$

где I обозначает диффундируемую интенсивность после вычитания "заднего плана" ("background") и q обозначает вектор волны.

x) В представлении Кратки-Порода при описании спектра по направлению растущих векторов волны присутствие двух популяций размеров частиц выражается в первом увеличении функции F(q), характеризующем самые крупные частицы, затем во втором увеличении функции F(q), характеризующем самые мелкие частицы. Вероятно, можно наблюдать колебание интенсивности на уровне первого увеличения, которое наблюдается, если распределение по размерам самых крупных частиц является относительно ограниченным.

xi) Критерий SAXS, определение которого дано в рамках настоящего описания, опирается на увеличение функции F между двумя определенными пограничными значениями вектора волн, которыми являются  $q_1=0,03\text{\AA}^{-1}$  и  $q_2=0,12\text{\AA}^{-1}$ .

Отношение (параметр) C определяют следующим образом:

$$C = [F(q_2) - F(q_1)] / F(q_2)$$

xii) Пример результата эксперимента в отношении диоксида кремния по изобретению приведен на фиг. 2.

На этом чертеже изображена эволюция  $F(q)=I \times q^4$ , где I=диффундированная интенсивность после вычитания "заднего плана" ("background").

По этому диоксиду кремния получают  $F(q_1)=3,6 \cdot 10^{-3}$  и  $F(q_2)=1,07 \cdot 10^{-2}$ .

Отсюда выводят  $C = (1,07 \cdot 10^{-2} - 3,6 \cdot 10^{-3}) / 1,07 \cdot 10^{-2} = 0,66$ .

### I.2. Характеристика каучуковых композиций.

Диеновые каучуковые композиции характеризуются до и после обжига, как указано ниже.

#### I.2.1. Пластичность по Муни.

Используют колебательный консистометр, такой как описан во французском стандарте NF T 43-005 (1991). Измерение пластичности по Муни проводят по следующему принципу: композицию в сыром состоянии (т.е. до нагрева) формуют в цилиндрической полости, нагретой до 100°C. Через 1 мин предварительного нагрева ротор вращается внутри образца со скоростью 2 об/мин, и измеряют полезный момент для поддержания этого движения через 4 мин вращения. Пластичность по Муни (ML 1+4) выражают в "единицах Муни" (UM, причем 1 UM=0,83 Н·м).

#### I.2.2. Bound Rubber.

Тест, называемый "bound rubber" позволяет определять количество эластомера в невулканизированной композиции, который так тесно связан с усиливающим наполнителем, что это количество эластомера не растворяется в традиционных органических растворителях. Информация об этом нерастворимом количестве каучука, связанном с усиливающим наполнителем в процессе смешивания, является количественным показателем усиливающей активности наполнителя в каучуковой композиции. Такой метод был описан, например, во французском стандарте NF T 45-114 (июнь 1989), применяемом для определения содержания эластомера, связанного с сажей.

Этот хорошо известный специалисту тест на характеристику качества усиления, обеспечиваемого усиливающим наполнителем, описан, например, в следующих документах: Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Vol. 25, No 7, p. 327 (1996); Rubber Chemistry and Technology, Vol. 69, p. 325 (1996).

В настоящем случае измеряют содержание эластомера, не извлекаемого толуолом, после разбухания в течение 15 дней образца каучуковой композиции (обычно 300-350 мг) в этом растворителе (например, в 80-100 см толуола) с последующей стадией вакуумной сушки в течение 24 ч при 100°C до взвешивания обработанного таким образом образца каучуковой композиции. Предпочтительно стадия разбухания, указанная выше, проводится при комнатной температуре (примерно 20°C) и в темном месте, и растворитель (толуол) меняют один раз, например, через 5 первых дней с начала разбухания.

Содержание "bound rubber" (% вес), обозначаемое "BR", вычисляют известным способом по разнице между первоначальным весом и конечным весом образца каучуковой композиции после того, как в вычислении учитывается и вычитается фракция компонентов, не растворимых по своей природе, кроме эластомера, которые присутствуют в каучуковой композиции.

#### I.2.3. Реометрия.

Измерения проводят при 150°C при помощи реометра с вибрационной камерой по стандарту DIN 53529 - ч. 3 (июнь 1983). Изменение реометрического момента в зависимости от времени описывает процесс затвердевания композиции в результате реакции вулканизации. Измерения обрабатывают в соответствии со стандартом DIN 53529 - ч. 2 (март 1983):  $t_i$  обозначает время индукции, т.е. время, необходимое для начала реакции вулканизации;  $t_\alpha$  (например,  $t_{90}$ ) - это время, необходимое для достижения  $\alpha\%$  превращения, т.е.  $\alpha\%$  (например, 90%) отклонения между минимальным и максимальным моментом. Также измеряют константу скорости превращения, обозначаемую  $K$  (выраженную в  $\text{мин}^{-1}$ ), порядка 1, вычисляемую в диапазоне от 30 до 80% превращения, что позволяет оценивать кинетику вулканизации.

#### I.2.4. Испытания на растяжение.

Эти испытания позволяют определить упругое напряжение и свойства на разрыв. Если не указано иное, их осуществляют в соответствии с французским стандартом NF T 46-002 от сентября 1988 г. При втором удлинении (т.е. после адаптационного цикла) измеряют номинальные секущие модули (или видимое напряжение в MPa) при 10% удлинении (обозначается MA10), 100% удлинении (обозначается MA100) и 300% удлинении (обозначается MA300). Все эти измерения растяжения осуществляют в нормальных условиях температуры ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) и гигрометрии ( $50 \pm 5\%$  относительной влажности) в соответствии с французским стандартом NF T 40-101 (декабрь 1979).

#### I.2.5. Динамические свойства.

Динамические свойства  $\Delta G^*$  и  $\tan(\delta)_{\max}$  измеряют на анализаторе вязкости (Metravib VA4000) в соответствии со стандартом ASTM D 5992-96. Регистрируют реакцию образца вулканизированной композиции (цилиндрический испытуемый образец толщиной 4 мм и сечением 400 мм), подвергающегося воздействию чередующегося простого синусоидального сдвига с частотой 10 Гц в нормальных температурных условиях ( $23^\circ\text{C}$ ) в соответствии со стандартом ASTM D 1349-99 или в некоторых случаях при другой температуре. Осуществляют сканирование по амплитуде деформации от 0,1 до 50% (прямой цикл), затем от 50% до 0,1% (обратный цикл). Используемыми результатами являются сложный модуль динамического сдвига ( $G^*$ ) и тангенс угла потерь  $\tan(\delta)$ . В обратном цикле определяют максимальный наблюдаемый  $\tan(\delta)$ , обозначаемый  $\tan(\delta)_{\max}$ , а также отклонение сложного модуля ( $AG^*$ ) в диапазоне значений от 0,15 до 50% деформации (эффект Payne).

### I.3. Характеристика пневматических шин или протекторов.

#### I.3.1. Сопротивление качению.

Сопротивление качению измеряют на руле методом ISO 87-67 (1992). Величина, превышающая контрольную, произвольно установленную на 100, показывает улучшенный результат, т.е. более низкое сопротивление качению.

#### I.3.2. Износстойкость.

Пневматические шины испытывают при реальном движении по дороге, установив на определенном автомобиле, до тех пор, пока износ, связанный с качением, не достигнет элементов, контролирующих износ, установленных в канавках протектора. Величина, превышающая контрольную, произвольно установленную на 100, показывает улучшенный результат, т.е. больший километраж пробега.

I.3.3 Сцепление с сухим покрытием или с мокрым покрытием Сцепление пневматических шин определяют путем измерения тормозных путей в режиме "ABS" на сухом покрытии или на влажном покрытии. Более конкретно, тормозной путь в режиме "ABS" измеряют при движении на сухом покрытии со скоростью от 100 до 0 км/ч ("торможение "4 ABS") и на мокром покрытии со скоростью от 50 до 10 км/ч. Величина, превышающая контрольную, произвольно установленную на 100, показывает улучшенный результат, т.е. улучшенное сцепление с сухим покрытием или мокрым покрытием.

## II. Условия реализации изобретения.

Согласно изобретению диеновые каучуковые композиции для пневматических шин (т.е. предназначенные для производства этих пневматических шин или каучуковых полуфабрикатов для изготовления этих пневматических шин) по изобретению основаны, по меньшей мере, на:

(i) диеновым эластомере;

(ii) неорганическом наполнителе, полностью или частично состоящем из специфического диоксида кремния, в качестве усиливающего наполнителя;

(iii) агента образования связи, обеспечивающего связь между неорганическим наполнителем и диеновым эластомером.

Конечно, выражение композиция "основанная на" подразумевает композицию, содержащую смесь и/или продукт взаимодействия *in situ* различных использованных компонентов, причем некоторые из этих базовых компонентов способны взаимодействовать или предназначены для взаимодействия между собой, по меньшей мере, частично на разных фазах производства протекторов и пневматических шин, в частности, в процессе их вулканизации.

В настоящем описании, если не оговорено иное, все приведенные проценты (%) являются весовыми процентами. С другой стороны, любой диапазон величин, выраженный выражением "от a до b" означает область величин, идущую от a до b (т.е. включая точные предельные значения a и b).

### II-1. Диеновый эластомер.

Под "диеновым" эластомером или каучуком следует понимать известным образом один (подразумевается один или несколько) эластомер, происходящий, по меньшей мере, частично (т.е. гомополимер или сополимер) из диеновых мономеров (мономеров, несущих две двойные связи углерод-углерод, сопряженные или не сопряженные).

Эти диеновые эластомеры можно классифицировать по двум категориям: "по существу, ненасыщенные" или "по существу, насыщенные". Главным образом "по существу, ненасыщенный" подразумевает диеновый эластомер, по меньшей мере, частично происходящий из сопряженных диеновых эластомеров, содержание звеньев или элементов диенового происхождения (сопряженные диены) в котором больше 15% (мол.%); поэтому такие диеновые эластомеры, как бутиловый каучук или сополимеры диенов и альфа-олефинов типа EPDM, не относятся к предыдущему определению и могут быть, в частности, отнесены к "по существу, насыщенным" диеновым эластомерам (малое или очень малое содержание звеньев диенового происхождения, всегда меньше 15%). В категории "по существу, ненасыщенных" диеновых эластомеров, в частности, под "сильно ненасыщенным" диеновым эластомером понимают диеновый эластомер, содержание звеньев диенового происхождения (сопряженных диенов) в котором превышает 50%.

На основании этих определений и более конкретно диеновым эластомером, который может использоваться в композициях по изобретению, является:

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

(b) любой сополимер, полученный сополимеризацией одного или нескольких сопряженных диенов между собой или с одним или несколькими ароматическими виниловыми соединениями, содержащими от 8 до 20 атомов углерода;

(c) третичный сополимер, полученный сополимеризацией этилена,  $\alpha$ -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, пропилена, с несопряженным диеновым мономером вышеуказанного типа, таким как, в частности, гексадиен-1,4; этилиденборнен, дициклопентадиен;

(d) сополимер изобутена и изопропена (бутиловый каучук), а также галогенированные варианты, в частности хлорированные или бромированные, сополимера этого типа.

Хотя настоящее изобретение относится к любому типу диенового эластомера, специалист в области пневматических шин понимает, что настоящее изобретение предпочтительно осуществляют с использованием, по существу, ненасыщенных диеновых эластомеров, в частности, указанного выше типа (а) или (б).

В качестве сопряженных диеновых эластомеров, в частности, подходят бутадиен-1,3, 2-метил-1,3-бутадиен, 2,3-ди( $C_1-C_5$ -алкил)-1,3-бутадиены, такие как, например, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 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, метоксистиролы, хлорстиролы, винилмезитилен, дивинилбензол, винилнафталин.

Сополимеры могут содержать от 99 до 20 вес.% диеновых единиц и от 1 до 80 вес.% винилароматических единиц. Эластомеры могут иметь любую микроструктуру, которая зависит от применяемых условий полимеризации, в частности присутствия или отсутствия модифицирующего и/или рандомизирующего агента и используемого количества модифицирующего и/или рандомизирующего агента. Эластомеры могут быть, например, блок-эластомерами, статистическими, содержащими микроблоки и могут быть получены в виде дисперсии или раствора; они могут быть сопряженными и/или звездообразными или функционализированными при помощи агента образование связи и/или звездообразного соединения или функционализации. Для связывания с газовой сажей можно использовать, например, функциональные группы, содержащие связь C-Sn или аминные функциональные группы, такие как, например, бензофенон; для связывания с усиливающим неорганическим наполнителем, таким как диоксид кремния, можно назвать, например, функциональные группы силанол или полисилоксан, имеющие на конце силанол (такие как, например, описаны в FR 2740778 или US 6013718), алcoxисилановые группы (такие как, например, описаны в FR 2765882 или US 5977238), карбоксильные группы (такие как, например, описаны в WO01/92402 или US6815473, WO2004/096865 или US2006/0089445) или полиэфирные группы такие как, например, описаны в EP 1127909 или US 6503973). В качестве других функционализированных эластомеров можно также назвать эластомеры (такие как SBR, BR, NR или IR) эпоксидированного типа.

Пригодными являются полибутадиены и, в частности, те, в которых содержание (мол.%) звеньев -1,2 составляет от 4 до 80%, или те, в которых содержание (мол.%) цис-1,4 превышает 80%, полизопрены, сopolимеры бутадиен-стирол и, в частности, те, Tg (температура стеклования (Tg, измеряемая в соответствии со стандартом ASTM D3418) которых составляет от 0 до -70°C и более конкретно от -10 до -60°C, содержание стирола составляет от 5 до 60 вес.% и более конкретно от 20 до 50%, содержание (мол.%) звеньев -1,2 в бутадиеновой части составляет от 4 до 75%, содержание (мол.%) связей транс-1,4 составляет от 10 до 80%, сopolимеры бутадиен-изопрен и, в частности, те, в которых содержание изопрена составляет от 5 до 90 вес.% и Tg составляет от -40 до -80°C, сopolимеры изопрен-стирол и, в частности, те, в которых содержание стирола составляет от 5 до 50 вес.% и Tg составляет от -25 до -50°C. В случае сopolимеров бутадиен-стирол-изопрен пригодными являются те, в которых содержание стирола составляет от 5 до 50 вес.% и более конкретно от 10 до 40%, содержание изопрена составляет от 15 до 60 вес.% и более конкретно от 20 до 50%, содержание бутадиена составляет от 5 до 50 вес.% и более конкретно от 20 до 40%, содержание (мол.%) единиц -1,2 в бутадиеновой части составляет от 4 до 85%, содержание (мол.%) звеньев транс-1,4 в бутадиеновой части составляет от 6 до 80%, содержание (мол.%) звеньев -1,2 плюс -3,4 в изопреновой части составляет от 5 до 70%, содержание (мол.%) звеньев транс-1,4 в изопреновой части составляет от 10 до 50%, и более конкретно любой сopolимер бутадиен-стирол-изопрен, и Tg составляет от -20 до -70°C.

Резюмируя все, диеновый эластомер композиции по изобретению предпочтительно выбирают из группы сильно ненасыщенных диеновых эластомеров, состоящей из полибутадиенов (сокращенно "BR"), полизопренов (IR) синтетических, природного каучука (NR), бутадиеновых сopolимеров, изопреновых сopolимеров и смесей этих эластомеров. Такие сopolимеры более предпочтительно выбирают из группы, состоящей из сopolимеров бутадиен-стирол (SBR), сopolимеров изопрен-бутадиен (BIR), сopolимеров изопрен-стирол (SIR) и сopolимеров изопрен-бутадиен-стирол (SBIR).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения преобладающей частью диенового эластомера (т.е. более 50 рсе) является SBR, независимо от того, получен ли SBR в эмульсии (ESBR) или в растворе (SSBR) или является купажом (смесь) SBR/BR, SBR/NR (или SBR/IR), BR/NR (или BR/IR) или SBR/BR/NR (или SBR/BR/IR). В случае эластомера SBR (ESBR или SSBR) используют, в частности, SBR со средним содержанием стирола, например, от 20 до 30 вес.% или повышенным содержанием стирола, например, от 34 до 45 вес.%, содержание виниловых связей в бутадиеновой части составляет от 15 до 70%, содержание (мол.%) связей транс-1,4 от 15 до 75% и Tg составляет от -10 до -55°C; такой SBR можно преимущественно использовать в смеси с BR, содержащим предпочтительно более 90% (мол.%) связей цис-1,4.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения преобладающей частью диенового эластомера (т.е. более чем 50%) является изопреновый эластомер. Это, в частности, относится к композициям по изобретению, предназначенным для каучуковых матриц некоторых протекто-

ров пневматических шин (например, для промышленных транспортных средств), верхних слоев арматуры (например, рабочие слои, протекторные слои или скрепляющие слои), слоев арматуры каркаса, боковин, гребней, протекторов, нижних слоев, каучуковых блоков и других внутренних каучуков, образующих поверхность раздела между указанными выше участками пневматических шин.

Под "изопреновым эластомером" следует понимать изопреновый гомополимер или сополимер, иначе говоря, диеновый эластомер, выбираемый из группы, состоящей из природного каучука (NR), синтетических полизопренов (IR), различных изопреновых сополимеров и смесей этих эластомеров. Из изопреновых сополимеров, в частности, можно назвать сополимеры изобутен-изопрен (бутиловый каучук - IIR), изопрен-стирол (SIR), изопрен-бутадиен (BIR) или изопрен-бутадиен-стирол (SBIR). Этот изопреновый эластомер предпочтительно является природным каучуком или синтетическим полизопреном цис-1,4; из синтетических полизопренов предпочтительно используют полизопрены с содержанием (мол.%) связей цис-1,4, превышающим 90%, более предпочтительно превышающим 98%.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления, в частности, если оно предназначено для боковины пневматической шины, для внутреннего герметизирующего каучукового слоя бескамерной шины (или другого элемента, непроницаемого для воздуха), композиция по изобретению может содержать по меньшей мере один, по существу, насыщенный диеновый эластомер, в частности по меньшей мере один сополимер EPDM или бутиловый каучук (возможно хлорированный или бромированный), применяются ли эти сополимеры отдельно или в смеси с сильно ненасыщенными диеновыми эластомерами, такими как указано выше, в частности NR или IR, BR или SBR.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления изобретения каучуковая композиция содержит купаж одного (или нескольких) диенового эластомера, называемого "с высокой Tg", Tg которого составляет от -70 до 0°C и одного (или нескольких) диенового эластомера, называемого "с низкой Tg", Tg которого составляет от -110 до -80°C, более предпочтительно от -105 до -90°C. Эластомер с высокой Tg предпочтительно выбирают из группы, состоящей из S-SBR, E-SBR, природного каучука, синтетических полизопренов (с содержанием (мол.%) цепочек цис-1,4 предпочтительно выше 95%), BIR, SIR, SBIR и смеси этих эластомеров. Эластомер с низкой Tg предпочтительно содержит бутадиеновые единицы в количестве (мол.%) по меньшей мере равном 70%; предпочтительно он состоит из полибутадиена (BR) с содержанием (мол.%) цепочек цис-1,4 более 90%.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения каучуковая композиция содержит, например, от 30 до 100 рсе, в частности от 50 до 100 рсе, эластомера с высокой Tg в смеси с 0-70 рсе, в частности 0-50 рсе эластомера с низкой Tg; в соответствии с другим примером она содержит все 100 рсе одного или нескольких SBR, полученного(ых) в растворе.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения диеновый эластомер композиции по изобретению содержит смесь BR (в качестве эластомера с низкой Tg), содержащего (мол.%) больше 90% цепочек цис-1,4, с одним или несколькими S-SBR или E-SBR (в качестве эластомера(ов) с высокой Tg).

Композиции по изобретению могут содержать один диеновый эластомер или смесь нескольких диеновых эластомеров, при этом один или несколько диеновых эластомеров могут использоваться в ассоциации с любым видом синтетического эластомера, даже с полимерами, не являющимися эластомерами, например термопластичными полимерами.

## II-2. Усиливающий неорганический наполнитель.

Напомним, что под "усиливающим неорганическим наполнителем" следует понимать неорганический или минеральный наполнитель, независимо от его цвета и его происхождения (натуральный или синтетический), называемый также "белым" наполнителем или иногда "светлым" наполнителем в противоположность газовой саже, который может самостоятельно усиливать без другого средства, такого как промежуточный агент связи, диеновую каучуковую композицию, предназначенную для изготовления пневматической шины, или, иными словами, способен заменить в функции усиливающего наполнителя обычный наполнитель, состоящий из шинной газовой сажи.

В соответствии с первым аспектом изобретения основной характеристикой диеновой пневматической композиции для пневматической шины (т.е. предназначенной для изготовления пневматических шин или полуфабрикатов для изготовления этих пневматических шин) является то, что она усиlena усиливающим неорганическим наполнителем, предпочтительно содержащим в качестве преобладающей части специфический диоксид кремния, который может быть получен способом, содержащим взаимодействие силиката с подкисляющим агентом, в результате чего получают суспензию диоксида кремния, с последующим отделением и просушиванием этой суспензии.

Этот способ получения осажденного диоксида кремния отличается тем, что взаимодействие силиката с подкисляющим агентом осуществляется в соответствии со следующими последовательными стадиями:

(i) приводят в контакт (смешивают) водную суспензию осажденного диоксида кремния, имеющую pH от 2,5 до 5,3, с подкисляющим агентом и силикатом так, чтобы поддерживать pH реакционной среды в диапазоне от 2,5 до 5,3,

(ii) в полученную реакционную смесь вводят подщелачивающий агент, предпочтительно силикат так, чтобы повысить pH реакционной среды до значения от 4,7 до 6,3.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения водную суспензию осажденного диоксида кремния, используемую на стадии (i), получают следующим образом:

(1) получают первичный замес, содержащий силикат и электролит, причем концентрация силиката (выраженная в SiO<sub>2</sub>) в указанном первичном замесе меньше 100 г/л, в частности меньше 80 г/л, и предпочтительно концентрация электролита в указанном первичном замесе меньше 17 г/л, в частности меньше 15 г/л,

(2) в указанный замес вводят подкисляющий агент до получения величины pH реакционной среды по меньшей мере около 7, предпочтительно от 7,5 до 8,5,

(3) в реакционную среду одновременно вводят подкисляющий агент и силикат,

(4) добавление силиката останавливают, продолжая добавлять в реакционную среду подкисляющий агент до получения величины pH реакционной среды в диапазоне от 2,5 до 5,3, предпочтительно от 2,8 до 4,9.

Таким образом, было обнаружено, что последовательность специфических стадий способа и, в частности, в предпочтительном варианте его осуществления, описанном выше, является важным условием для придания полученным продуктам их особых характеристик и свойств.

В этом способе и, в частности, в предпочтительном способе его осуществления выбор подкисляющего агента, подщелачивающего агента и силиката происходит известным образом.

Главным образом в качестве подкисляющего агента используют сильную минеральную кислоту, такую как серная кислота, азотная кислота или соляная кислота, или органическую кислоту, такую как уксусная кислота, муравьиная кислота или карбоновая кислота.

Подкисляющий агент может быть разведенным или концентрированным; его нормальность может составлять от 0,4 до 36н., например от 0,6 до 1,5н.

В частности, в случае, если подкисляющим агентом является серная кислота, его концентрация может составлять от 40 до 180 г/л, например от 60 до 130 г/л.

К тому же можно использовать в качестве силиката любую известную форму силикатов, таких как метасиликаты, дисиликаты и преимущественно силикат щелочного металла, в частности силикат натрия или калия.

Силикат может иметь концентрацию (выраженную в SiO<sub>2</sub>) от 40 до 330 г/л, например от 60 до 300 г/л, в частности от 60 до 260 г/л.

Главным образом в качестве подкисляющего агента используют серную кислоту и в качестве силиката - силикат натрия.

В случае если используют силикат натрия, его весовое отношение SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O составляет главным образом от 2,5 до 4, например от 3,2 до 3,8.

Алкилирующий агент, использованный на стадии (ii), может, например, являться раствором гидроксида натрия, карбоната калия или аммиака. Предпочтительно этим алкилирующим агентом является силикат, в частности, такой силикат, как использован на стадии (i).

Что касается более конкретно способа получения по изобретению, взаимодействие силиката с подкисляющим агентом происходит специфическим образом на следующих стадиях.

Приводят в контакт (стадия (i))

водную суспензию осажденного диоксида кремния (которой может являться реакционная пульпа осажденного диоксида кремния), причем указанная суспензия имеет pH от 2,5 до 5,3, предпочтительно от 2,8 до 4,9, например от 2,9 до 4,5 (даже от 3,5 до 4,4),

с подкисляющим агентом и силикатом,

так (в частности, в таких количествах), что pH реакционной среды поддерживается от 2,5 до 5,3, предпочтительно от 2,8 до 4,9, например от 2,9 до 4,5 (даже от 3,5 до 4,4).

Указанная величина pH реакционной среды может изменяться в пределах диапазона 2,5-5,3, предпочтительно в диапазоне 2,8-4,9, например 2,9-4,5 (даже 3,5-4,4), или предпочтительно оставаться (по существу) постоянной в пределах этих диапазонов.

Главным образом на этой стадии (i) приведение водной суспензии в контакт с подкисляющим агентом и силикатом осуществляется путем введения подкисляющего агента и силиката в водную суспензию осажденного диоксида кремния.

В варианте способа по изобретению на стадии (i) в водную суспензию осажденного диоксида кремния вводят сначала подкисляющий агент, затем силикат.

Однако в предпочтительном варианте способа по изобретению на стадии (i) в водную суспензию осажденного диоксида кремния вводят скорее одновременно подкисляющий агент и силикат; предпочтительно это одновременное введение осуществляется с регулировкой pH реакционной среды до (по существу) постоянной величины в пределах указанных диапазонов.

Вторая стадия (ii) способа заключается в добавлении в реакционную среду, полученную по окончании стадии (i), щелочного реагента, предпочтительно силиката, до достижения величины pH реакционной среды от 4,7 до 6,3, предпочтительно от 5,0 до 5,8, например от 5,0 до 5,4.

Эта вторая стадия может быть необязательной (т.е. не осуществляться) в случае, если на стадии (i) приводят в контакт (смешивают) водную суспензию осажденного диоксида кремния с pH от 5,0 до 5,3 с подкисляющим агентом и силикатом так, что pH реакционной среды поддерживают в диапазоне от 5,0 до 5,3.

Предпочтительно способ включает стадию (ii).

Стадию (ii) обычно проводят при перемешивании.

Также это относится главным образом ко всей реакции (стадии (i)+(ii)).

Реакция в целом осуществляется главным образом при температуре от 75 до 97°C, предпочтительно от 80 до 96°C.

По окончании стадии (ii) можно предпочтительно осуществлять созревание полученной реакционной среды, в частности, до pH, полученного по окончании стадии (ii), и главным образом при перемешивании. Это созревание может, например, продолжаться от 2 до 30 мин, в частности от 3 до 20 мин, и может осуществляться при температуре от 75 до 97°C, предпочтительно от 80 до 96°C, в частности при температуре, при которой осуществляется стадия (ii). Предпочтительно не производится ни добавление подкисляющего агента, ни добавление силиката.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления способа по изобретению взаимодействие силиката с подкисляющим агентом осуществляется в соответствии со следующими последовательными стадиями:

(1) получают первичный замес, содержащий силикат и электролит, причем концентрация силиката (выраженная в SiO<sub>2</sub>) в указанном первичном замесе меньше 100 г/л, в частности меньше 80 г/л, и предпочтительно концентрация электролита в указанном первичном замесе меньше 17 г/л, в частности меньше 15 г/л, например меньше 14 г/л,

(2) в указанный замес вводят подкисляющий агент до получения значения pH реакционной среды по меньшей мере около 7, предпочтительно от 7,5 до 8,5, например равного 8,

(3) в реакционную среду одновременно вводят подкисляющий агент и силикат, в частности так (в частности, в таких количествах), что pH реакционной среды поддерживается по меньшей мере примерно 7, предпочтительно от 7,5 до 8,5, например около 8,

(4) добавление силиката останавливают, продолжая добавлять подкисляющий агент до получения значения pH реакционной среды в диапазоне от 2,5 до 5,3, предпочтительно от 2,8 до 4,9, например от 2,9 до 4,5 (даже от 3,5 до 4,4),

(i) приводят в контакт (смешивают) водную суспензию (реакционная среда), полученную по окончании стадии (4), с подкисляющим агентом и силикатом так, что pH реакционной среды поддерживается в диапазоне от 2,5 до 5,3, предпочтительно от 2,8 до 4,9, например от 2,9 до 4,5 (даже от 3,5 до 4,4),

(ii) в полученную реакционную среду вводят щелочной агент, предпочтительно силикат, до получения величины pH реакционной среды в диапазоне от 4,7 до 6,3, предпочтительно от 5,0 до 5,8, например от 5,0 до 5,4.

Термин электролит следует здесь понимать в его обычном значении, т.е. он означает любое ионное или молекулярное вещество, которое, находясь в растворе, разлагается или диссоциируется с образованием ионов или заряженных частиц. В качестве электролита можно назвать соль из группы солей щелочных или щелочно-земельных металлов, в частности исходной силикатной соли металла и подкисляющего агента, например хлорид натрия в случае взаимодействия силиката натрия с соляной кислотой или предпочтительно сульфат натрия в случае взаимодействия силиката натрия с серной кислотой.

На стадии (i) концентрация электролита в исходном замесе больше 0 г/л, например больше 8 г/л.

Одновременное введение на стадии (3) главным образом проводят так, чтобы величина pH реакционной среды была постоянно равной ( $\pm 0,2$ ) той, которую получают по окончании стадии (2).

По окончании стадии (4) можно осуществлять созревание полученной реакционной среды (водной суспензии) с величиной pH, полученной по окончании этой стадии (4), и главным образом при перемешивании, например, в течение от 2 до 45 мин, в частности в течение 3-30 мин.

Стадии (1)-(4), как и всю реакцию в целом, наиболее часто осуществляют при перемешивании.

Также все стадии обычно осуществляют при температуре от 75 до 97°C, предпочтительно от 80 до 96°C.

В предпочтительном варианте осуществления способа по изобретению все стадии проводят при постоянной температуре.

В другом варианте предпочтительного осуществления способа по изобретению температура в конце реакции выше, чем температура в начале реакции: таким образом, поддерживают температуру в начале реакции (например, в течение стадий (1) и (2)) предпочтительно от 75 до 90°C, затем температуру повышают предпочтительно до значения от 90 до 91°C, значения, которое поддерживают (например, на стадиях (3), (4), (i) и (ii)) до конца реакции.

В способе и, в частности, в предпочтительном варианте осуществления способа стадию (i) можно проводить в скоростном смесителе или в зоне турбулентного течения, что может обеспечить наилучший контроль характеристик полученных осажденных диоксидов кремния.

Например, в случае, если на стадии (i) в водную суспензию осажденного диоксида кремния сначала вводят подкисляющий агент, затем силикат, приведение в контакт указанного силиката с реакционной средой, полученной в результате добавления подкисляющего агента в водную суспензию осажденного диоксида кремния, можно осуществлять в скоростном смесителе или в зоне турбулентного течения.

Также в случае, если на стадии (i) подкисляющий агент и силикат одновременно вводят в водную суспензию осажденного диоксида кремния, приведение в контакт указанного подкисляющего агента и указанного силиката с водной суспензией осажденного диоксида кремния можно осуществлять в скоростном смесителе или в зоне турбулентного течения.

Предпочтительно реакционную среду, полученную в скоростном смесителе или в зоне турбулентного течения, подают в реактор, в котором предпочтительно происходит перемешивание, ректор, в котором затем осуществляют стадию (ii).

На стадии (i) можно использовать скоростной смеситель, выбираемый из смесителей (или труб) в форме симметричных Т или Y, смесителей (или труб) в форме асимметричных Т или Y, смесителей с тангенциальными потоками, смесителей Hartridge-Roughton, смесителей Vortex, смесителей роторно-статорных.

Смесители (или трубы) в форме симметричных Т или Y обычно состоят из двух противоположных труб (трубы в форме Т) или образующих угол меньше 180° (трубы в форме Y), имеющих одинаковый диаметр, выходящих в центральную трубу, диаметр которой идентичен или больше диаметра двух предыдущих труб. Их называют "симметричными", т.к. обе трубы для впрыскивания реагентов имеют одинаковый диаметр и одинаковый угол по отношению к центральной трубе, при этом устройство характеризуется наличием оси симметрии. Предпочтительно центральная труба имеет диаметр, примерно в два раза превосходящий диаметр противоположных труб; также скорость прохождения жидкости в центральной трубе предпочтительно равна половине скорости в противоположных трубах.

Тем не менее, предпочтительнее использовать, в частности, если обе подаваемые жидкости имеют разный расход, смеситель (или трубу) в форме асимметричных Т или Y, чем смеситель (или трубу) в форме симметричных Т или Y. В асимметричных устройствах одну из жидкостей (главным образом жидкость с наименьшим расходом) подают в центральную трубу через боковую трубу с меньшим диаметром. Последняя образует с центральной трубой угол главным образом 90° (труба в форме Т), этот угол может отличаться от 90° (труба в форме Y), образуя прямоточные системы (например, угол 45°) или противоточные (например, угол 135°) по отношению к другому потоку.

В качестве скоростного смесителя предпочтительно использовать смеситель с тангенциальными потоками, смеситель Hartridge-Roughton или смеситель (или осадитель) Vortex, которые являются производными от симметричных устройств в форме Т.

Более конкретно, на стадии (i) можно использовать скоростной смеситель с тангенциальными потоками, Hartridge-Roughton или Vortex, состоящий из камеры, в которой имеется (a) по меньшей мере два тангенциальных входа, через которые подают отдельно (но одновременно) или, с одной стороны, силикат, а с другой стороны среду, полученную в результате добавления подкисляющего агента, в водную суспензию осажденного диоксида кремния, или, с одной стороны, силикат и подкисляющий агент, а с другой стороны, водную суспензию осажденного диоксида кремния, и (b) осевой выход, через который реакционная среда выходит предпочтительно в реактор (емкость), расположенный(у) последовательно после указанного смесителя. Оба тангенциальных входа предпочтительно расположены симметрично и спротивоположных сторон относительно центральной оси указанной камеры.

Используемая камера смесителя с тангенциальными потоками, Hartridge-Roughton или Vortex, имеет, по существу, круглое сечение и предпочтительно цилиндрическую форму.

Каждая труба для тангенциальной подачи может иметь внутренний диаметр d от 0,5 до 80 мм.

Этот внутренний диаметр d может составлять от 0,5 до 10 мм, в частности от 1 до 9 мм, например от 2 до 7 мм. Тем не менее, в частности, в промышленном масштабе он предпочтительно составляет от 10 до 80 мм, в частности от 20 до 60 мм, например от 30 до 50 мм.

Внутренний диаметр камеры возможно используемого смесителя с тангенциальными потоками, Hartridge-Roughton или Vortex, может составлять от 3d до 6d, в частности от 3d до 5d, например равен 4d; внутренний диаметр осевой выпускной трубы может составлять от 1d до 3d, в частности от 1,5d до 2,5d, например равен 2d.

Расход силиката и подкисляющего агента определяют, например, таким образом, чтобы в точке слияния оба потока реагентов вступали в контакт один с другим в зоне достаточно турбулентного течения.

В способе и, в частности, в предпочтительном варианте осуществления способа получают по окончании стадии (ii), возможно с последующим созреванием, пульпу диоксида кремния, которую затем отделяют (разделение жидкость-твердое вещество).

Разделение, которое осуществляют в способе получения и, в частности, в предпочтительном варианте его осуществления, обычно включает в себя фильтрование с последующей промывкой, если требуется. Фильтрование проводят любым подходящим способом, например, при помощи фильтр-пресса, лен-

точного фильтра, вакуумного фильтра.

Полученную таким образом суспензию диоксида кремния (kek) затем сушат.

Эту сушку можно осуществлять любым известным способом.

Предпочтительно используют распылительную сушку. Для этого можно использовать любой пригодный тип распылителя, в частности турбинный распылитель, сопловой распылитель или распылитель жидкости под давлением или двух текучих веществ. Главным образом, если фильтрование проводят при помощи фильтр-пресса, используют сопловой распылитель, а если фильтрование проводят при помощи вакуумного фильтра, используют турбинный распылитель.

Следует отметить, что кек не всегда можно подвергнуть распылению, в частности, в связи с его повышенной вязкостью. В этом случае кек подвергают операции расслаивания. Эту операцию можно осуществлять механически путем пропускания кека через дробилку коллоидного или шарового типа. Главным образом расслаивание осуществляют в присутствии соединения алюминия, в частности алюмината натрия, и, возможно, в присутствии подкисляющего агента, такого как описан выше (в этом последнем случае соединение алюминия и подкисляющий агент обычно вводят одновременно). Операция расслаивания позволяет, в частности, понизить вязкость суспензии, подлежащей последующей сушке.

Если сушку проводят при помощи сопловой дробилки, диоксид кремния, который может быть получен, обычно имеет форму, по существу, сферических шариков.

По окончании сушки можно приступить к стадии измельчения полученного продукта. Диоксид кремния, который может быть получен в этом случае, имеет главным образом порошкообразную форму.

Если сушку проводят при помощи турбинной дробилки, диоксид кремния, который может быть получен в этом случае, может иметь порошкообразную форму.

Наконец, продукт, просушенный (в частности, при помощи турбинного распылителя) или измельченный так, как указано выше, может подвергаться стадии агломерирования, которая заключается, например, в прямом сжатии, влажной грануляции (т.е. с использованием связующего, такого как вода, суспензия кремния), экструзии или предпочтительно сухом прессовании. Если используют эту последнюю технологию, может оказаться уместным провести прессование, дезаэрацию (операцию, также называемую предварительным уплотнением или дегазацией) порошкообразных продуктов так, чтобы удалить воздух, содержащийся в них, и обеспечить более регулярное прессование.

Диоксид кремния, который можно получить на этой стадии агломерации, имеет главным образом форму гранул.

Порошки так же, как и шарики, диоксида кремния, полученные указанным выше способом, дают, таким образом, кроме прочего, преимущество получить простым, эффективным и экономичным способом гранулы, в частности, при помощи традиционных операций формования таких, например, как грануляция или прессование, так, чтобы эти последние не вызывали разрушения, которое может скрыть, даже аннулировать полезные свойства, присущие этим порошкам или этим шарикам, как это могло быть в известном уровне техники при использовании традиционных порошков.

Этот способ получения, в частности, в соответствии с предпочтительным вариантом его осуществления позволяет более конкретно получать специфические осажденные диоксиды кремния, обладающие главным образом хорошей дисперсионной способностью (диспергируемостью) в полимерах и обеспечивающие последним компромисс между очень удовлетворительными свойствами. Полученные специфические осажденные диоксиды кремния предпочтительно обладают особой морфологией, гранулометрическим составом и пористостью.

Этот способ получения, в частности, позволяет получать специфические осажденные диоксиды кремния, которые, с одной стороны, не являются хрупкими и обладают главным образом удовлетворительной дисперсионной способностью (диспергируемостью) в диеновых эластомерах и, с другой стороны, обладают хорошим усиливающим действием.

Специфические диоксиды кремния, полученные этим оригинальным способом, имеют особую морфологию: она действительно образована агрегатами первичных частиц (A) диоксида кремния, на поверхности которых находятся (привиты) первичные частицы (B) диоксида кремния, размер которых меньше размера первичных частиц (A), и преимущественно могут использоваться в качестве усиливающих наполнителей в диеновых каучуковых композициях, предназначенных для изготовления пневматических шин.

Эти специфические диоксиды кремния также отличаются тем, что обладают

удельной поверхностью СТАВ ( $S_{СТАВ}$ ) от 60 до 400  $m^2/g$ ,

средним размером d50 агрегатов (первичные частицы (A) или большие первичные частицы + первичные частицы (B) или малые первичные частицы), измеренным гранулометром XDC после дезагломерирования ультразвуком, таким как:  $d50 (\text{нм}) > (6214/S_{СТАВ} (\text{м}^2/\text{г})) + 23$ ,

распределением пористого объема таким, что  $V_{(d5-d50)}/V_{(d50-d100)} > 0,906 - (0,0013 \times S_{СТАВ} (\text{м}^2/\text{г}))$ ,

распределением по размерам (диаметрам) пор таким, что Мода (нм)  $> (4166 \times S_{СТАВ} (\text{м}^2/\text{г})) - 9,2$ .

Предпочтительно специфический осажденный диоксид кремния имеет параметр С, измеренный диффузией рентгеновских лучей малыми углами (SAXS) так, что  $C/S_{СТАВ} (\text{м}^2/\text{г}) > 0,001$ .

Это является иллюстрацией особой морфологии, например, присутствия двух популяций первичных частиц разного размера.

Специфический осажденный диоксид кремния преимущественно образован агрегатами больших первичных частиц диоксида кремния, на которых находятся (привиты) малые первичные частицы (ppp) диоксида кремния, при этом среднечисловой диаметр больших первичных частиц (gpp) составляет по меньшей мере 12 нм, в частности по меньшей мере 13 нм, например по меньшей мере 14 нм, даже по меньшей мере 17 нм, а среднечисловой диаметр малых первичных частиц (ppp) составляет от 2 до 8 нм, в частности от 3 до 6 нм, например от 3 до 5 нм (диаметры, определяемые посредством МЕТ).

Главным образом, специфический осажденный диоксид кремния содержит (определение посредством МЕТ, например) от 30 до 95%, предпочтительно от 55 до 90%, в частности от 60 до 85% количества первичных частиц (B) (или первичных малых частиц), и от 5 до 70%, предпочтительно от 10 до 45%, в частности от 15 до 40% количества первичных частиц (A) (или больших первичных частиц).

Предпочтительно специфический осажденный диоксид кремния содержит очень мало, даже не содержит совсем отдельных первичных малых частиц ("вне гранул" "hors-grain"), соединенных или не соединенных между собой, т.е. не соединенных с агрегатами больших первичных частиц. Содержание количества таких отдельных первичных малых частиц, главным образом меньше 10%, в частности меньше 5%, например, по существу, равно нулю.

Примущественно в этом специфическом диоксиде кремния первичные малые частицы прочно присоединены к агрегатам больших первичных частиц.

Предпочтительно распределение пористого объема специфического осажденного диоксида кремния, кроме того, таково, что  $V_{(d5-d50)} / V_{(d50-d100)} > 0,71$ , в частности  $V_{(d5-d50)} / V_{(d50-d100)} > 0,72$ .

Специфический осажденный диоксид кремния имеет удельную поверхность СТАВ ( $S_{\text{СТАВ}}$ ) от 60 до 400  $\text{м}^2/\text{г}$ , предпочтительно от 80 до 300  $\text{м}^2/\text{г}$ , в частности от 100 до 250  $\text{м}^2/\text{г}$ . Она может составлять от 120 до 230  $\text{м}^2/\text{г}$ , в частности от 130 до 210  $\text{м}^2/\text{г}$ , например от 140 до 200  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Он имеет, главным образом, удельную поверхность ВЕТ ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) от 60 до 500  $\text{м}^2/\text{г}$ , предпочтительно от 90 до 380  $\text{м}^2/\text{г}$ , в частности от 120 до 300  $\text{м}^2/\text{г}$ . Она может составлять от 140 до 270  $\text{м}^2/\text{г}$ , в частности от 160 до 260  $\text{м}^2/\text{г}$ , например от 175 до 250  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Предпочтительно специфический осажденный диоксид кремния обладает некоторой микропористостью, тем не менее, не очень большой; таким образом, его удельная поверхность СТАВ ( $S_{\text{СТАВ}}$ ) и его удельная поверхность ВЕТ ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) таковы, что отношение  $S_{\text{ВЕТ}} / S_{\text{СТАВ}}$  составляет от 1,15 до 1,35.

Специфические осажденные диоксиды кремния обладают удовлетворительной способностью к диспергированию (дисперсностью) в полимерах.

Их средний диаметр ( $D_{50M}$ ) после дезагломерирования ультразвуком главным образом меньше 6,0 мкм, предпочтительно меньше 5,0 мкм; он может, в частности, быть меньше 4,0 мкм, например меньше 3,0 мкм.

Они могут также иметь скорость дезагломерирования  $\alpha$ , измеренную в teste на дезагломерирование ультразвуком в непрерывном режиме со 100% мощностью ультразвукового зонда мощностью 600 Вт, по меньшей мере 0,020  $\text{мкм}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Количество силанолов на  $\text{нм}^2$ ,  $N_{\text{SiOH/nm}^2}$ , в диоксидах кремниях, полученных способом, указанным выше, обычно составляет от 3,5 до 6, в частности от 3,9 до 5,5.

Значение pH полученных осажденных диоксидов кремния обычно составляет от 6,2 до 7,6, в частности от 6,4 до 7,4.

Они могут быть в форме шариков, по существу сферических, со средним размером по меньшей мере 80 мкм.

Этот средний размер шариков может составлять по меньшей мере 100 мкм, например по меньшей мере 150 мкм; он главным образом составляет не более 300 мкм и предпочтительно находится в диапазоне от 100 до 270 мкм, в частности от 200 до 260 мкм. Этот средний размер определяют в соответствии со стандартом NF X 11507 (декабрь 1970) путем сухого просеивания и определения диаметра по общему 50%-ному отсеву.

Специфические диоксиды кремния могут также быть порошкообразными, главным образом со средним размером по меньшей мере 3 мкм, в частности по меньшей мере 10 мкм, например по меньшей мере 15 мкм; этот размер может составлять от 15 до 60 мкм (в частности, от 20 до 45 мкм) или от 30 до 150 мкм (в частности, от 45 до 120 мкм).

Они также могут иметь форму гранул (главным образом, по существу, форму параллелепипеда), в частности, с размером по меньшей мере 1 мм, например от 1 до 10 мм, в частности, по оси их самого большого размера (длина).

Специфические диоксиды кремния предпочтительно получают способом получения по изобретению, описанным выше, в частности в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления этого способа.

Указанный выше специфический диоксид кремния может преимущественно полностью составлять усиливающий неорганический наполнитель. Но этот специфический диоксид кремния может быть в а-

социации, по меньшей мере, с другим традиционным усиливающим неорганическим наполнителем. В таком случае содержание каждого из этих неорганических наполнителей может варьироваться от 1 до 99 вес.% общего количества усиливающего неорганического наполнителя. В частности, преимущественно специфический диоксид кремния составляет 50 вес.% общего количества усиливающего неорганического наполнителя, более предпочтительно больше 80 вес.% этого общего количества усиливающего неорганического наполнителя.

В качестве примера традиционного усиливающего неорганического наполнителя, применимого в данном случае в качестве добавки, можно, в частности, упомянуть высокодисперсные диоксиды кремния, такие как диоксиды кремния BV3380 и Ultrasil 7000 фирмы Degussa, диоксиды кремния Zeosil 1165MP и 1115MP фирмы Rhodia, диоксид кремния Hi-Sil 2000 фирмы PPG, диоксиды кремния Zeopol 8715 и 8745 фирмы Huber, обработанные осажденные диоксиды кремния, такие, например, как диоксиды кремния, "легированные" алюминием, описанные в заявке EP-A-0735088, упомянутой выше, или высокодисперсные усиливающие глиноземы, такие как описаны в заявке EP-A-0810258, например глиноземы A125 или CR125 фирмы Baikowski.

В качестве других примеров неорганического наполнителя, который можно использовать в каучуковых композициях по изобретению, можно также назвать (оксид-)гидроксиды алюминия, алюминосиликаты, оксиды титана, карбиды или нитриды кремния, все усиливающего типа, такие как описаны, например, в заявках WO99/28376, WO00/73372, WO02/053634, WO2004/003067, WO2004/056915.

Специалист понимает, что в качестве наполнителя, являющегося эквивалентом такого усиливающего неорганического наполнителя, можно было бы использовать усиливающий наполнитель органического типа, в частности газовую сажу для пневматической шины, покрытую, по меньшей мере, частично неорганическим слоем, в частности диоксидом кремния, требующим использования агента связывания для обеспечения связи с эластомером.

Специфический диоксид кремния, используемый самостоятельно или в смеси с другими неорганическими усиливающими наполнителями, можно также использовать в смеси с усиливающими органическими наполнителями так, что этот специфический диоксид кремния содержит от 1 до 99 вес.% общего усиливающего наполнителя, при этом усиливающий органический наполнитель содержит от 99% до 1 вес.% всего усиливающего наполнителя.

Предпочтительно специфический диоксид кремния содержит больше 10% всего усиливающего наполнителя и предпочтительно больше 20% этого всего усиливающего наполнителя и более предпочтительно больше 50%.

В качестве усиливающего органического наполнителя пригодными являются все виды газовой сажи, в частности сажа типа HAF, ISAF, SAF, обычно используемая в пневматических шинах (сажа, стандартизованная для пневматической шины). Из этих последних более конкретно следует назвать усиливающую газовую сажу серий 100, 200 или 300 (стандарт ASTM), такую как, например, N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375 или в соответствии с целевыми применениями сажу более высоких серий (например, N660, N683, N772), даже N990.

В случае использования сажи вместе с изопреновым эластомером, сажа может, например, уже быть включена в изопреновый эластомер в виде мастербатча (см., например, заявки WO97/36724 или WO99/16600).

В качестве примеров органических наполнителей, не являющихся газовой сажей, можно назвать функционализированные поливинилароматические органические наполнители, такие как описаны в заявках WO-A-2006/069792 и WO-A-2006/069793.

Следует отметить, что если неорганический наполнитель является преобладающим, его можно ассоциировать с сажей, которая в этом случае предпочтительно используется в малом количестве, предпочтительно от 2 до 20 рсе, более предпочтительно в диапазоне от 5 до 15 рсе. В указанных диапазонах пользуются красящими (черный пигмент) и защитными от УФ свойствами сажи, без ухудшения типичных свойств, придаваемых диоксидом кремния.

Предпочтительно общее содержание усиливающего наполнителя (усиливающий неорганический наполнитель и усиливающий органический наполнитель в случае необходимости) находится в диапазоне от 20 до 300 рсе (вес.ч. на 100 вес.ч. эластомера), более предпочтительно в диапазоне от 30 до 150 рсе, наиболее предпочтительно в диапазоне от 50 до 130 рсе, причем оптимальное количество является различным в зависимости от природы используемого усиливающего неорганического наполнителя и от целевых применений: ожидаемая степень усиления в пневматической велосипедной шине, например, известным образом отчетливо меньше той, которая требуется для пневматической шины, катящейся с высокой скоростью, например мотоциклетной шины, шины туристического транспортного средства или грузовых транспортных средств, таких как тяжелые транспортные средства.

Для протекторов пневматических шин, способных катиться с большой скоростью, количество специфического диоксида кремния, полученного способом получения, описанного выше и/или имеющего характеристики, описанные выше, предпочтительно составляет от 30 до 120 рсе, более предпочтительно от 40 до 100 рсе.

### II.3. Агент образования связи.

Специалисту хорошо известно, что в случае усиливающего неорганического наполнителя необходимо использовать агент образования связи, называемый также связующим агентом, функция которого заключается в том, чтобы обеспечивать связь или "связывание" между неорганическим наполнителем и эластомером, облегчая диспергирование этого неорганического наполнителя в эластомерной матрице.

Усиливающий гидроксид магния также требует использования такого агента связывания для обеспечения его функции в качестве усиливающего наполнителя в каучуковых композициях по изобретению.

Под агентом связывания более конкретно понимают агент, способный устанавливать достаточную связь химической и/или физической природы между рассматриваемым наполнителем и эластомером; такой агент образования связи, по меньшей мере бифункциональный, имеет, например, общую упрощенную формулу "Y-T-X", в которой

Y обозначает функциональную группу (группу Y), способную физически и/или химически связываться с неорганическим наполнителем, причем такую связь можно устанавливать, например, между атомом кремния агента связывания и поверхностными гидроксильными группами (OH) неорганического наполнителя;

X обозначает функциональную группу (группу "X"), способную физически и/или химически связываться с эластомером, например, посредством атома серы;

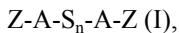
T обозначает группу, позволяющую связывать Y и X.

Агенты связывания не следует, в частности, путать с простыми агентами покрытия наполнителя, о котором идет речь, которые известным образом могут содержать функциональную группу Y, активную в отношении наполнителя, но не содержат группу X, активную в отношении эластомера.

Такие агенты связывания с изменяющейся эффективностью были описаны в большом числе документов и хорошо известны специалисту. Можно действительно использовать любой агент связывания, способный эффективно обеспечивать связь или связывание между усиливающим неорганическим наполнителем, таким как диоксид кремния, и диеновым эластомером, как, например, органосилен, в частности сульфированный аллоксисилан или полиорганосилоксан, по меньшей мере бифункциональный (несущий группы X и Y, указанные выше).

Агенты связывания диоксид кремния/эластомер, были, в частности, описаны в большом числе документов, причем наиболее известными являются бифункциональные аллоксисиланы, такие как сульфирированные аллоксисиланы. В частности, используют сульфирированные аллоксисиланы, называемые "симметричными" или "асимметричными" в соответствии с их особой структурой, такие как описаны, например, в заявках на патент или патенты US-A-3842111, US-A-3873489, US-A-3978103, US-A-3997581, US-A-4002594, US-A-4072701, US-A-4129585 или в более поздних документах US-A-5580919, US-A-5583245, US-A-5650457, US-A-5663358, US-A-5663395, US-A-5663396, US-A-5674932, US-A-5675014, US-A-5684171, US-A-5684172, US-A-5696197, US-A-5708053, US-A-5892085, WO02/083782 или в которых подробно говорится о таких известных соединениях.

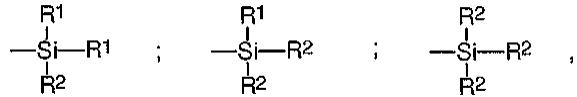
В частности, для осуществления изобретения пригодными являются симметричные полисульфирированные аллоксисиланы, причем это определение не является ограничительным, следующей общей формулы (I):



в которой n - целое число от 2 до 8 (предпочтительно от 2 до 5);

A - двухвалентный углеводородный радикал (предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-алкиновые группы или C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-ариловные группы, более конкретно C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкиновые группы, в частности C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкиновые группы, более конкретно пропилен);

Z соответствует одной из следующих формул:



в которых радикалы R<sup>1</sup>, замещенные или незамещенные, одинаковые или разные, обозначают C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-алкил, C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-циклоалкил или C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-арил (предпочтительно C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-алкильные группы, циклогексил или фенил, в частности C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкильные группы, более конкретно метил и/или этил);

радикалы R<sup>2</sup>, замещенные или незамещенные, одинаковые или разные, обозначают группы гидроксильную, или C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-аллоксильную, или C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-циклоаллоксильную (предпочтительно группы гидроксильную, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-аллоксильную или C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-циклоаллоксильную, более предпочтительно группы гидроксильную или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-аллоксильную, в частности гидроксильную, метоксильную и/или этоксильную).

В случае смеси полисульфирированных аллоксисиланов формулы (I), приведенной выше, в частности обычных коммерческих смесей, средняя величина "n" является фракционным числом предпочтительно от 2 до 5, более предпочтительно около 4. Однако изобретение можно также преимущественно использовать, например, с дисульфирированными аллоксисиланами (n=2).

В качестве примеров полисульфирированных силанов более конкретно можно назвать полисульфиды (в частности, дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис-(аллоксили(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)алкил(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)силил-

алкил( $C_1-C_4$ )), как, например, полисульфиды бис-(3-триметоксисилилпропил) или бис-(3-триэтоксисилилпропил), такие как тетрасульфид бис-(3-триэтоксисилилпропил), сокращенно TESPT, формулы  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]$  2 или дисульфид бис-(триэтоксисилилпропил), сокращенно TESPD, формулы  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]$ .

TESPD выпускает, например, фирма Degussa под наименованием Si75 (в виде смеси 75 вес.% ди-сульфида и полисульфидов) или фирмой Witco под наименованием Silquest A1589. TESPT выпускает, например, фирма Degussa под наименованием Si69 (или X50S, если он на 50% связан с сажей) или фирма Osi Specialties под наименованием Silquest A1289 (в обоих случаях коммерческая смесь полисульфидов со средним значением  $\eta$ , которое близко к 4).

В качестве предпочтительных агентов связывания можно назвать полисульфиды (в частности, ди-сульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис-(моноалкоксил( $C_1-C_4$ )диалкил( $C_1-C_4$ )силилпропил), более конкретно тетрасульфид бисмоноэтоксидиметилсилилпропил, такой как описан в заявке WO02/083782.

В качестве примеров агентов связывания, не являющихся вышеупомянутыми полисульфированными алкоксисиланами, в частности, следует назвать бифункциональные полиорганосилоксаны, такие как описаны, например, в заявках WO99/02602 или WO01/96442 или полисульфиды гидроксисилана ( $R^2$  обозначает тогда OH выше в формуле I), такие как описаны в заявках WO02/30939 и WO02/31041) или силаны или POS, несущие азодикарбонильные функциональные группы, такие как описаны, например, в заявках на патент WO2006/125532, WO2006/125533, WO2006/125534.

Специалист может регулировать содержание агента связывания в композициях по изобретению в зависимости от целевого применения, природы используемого эластомера и количества усиливающего гидроксида Mg, дополненного в случае необходимости любым другим используемым неорганическим наполнителем в качестве дополнительного усиливающего наполнителя.

Содержание агента связывания, приведенное к массе диенового эластомера, предпочтительно составляет от 0,1 до 15 рсе, более предпочтительно от 0,5 до 10 рсе.

Используемый агент связывания может быть предварительно привит (через группу "X") к диеновому эластомеру композиции по изобретению, при этом функционализированный или предварительно спаренный таким образом эластомер содержит свободную группу "Y" для усиливающего гидроксида магния. Агент связывания может также быть предварительно привит (через группу "Y") к усиливающему гидроксиду магния, причем такой "предварительно связанный" наполнитель может затем связываться с диеновым эластомером посредством свободных групп "X". Тем не менее, предпочтительно использовать агент связывания в свободном состоянии (т.е. не привитый) или привитый к усиливающему гидроксиду магния, в частности, в целях улучшения технологичности композиций в сыром состоянии.

#### II.4. Различные добавки.

Эластомерные композиции для пневматической шины по изобретению, конечно, содержат также все или часть обычных добавок, используемых в каучуковых диеновых композициях, предназначенных, в частности, для производства протекторов пневматической шины, такие, например, как тягучие масла, пластификаторы, защитные агенты, такие как антизоновый воск, химические антизонанты, антиоксиданты, противостарители, промоторы адгезии, активаторы связывания, усиливающие смолы, акцепторы и/или доноры метилена, система сшивания на основе серы или доноров серы и/или пероксида и/или бис-малеимидов, ускорители вулканизации, активаторы вулканизации.

В качестве предпочтительного ароматического или слабо ароматического пластификатора используют по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из нафтиловых, парафиновых масел, масел MES, масел TDAE, эфирных пластификаторов (например, триолеатов глицерина), углеводородных смол с высокой  $T_g$ , предпочтительно выше 30°C, таких как описаны, например, в заявках WO2005/087859, WO2006/061064 и WO2007/017060, и смеси таких соединений. Общее содержание такого предпочтительного пластификатора составляет предпочтительно от 10 до 100 рсе, более предпочтительно от 20 до 80 рсе, в частности в диапазоне от 10 до 50 рсе.

Из углеводородных пластифицирующих смол, упомянутых выше (напомним, что термин "смола" по определению означает твердое соединение), в частности, следует назвать гомо- или сополимеры альфа-пинена, бетапинена, дипентена или полилимонена, фракцию C5, например сополимер фракция C5/стирол или сополимер фракция C5/фракция C9, применяемые самостоятельно или в сочетании со смягчающими маслами, такими как, например, масла MES или TDAE.

С диоксидом кремния, используемым в изобретении, можно также ассоциировать, если требуется, традиционный белый наполнитель, со слабым усиливающим действием или без такового, например частицы глины, бентонита, талька, мела, каолина, пригодные, например, для цветных протекторов.

Эластомерные композиции могут также содержать в дополнение к описанным выше агентам связывания агенты покрытия для неорганических наполнителей, содержащие, например, только группу Y, или главным образом агенты, обеспечивающие технологичность, способные известным образом благодаря улучшению дисперсии усиливающего неорганического наполнителя в каучуковой матрице и снижению вязкости композиций, улучшать их технологичность в необработанном состоянии; этими агентами, используемыми в предпочтительном количестве от 0,5 до 3 рсе, являются, например, алкилалкоксисиланы,

в частности алкилтриэтилоксисиланы, такие как 1-октилтриэтилоксисилан, выпускаемый фирмой Degussa-Huls под наименованием Dynasylan Octeo, или 1-гексадецилтриэтилоксисилан, выпускаемый фирмой Degussa-Huls под наименованием Si216, полиолы, простые полиэфиры (например, полизиленгликоли), первичные, вторичные или третичные амины (например, триалканоламины), гидроксилированные или гидролизируемые полиорганосилоксаны, например  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполиорганосилоксаны (в частности,  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксаны).

#### II.5. Получение каучуковых композиций и протекторов.

Эластомерные композиции для пневматических шин изготавливают в соответствующих смесителях, используя две последовательные фазы получения, хорошо известные специалисту: первая рабочая фаза или термомеханическое смешивание (иногда называемая "непродуктивной" фазой) при высокой температуре до максимальной температуры (обозначаемой  $T_{max}$ ) от 110 до 190°C, предпочтительно от 130 до 180°C, за которой следует вторая механическая рабочая фаза (иногда называемая "продуктивной" фазой) при более низкой температуре, обычно ниже 110°C, например от 40 до 100°C, фаза доводки, во время которой вводят систему сшивания или основной вулканизации; такие фазы описаны, например, в указанных выше заявках EP501227, EP735088, WO00/05300 или WO00/05301.

Способ получения композиций по изобретению отличается тем, что, по меньшей мере, диоксид кремния, используемый по изобретению (ассоциированный или не ассоциированный с другим усиливающим неорганическим наполнителем, таким как газовая сажа) и агент связывания вводят путем смешивания с диеновым эластомером во время первой фазы, называемой непродуктивной, т.е. в смеситель вводят и подвергают термомеханическому смешиванию в один или несколько приемов, по меньшей мере, эти основные различные компоненты до достижения максимальной температуры от 110 до 190°C, предпочтительно от 130 до 180°C.

В качестве примера первую фазу (непродуктивную) осуществляют в одну термомеханическую стадию, во время которой вводят в соответствующий смеситель, такой как обычный смеситель внутреннего типа, на первом этапе все основные необходимые компоненты (диеновый эластомер, усиливающий неорганический наполнитель и агент связывания), затем на втором этапе, например, после 1 или 2 мин смешивания, возможно дополнительные агенты покрытия или агенты, обеспечивающие технологичность, и другие различные добавки, кроме системы сшивания или вулканизации; видимая плотность диоксида кремния по изобретению при этом является в основном низкой, его внедрение можно преимущественно разделить на две или три части.

Второй термомеханический рабочий этап (даже несколько) может проводиться дополнительно в этом смесителе внутреннего типа после осаждения смеси и промежуточного охлаждения (температура охлаждения предпочтительно ниже 100°C) с тем, чтобы композиции подвергались дополнительной термомеханической обработке, в частности, чтобы дополнительно улучшить дисперсию усиливающего неорганического наполнителя и агента его связывания в эластомерной матрице. Полная продолжительность смешивания в этой непродуктивной фазе предпочтительно составляет от 2 до 10 мин.

После охлаждения полученной таким образом смеси вводят систему сшивания или вулканизации при низкой температуре, главным образом в смесителе внешнего типа, таком как валковый смеситель; полученную смесь перемешивают (продуктивная фаза) в течение нескольких минут, например от 5 до 15 мин.

Система сшивания или вулканизации как таковая предпочтительно основана на сере и первичном ускорителе вулканизации, в частности ускорителе типа сульфенамида. В эту базовую систему вулканизации дополнительно вводят во время первой непродуктивной фазы и/или во время продуктивной фазы различные известные вторичные ускорители или активаторы вулканизации, такие как оксид цинка, стеариновая кислота, гуанидиновые производные (в частности, дифенилгуанидин) и т.д. Предпочтительно серу используют в количестве от 0,5 до 10 рсе, более предпочтительно от 0,5 до 5,0 рсе, например от 0,5 до 3,0 рсе, если изобретение применяется к протектору пневматической шины. Первичный ускоритель вулканизации предпочтительно используют в количестве от 0,5 до 10 рсе, более предпочтительно от 0,5 до 5,0 рсе, в частности, если изобретение применяется к протектору пневматической шины.

Резюмируя все, способ получения диеновой каучуковой композиции для пневматической шины по изобретению включает следующие стадии:

в диеновый эластомер вводят на первой стадии, называемой "непродуктивной":

в качестве усиливающего наполнителя по меньшей мере один неорганический наполнитель, полностью или частично состоящий из диоксида кремния, полученного способом, описанным выше и/или обладающий характеристиками, такими как определены выше;

агент образования связи, обеспечивающий связь между неорганическим наполнителем и диеновым эластомером;

полученную смесь смешивают термомеханическим образом в один или несколько приемов до достижения максимальной температуры от 110 до 190°C;

охлаждают полученную смесь до температуры ниже 100°C;

затем вводят на второй стадии, называемой "продуктивной", систему сшивания или вулканизации;

полученную смесь смещивают до максимальной температуры ниже 100°C.

Полученную таким образом конечную композицию затем каландрируют, например, в виде пластин (толщиной от 2 до 3 мм) или тонких каучуковых листов для измерения ее физических или механических свойств, в частности, для лабораторного исследования, или экструдируют для получения каучуковых профилей, используемых непосредственно для производства полуфабрикатов, таких как протекторы, слои гребня, боковины, слои каркаса, борта, протекторы, воздушные камеры или внутренняя герметизирующая резина для бескамерных шин.

Вулканизацию или нагревание каучуковой композиции, в частности протектора, изготовленного из этой композиции, или пневматической шины осуществляют, как известно, при предпочтительной температуре от 130 до 200°C, предпочтительно под давлением, в течение достаточного промежутка времени, который может варьироваться, например, в диапазоне от 5 до 90 мин в зависимости, в частности, от температуры вулканизации, используемой системы вулканизации, кинетики вулканизации рассматриваемой композиции и размера пневматической шины.

Описанные выше диеновые каучуковые композиции для пневматической шины на основе диоксида кремния преимущественно используются для производства протекторов пневматических шин. В этом случае они главным образом образуют весь протектор по изобретению. Но изобретение также применяется в случаях, когда эти каучуковые композиции образуют только часть протектора композитного типа, обработанного, например, разными поперечно прилегающими полосами или двумя наложенными друг на друга в поперечном направлении слоями разного состава, при этом часть, наполненная диоксидом кремния, может образовывать, например, внешний радиально расположенный слой протектора, предназначенный для контакта с покрытием в начале качения новой пневматической шины, или, наоборот, его внутренний радиально расположенный слой, предназначенный для контакта с покрытием впоследствии.

Само собой разумеется, что настоящее изобретение относится к каучуковым композициям, протекторам и пневматическим шинам, описанным выше, как в "сыром" состоянии (т.е. до вулканизации), так и в вулканизированном состоянии (т.е. после вулканизации).

### III. Примеры осуществления изобретения.

#### III.1. Получение наполнителей.

##### III.1.1. Контрольный диоксид кремния В.

Диоксид кремния В, относящийся к уровню техники из заявки на патент WO03/016387, получен способом, подробно описанным в примере 2 (наполнитель С) указанной заявки, текст которой приведен здесь в качестве ссылки. Подробное описание способа получения этого диоксида кремния В приводится ниже.

В реактор объемом 2000 л вводят 700 л промышленной воды. Этот раствор нагревают до 80°C путем прямого впрыскивания пара. В условиях перемешивания (95 об/мин) вводят серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, до тех пор, пока величина pH не достигнет 4.

Одновременно в реактор вводят в течение 35 мин раствор силиката натрия (весовое отношение SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O равно 3,52) в концентрации 230 г/л с расходом 190 л/ч и серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом, регулируемым таким образом, чтобы поддерживать величину pH реакционной среды, равную 4.

Через 35 мин с начала одновременного введения подачу кислоты останавливают, пока pH не достигает величины, равной 8. Затем проводят еще одно одновременное введение в течение 40 мин с расходом силиката натрия 190 л/ч (тот же силикат натрия, что и при первом введении) и расходом серной кислоты в концентрации 80 г/л, регулируемым так, чтобы поддерживать величину pH реакционной среды, равной 8.

По окончании этого одновременного введения pH реакционной среды доводят до 5,2 при помощи серной кислоты в концентрации, равной 80 г/л. Среда созревает в течение 5 мин с pH 5,2.

Пульпу фильтруют и промывают в пресс-фильтре (сухой экстракт кека 22%). Полученный кек раслаивают путем добавления алюмината натрия в количестве, при котором весовое отношение Al/SiO<sub>2</sub> равно 0,3%. Полученную пульпу распыляют при помощи соплового распылителя.

##### III.1.2. Диоксид кремния С по изобретению.

В реактор из нержавеющей стали объемом 25 л, снабженный системой перемешивания при помощи лопастей и нагревателем с двойной оболочкой, вводят

7,2 л воды;

4050 г водного силиката натрия с весовым отношением SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O, равным 3,45, и имеющего концентрацию 235 г/л;

125 г сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (электролит).

Концентрация силиката (выраженная SiO<sub>2</sub>) в замесе составляет 74 г/л. Смесь гомогенизируют перемешиванием и нагревают до 82°C. Вся реакция протекает в условиях перемешивания (300 об/мин, пропеллерное перемешивание).

В смесь вводят серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом 80 г/мин, пока величина pH реакционной среды достигнет 8 (или 4380 г серной кислоты в течение примерно 55 мин). Через 30

мин с начала введения серной кислоты температура реакционной среды повышается до 94°C.

По окончании подкисления в реакционную среду одновременно вводят в течение 30 мин раствор силиката натрия (весовое отношение SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O равно 3,45), имеющего концентрацию 235 г/л с расходом 34 г/мин и серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом, регулируемым так, чтобы величина pH реакционной среды поддерживалась равной 8.

Через 30 мин с начала одновременного введения вводят серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом 80 г/мин до достижения величины pH реакционной среды, равной 3 (или 1288 г серной кислоты в течение примерно 16 мин).

Затем одновременно вводят в реакционную среду в течение 15 мин раствор силиката натрия (весовое отношение SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O равно 3,45), имеющего концентрацию 235 г/л, с расходом 34 г/мин и серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом, регулируемым так, чтобы величина pH реакционной среды поддерживалась равной 3.

Через 15 мин с начала второго одновременного введения вводят раствор силиката натрия, описанный выше, с расходом 34 г/мин для повышения pH реакционной среды до 5,2 (или 783 г раствора силиката натрия в течение 23 мин).

По окончании реакции получают реакционную пульпу, состоящую из осажденного диоксида кремния, которую продолжают перемешивать при температуре 94°C в течение 5 мин. После этого созревания пульпу осажденного диоксида кремния извлекают путем опорожнения реактора.

Пульпу фильтруют и промывают в вакууме (сухой экстракт 14 вес.%). Полученный кек промывают 4 раза по 5 л воды. Затем его снова супензируют путем механического расслаивания в присутствии воды и алюмината натрия (весовое отношение Al/SiO<sub>2</sub> равно 0,3%). Полученную пульпу (сухой экстракт 10 вес.%) сушат при помощи турбинного распылителя.

Характеристики полученного осажденного диоксида кремния С (в форме порошка) следующие:

Удельная поверхность СТАВ: 192 м<sup>2</sup>/г

Удельная поверхность BET: 220 м<sup>2</sup>/г

Средний размер d<sub>50</sub> агрегатов: 61 нм

V<sub>(d5-d50)</sub> / V<sub>(d5-d100)</sub>: 0,73

Мода (порозиметрия Hg): 14,7 нм

C (SAXS): 0,350

D<sub>50M</sub> (после дезагломерирования ультразвуком): 2,4 мкм

$\alpha$ : 0,045 мкм<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>

N<sub>S10H/nm</sub><sup>2</sup>: 5,0

pH: 7,3

Было установлено, в частности, при помощи МЕТ, что осажденный диоксид кремния С образован агрегатами больших первичных частиц (gpp) диоксида кремния со среднечисловым диаметром 13,5 нм, на поверхности которых находятся малые первичные частицы (ppp) диоксида кремния со среднечисловым диаметром 3,9 нм.

### III.1.3. Диоксид кремния D по изобретению.

В реактор из нержавеющей стали объемом 2000 л, снабженный пропеллерной системой перемешивания и нагревателем с двойной оболочкой, вводят

593 л воды;

329 л водного силиката натрия с весовым отношением SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O, равным 3,45, и имеющего концентрацию 235 г/л;

13,4 кг сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (электролит).

Концентрация силиката (выраженная в SiO<sub>2</sub>) в замесе составляет 75 г/л.

Смесь гомогенизируют перемешиванием и нагревают до 95°C. Реакция в целом протекает в условиях перемешивания (80 об/мин).

В смесь вводят серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом 490 л/ч в течение 15 мин, затем с расходом 1480 л/ч до достижения величины pH реакционной среды, равной 8.

По окончании подкисления в реакционную среду одновременно вводят в течение 20 мин раствор силиката натрия (весовое отношение SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O равно 3,45), имеющей концентрацию 235 г/л, с расходом 198 л/ч и серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом, регулируемым так, чтобы величина pH реакционной среды поддерживалась равной 8.

Через 20 мин с начала одновременного введения вводят серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом 400 л/ч до достижения величины pH реакционной среды, равной 4.

Затем одновременно вводят в реакционную среду в течение 85 мин раствор силиката натрия (весовое отношение SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O равно 3,45), имеющий концентрацию 235 г/л, с расходом 85 л/ч, и серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом, регулируемым так, чтобы поддерживать величину pH реакционной среды равной 4.

Через 85 мин с начала этого второго одновременного введения вводят раствор силиката натрия, описанный выше, с расходом 97 л/ч для повышения pH реакционной среды до 5,2.

По окончании реакции получают реакционную пульпу, состоящую из осажденного диоксида кремния, которую продолжают перемешивать при температуре 95°C в течение 5 мин. После этого созревания пульпу осажденного диоксида кремния извлекают путем опорожнения реактора.

Пульпу фильтруют через пресс-фильтр (сухой экстракт 25 вес.%). Полученный кек снова суспендируют путем механического расслаивания в присутствии воды и алюмината натрия (весовое отношение Al/SiO<sub>2</sub> равно 0,3%). Полученную пульпу сушат при помощи соплового распылителя.

Характеристики полученного осажденного диоксида кремния D (в форме шариков, по существу, сферической формы) следующие:

Удельная поверхность СТАВ: 151 м<sup>2</sup>/г  
 Удельная поверхность ВЕТ: 189 м<sup>2</sup>/г  
 Средний размер d<sub>50</sub> агрегатов: 78 нм  
 $V_{(d5-d50)} / V_{(d5-d100)}$ : 0,75  
 Мода (порозиметрия Hg): 23,0 нм  
 C (SAXS): 0,640  
 $D_{50M}$  (после дезагломерирования ультразвуком): 2,2 мкм  
 $\alpha$ : 0,031 мкм<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>  
 $N_{SiOH/nm}^2$ : 4,8  
 pH: 6,6

Было установлено, в частности, при помощи МЕТ, что осажденный диоксид кремния D образован агрегатами больших первичных частиц (gpp) диоксида кремния со среднечисловым диаметром 18,3 нм, на поверхности которых находятся малые первичные частицы (ppp) диоксида кремния со среднечисловым диаметром 4,3 нм.

#### III.1.4. Диоксид кремния Е по изобретению.

В реактор из нержавеющей стали объемом 25 л, снабженный системой пропеллерного перемешивания и нагревателем с двойной оболочкой, вводят

7,91 л воды;

4286 г водного силиката натрия с весовым отношением SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O, равным 3,45, и имеющего концентрацию 235 г/л;

134 г сульфата натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (электролит).

Концентрация силиката (выраженная в SiO<sub>2</sub>) в замесе составляет 72 г/л.

Смесь гомогенизируют перемешиванием и нагревают до 92°C. Реакция в целом протекает в условиях перемешивания (300 об/мин, пропеллерное перемешивание).

В смесь вводят серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом 146 г/мин до достижения величины pH реакционной среды, равной 8 (или 4380 г серной кислоты в течение примерно 30 мин).

По окончании подкисления в реакционную среду одновременно вводят в течение 25 мин раствор силиката натрия (весовое отношение SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O равно 3,45), имеющий концентрацию 235 г/л, с расходом 32 г/мин и серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом, регулируемым так, чтобы величина pH реакционной среды поддерживалась равной 8.

Через 30 мин с начала одновременного введения вводят серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом 80 г/мин до достижения величины pH реакционной среды, равной 4 (или 418 г серной кислоты в течение примерно 5 мин).

Затем одновременно вводят в реакционную среду в течение 140 мин раствор силиката натрия (весовое отношение SiO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O равно 3,45), имеющий концентрацию 235 г/л, с расходом 19 г/мин, и серную кислоту в концентрации, равной 80 г/л, с расходом, регулируемым так, чтобы поддерживать величину pH реакционной среды равной 4.

Через 140 мин с начала этого второго одновременного введения вводят раствор силиката натрия, описанный выше, с расходом 19 г/мин для повышения pH реакционной среды до 5,2 (или 98 г раствора силиката в течение 5 мин).

По окончании реакции получают реакционную пульпу, состоящую из осажденного диоксида кремния, которую продолжают перемешивать при температуре 94°C в течение 5 мин. После этого созревания пульпу осажденного диоксида кремния извлекают путем опорожнения реактора.

Пульпу фильтруют и промывают в вакууме (сухой экстракт 18 вес.%). Полученный кек промывают 4 раза по 5 л воды. Затем его снова суспендируют путем механического расслаивания в присутствии воды и алюмината натрия (весовое отношение Al/SiO<sub>2</sub> равно 0,3%). Полученную пульпу (сухой экстракт 10 вес.%) сушат при помощи турбинного распылителя.

Характеристики полученного осажденного диоксида кремния Е (в форме порошка) следующие:

Удельная поверхность СТАВ: 183 м<sup>2</sup>/г  
 Удельная поверхность ВЕТ: 240 м<sup>2</sup>/г  
 Средний размер d50 агрегатов: 83 нм  
 $V_{(d5-d50)} / V_{(d5-d100)} = 0,81$   
 Мода (порозиметрия Нg): 20,5 нм  
 С (SAXS): 0,466  
 D<sub>50M</sub> (после дезагломерирования ультразвуком): 3,5 мкм  
 $\alpha = 0,032 \text{ мкм}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$   
 $N_{SiO_2/\text{нм}}^2 = 3,9$   
 pH: 6,5

Было установлено, в частности, при помощи МЕТ, что осажденный диоксид кремния Е образован агрегатами больших первичных частиц (gpp) диоксида кремния со среднечисловым диаметром 22,0 нм, на поверхности которых находятся малые первичные частицы (ppp) диоксида кремния со среднечисловым диаметром 3,9 нм.

### III.2. Используемые наполнители.

Наполнитель, обозначенный А, представляет собой обычный высокодисперсный диоксид кремния HD с большой удельной поверхностью (ВЕТ примерно 160 м<sup>2</sup>/г), контрольный неорганический наполнитель для усиления протекторов "зеленых шин" (диоксид кремния "Zeosil 1165MP" фирмы Rhodia).

Наполнитель В - это высокодисперсный диоксид кремния, полученный способом, описанным в заявке на патент WO03/016387, описанным выше.

Наполнители С, D и Е - это высокодисперсные диоксиды кремния, полученные оригинальным способом, описанным выше, которые преимущественно обладают совокупностью следующих характеристик:

Они образованы агрегатами первичных частиц диоксида кремния, на поверхности которых находятся первичные частицы диоксида кремния, размер которых меньше, чем размер первичных частиц, и имеют

удельную поверхность СТАВ (S<sub>СТАВ</sub>) от 100 до 250/г,

средний размер d50 агрегатов, измеренный гранулометрией XDC после дезагломерирования ультразвуком такой, что D<sub>50</sub> (нм) > (6214/S<sub>СТАВ</sub>(м<sup>2</sup>/г)) + 23,

распределение пористого объема такое, что  $V_{(d5-d50)} / V_{(d5-d100)} > 0,906 - (0,0013 \times S_{\text{СТАВ}}(\text{м}^2/\text{г}))$ ,

распределение по размерам пор такое, что Мода (нм) > (4166/S<sub>СТАВ</sub>(м<sup>2</sup>/г)) - 9,2.

### III.3. Получение композиций.

Нижеследующие опытные испытания проводят следующим образом: во внутренний смеситель, заполненный на 70%, первоначальная температура чана которого примерно 60°C, вводят диеновый эластомер (или в случае необходимости смесь диеновых эластомеров), усиливающий наполнитель, агент связывания, затем через 1 или 2 мин перемешивания другие различные ингредиенты, кроме серы и первичного сульфениамидного ускорителя. Далее осуществляют термомеханическую работу (непродуктивная фаза) в одну или две стадии (общая продолжительность перемешивания равна примерно 7 мин) до достижения максимальной температуры "осадка" примерно 160-165°C.

Полученную таким образом смесь извлекают, охлаждают ее, затем вводят серу и сульфениамидный ускоритель во внешний смеситель (гомогенизатор-измельчитель) при 30°C, перемешивая полученную смесь (продуктивная фаза) в течение 3-4 мин.

Затем композиции каландрируют в форме пластин (толщиной 2-3 мм) для измерения их физических или механических свойств, или экструдируют непосредственно в форме протекторов пневматической шины.

### III.4. Опытные испытания.

Используемый в нижеследующих опытных испытаниях высокодисперсный диоксид кремния (А, В, С, D или Е) преимущественно составляет в целом усиливающий неорганический наполнитель в ассоциации с низким содержанием газовой сажи (менее 10 рсе).

#### III.4.1. Опытное испытание 1.

Цель этого опыта заключается в том, чтобы продемонстрировать улучшенные каучуковые свойства нескольких композиций на основе различных диоксидов кремния HD по изобретению по сравнению с контрольной эластомерной композицией, в которой используют обычный диоксид кремния HD, и композицией из уровня техники, в которой используют специфический диоксид кремния HD.

Для этого сравнивают пять диеновых каучуковых композиций (смесь SBR/BR), предназначенных для изготовления протекторов пневматических шин туристических транспортных средств:

контрольная композиция Т-1 содержит диоксид кремния А,

контрольная композиция Т-2 содержит диоксид кремния В,  
 композиция по изобретению С-1 содержит диоксид кремния С,  
 композиция по изобретению С-2 содержит диоксид кремния D,  
 композиция по изобретению С-3 содержит диоксид кремния Е.

В табл. 1 приведены составы разных композиций, при этом содержание выражено в рсе, частях на сто весовых частей эластомеров.

Таблица 1

Композиция №	T-1	T-2	C-1	C-2	C-3
SBR (1)	70	70	70	70	70
BR (2)	30	30	30	30	30
Диоксид кремния А	80	-	-	-	-
Диоксид кремния В	-	80	-	-	-
Диоксид кремния С	-	-	80	-	-
Диоксид кремния D	-	-	-	80	-
Диоксид кремния Е	-	-	-	-	80
Газовая сажа (3)	6	6	6	6	6
TESPT (4)	6,40	7,20	7,02	5,52	6,77
DPG (5)	1,50	1,91	1,95	1,59	2,11
Антиоксидант (6)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Смола (8)	15	15	15	15	15
Масло (9)	8	8	8	8	8
Сера	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Ускоритель (10)	2	2	2	2	2
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Стеариновая кислота	2	2	2	2	2

- (1) SSBR с 58% полибутиленовых звеньев 1-2; 25% стирола; Tg=-30°C;
- (2) BR (с 4,3% 1-2; 2,7% транс); 93% цис 1-4 (Tg=-103°C);
- (3) газовая сажа N234;
- (4) TESPT ("Si69" фирмы Degussa);
- (5) дифенилгуанидин ("Vulcacit D" фирмы Bayer);
- (6) N-1,3-диметилбутил-N-фенилпарафинлендиамин ("Santoflex 6-PPD" фирмы Flexsys);
- (8) смола THER 98 72, выпускаемая фирмой DRT;
- (9) MES/HPD, выпускаемое фирмой Total;
- (10) N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид (фирмы Flexsys: "Santocure" CBS).

Свойства, измеренные до и после вулканизации при 150°C в течение 40 мин, приведены ниже в табл. 2.

Таблица 2

Композиция №	T-1	T-2	C-1	C-2	C-3
Свойства перед вулканизацией					
ML (1+4)	95	124	102	90	98
BR (%)	67	80	69	66	65
Свойства после вулканизации					
MA300/MA100	1,2	1,1	1,2	1,3	1,3
$\Delta G^*$	5,52	5,57	3,66	1,88	2,10
$\tan(\delta)_{max}$	0,335	0,333	0,304	0,251	0,248

На фиг. 3 показаны кривые реометрического момента в зависимости от времени, позволяющие проследить за реакцией вулканизации различных композиций. Эти кривые обозначены С1, С2, С3, Т1 и Т2 и они относятся соответственно к композициям С-1, С-2, С-3, Т-1 и Т-2.

Результаты в табл. 2 показывают, что в отношении композиций по изобретению С-1, С-2 и С-3 по сравнению с контрольными композициями Т-1 и Т-2:

показатели вязкости по Муни композиций Т-1, С-1, С-2 и С-3 очень близки (вязкость по Муни контрольной композиции Т-2 понизилась),

показатели степени связывания наполнитель/эластомер композиций по изобретению очень близки, сопоставимы с показателями контрольной композиции Т-1 (представлен значением Bound Rubber BR), причем контрольная композиция Т-2 имеет показатель, превышающий Bound Rubber,

усиливающие свойства (МА300/МА100) композиций по изобретению С-1, С-2 и С-3 эквивалентны или улучшены по сравнению со свойствами контрольных композиций Т-1 и Т-2, что показывает удовлетворительную, даже улучшенную степень усиления по отношению к этим контрольным композициям,

наконец, отмечено очень существенное улучшение гистерезисных свойств ( $\Delta G^*$ ,  $\tan(\delta)_{\max}$ ) по сравнению с обеими контрольными композициями, что означает существенное уменьшение сопротивления качению при использовании композиций по изобретению С-1, С-2 и С-3 по сравнению с контрольными.

Кроме того, прилагаемая фиг. 3 подтверждает получение композиций, реометрия которых является сопоставимой: время начала  $t_0$  реакции вулканизации является близким для разных композиций, кинетика также сопоставима (соответствует крутизне между  $t_0$  и достижению горизонтального участка кривой вулканизации).

Таким образом, является очевидным, что композиции по изобретению С-1 и С-2 обладают гистерезисными свойствами, существенно улучшенными по сравнению с гистерезисными свойствами контрольных композиций, наряду с другими свойствами каучука, как в сыром, так и в вулканизированном виде, которые являются эквивалентными свойствам контрольных композиций. Это представляет собой очень хороший компромисс гистерезис/усиление, представляющий большой интерес для специалиста в этой области.

#### III.4.2. Опытное испытание 2.

Этот опыт имеет своей целью показать улучшенные характеристики нескольких эластомерных композиций на основе диоксида кремния HD по изобретению по сравнению с контрольной композицией, в которой используется диоксид кремния HD, обычно применяемый для протектора "зеленой шины".

Действительно, речь идет здесь о предыдущих результатах в области резиновых изделий, полученных во время реальных тестов, проведенных с шинами, протекторы которых изготовлены соответственно из контрольной композиции Т-3, содержащей обычный диоксид кремния HD (диоксид кремния А), и из композиции С-4 по изобретению, содержащей диоксид кремния по изобретению (диоксид кремния D), который был получен способом получения, описанным в пункте III.1.3.

В табл. 3 приведены составы композиций Т-3 и С-4, причем содержание выражено в рсе, весовых частях на 100 вес.ч. эластомера.

Таблица 3

Композиция №	Т-3	С-4
SBR (1)	72	72
BR (2)	28	28
Диоксид кремния А	82	-
Диоксид кремния D	-	82
Газовая сажа (3)	4	4
TESPT (4)	6,56	6,21
DPG (5)	1,54	1,79
Антиоксидант (6)	2,0	2,0
Озоновый воск (7)	1,5	1,5
Смола (8)	20	20
Масло (9)	12	12
Сера	1,1	1,1
Ускоритель (10)	1,9	1,9
ZnO	2	2
Стеариновая кислота	1,5	1,5

(1) SSBР с 58% полибутадиеновых звеньев 1-2; 25% стирола;  $T_g=-30^\circ\text{C}$ , 72 рсе SBR в суходом растянутом состоянии, содержит 18 вес.% масла;

(2) BR (с 4,3% 1-2; 2,7% транс); 93% цис 1-4 ( $T_g=-103^\circ\text{C}$ );

(3) сажа газовая N234;

(4) TESPT ("Si69" фирмы Degussa);

(5) дифенилгуанидин ("Vulcacit D" фирмы Bayer);

(6) N-1,3-диметилбутил-N-фенилпарапрендиамин ("Santoflex 6-PPD" фирмы Flexsys);

(7) смесь макро- и микрокристаллов анти ozoneового воска;

(8) смола THER 9872;

(9) MES/HPD;

(10) N-циклогексил-2-бензоизазилсульфенамид (фирмы Flexsys: "Santocure" CBS).

Гистерезисные свойства, измеренные после вулканизации при 150°C в течение 40 мин, приведены ниже в табл. 4.

Таблица 4

Композиция №	T-3	C-4
$\Delta G^*$	6,62	2,32
$\tan(\delta)_{\max}$	0,366	0,267

Результаты, приведенные в табл. 4, выявляют очень существенное улучшение полученных гистерезисных свойств композиции С-4 по изобретению по сравнению с контрольной композицией Т-3.

Композиции Т-3 и С-4 используют в протекторах пневматических шин туристических транспортных средств с радиальным каркасом размером 195/65R15 91H, обычно выпускаемых.

Выполненные таким образом пневматические шины  $P_{(T3)}$  и  $P_{(C4)}$ , имеющие протекторы, содержащие композиции Т-3 и С-4 соответственно, сначала тестируют при помощи руля в соответствии с тестом на сопротивление качению, описанным в п. I.3.1, затем на автомобиле PEUGEOT 406 2L HDI с тем, чтобы протестировать их износостойкость, как описано в п. I.3.2, и их сцепление с сухим покрытием и мокрым покрытием, как описано в п. I.3.3.

Характеристики пневматических шин  $P_{(T3)}$  и  $P_{(C4)}$  приведены в нижеследующей табл. 5.

Таблица 5

Пневматическая шина	$P_{(T3)}$	$P_{(C4)}$
Сопротивление качению	100	117
Сцепление с сухим покрытием	100	98
Сцепление с мокрым покрытием	100	107
износ	100	97

Таким образом, совершенно очевидно, что пневматическая шина  $P_{(C4)}$  по изобретению имеет отчетливо улучшенные характеристики в отношении сопротивления качению без ухудшения сцепления с сухим покрытием и компромисса сцепление с мокрым покрытием/износостойкость по сравнению с контрольной пневматической шиной  $P_{(T3)}$ , что является удивительным и замечательным результатом.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Диеновая каучуковая композиция для пневматической шины на основе по меньшей мере (i) одного диенового эластомера, (ii) одного усиливающего неорганического наполнителя, (iii) одного агента образования связи, обеспечивающего связь между неорганическим наполнителем и эластомером, отличающаяся тем, что указанный неорганический наполнитель содержит по меньшей мере один диоксид кремния, образованный агрегатами первичных частиц (A) диоксида кремния, на поверхности которых находятся первичные частицы (B) диоксида кремния размера меньшего, чем размер первичных частиц (A), и что диоксид кремния имеет

удельную поверхность СТАВ ( $S_{CTAB}$ ) от 60 до 400  $m^2/g$ ;

средний размер d50 агрегатов, измеренный гранулометрией XDC после дезагломерирования ультразвуком, такой, что  $d50 \text{ (нм)} > (6214/S_{CTAB} \text{ (m}^2/\text{г)}) + 23$ ;

распределение пористого объема такое, что  $V(d5-d50)/V(d5-d100) > 0,906 - (0,0013 \times S_{CTAB} \text{ (m}^2/\text{г}))$ ;

распределение по размерам пор такое, что Мода (нм)  $> (4166/S_{CTAB} \text{ (m}^2/\text{г})) - 9,2$ ;

соотношение  $S_{BET}/S_{CTAB}$  составляет от 1,15 до 1,35.

2. Композиция по п.1, в которой диоксид кремния характеризуется значением, измеренным методом малоуглового рентгеновского рассеяния параметра С (SAXS), таким, что  $C/S_{CTAB} \text{ (m}^2/\text{г}) > 0,001$ .

3. Композиция по любому из пп.1 или 2, в которой диоксид кремния образован агрегатами больших первичных частиц диоксида кремния, на которых находятся малые первичные частицы диоксида кремния, при этом среднечисловой диаметр больших первичных частиц составляет по меньшей мере 12 нм, а среднечисловой диаметр малых первичных частиц составляет от 2 до 8 нм.

4. Композиция по любому из пп.1-3, в которой распределение объема пор диоксида кремния таково, что  $V_{(d5-d50)}/V_{(d50-d100)} > 0,71$ .

5. Композиция по любому из пп.1-4, в которой диоксид кремния имеет удельную поверхность СТАВ ( $S_{CTAB}$ ) от 80 до 300  $m^2/g$ , в частности от 100 до 250  $m^2/g$ , более конкретно от 130 до 230  $m^2/g$ .

6. Композиция по любому из пп.1-5, в которой диоксид кремния имеет удельную поверхность ВЕТ ( $S_{BET}$ ) от 60 до 500  $m^2/g$ , в частности от 90 до 380  $m^2/g$ , более конкретно от 130 до 300  $m^2/g$ .

7. Композиция по любому из пп.1-6, в которой диоксид кремния имеет средний диаметр ( $D_{50M}$ ) после дезагломерирования ультразвуком меньше 6,0 мкм, предпочтительно менее 5,0 мкм, в частности менее 4,0 мкм.

8. Композиция по любому из пп.1-7, которая дополнительно содержит другой усиливающий неорганический наполнитель.

9. Композиция по любому из пп.1-8, которая дополнительно содержит усиливающий органический

наполнитель.

10. Композиция по любому из пп.8 или 9, в которой содержание диоксида кремния составляет от 1 до 99 вес.% общего количества усиливающего наполнителя.

11. Композиция по п.10, в которой содержание диоксида кремния превышает или равно 20 вес.% всего усиливающего наполнителя.

12. Композиция по п.11, в которой содержание диоксида кремния превышает или равно 50 вес.% всего усиливающего наполнителя, предпочтительно 80 вес.% всего усиливающего наполнителя.

13. Способ получения каучуковой дисперсии композиции для пневматической шины на основе по меньшей мере одного диспергированного эластомера, усиливающего неорганического наполнителя, агента образования связи, обеспечивающего связывание между неорганическим наполнителем и эластомером, включающий следующие стадии:

в диспергированный эластомер вводят на первой стадии, называемой "непродуктивной", усиливающий наполнитель и агент образования связи, обеспечивающий связывание между неорганическим наполнителем и диспергированным эластомером;

осуществляют термомеханическое перемешивание полученной смеси в один или несколько приемов до достижения максимальной температуры от 110 до 190°C;

полученную смесь охлаждают до температуры ниже 100°C;

затем вводят на следующей стадии, называемой "продуктивной", систему сшивания или вулканизации;

перемешивают полученную смесь до максимальной температуры менее 110°C,

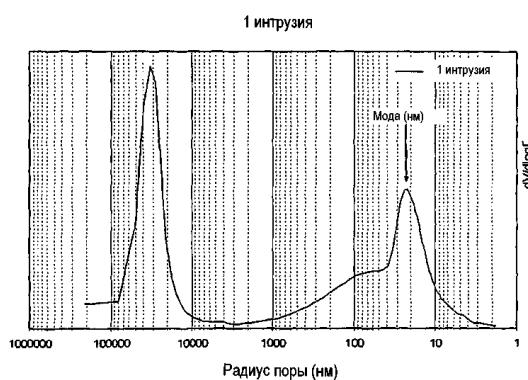
причем указанный способ отличается тем, что в качестве усиливающего наполнителя вводят неорганический наполнитель, полностью или частично состоящий из диоксида кремния, такого как определен по любому из пп.1-12.

14. Полуфабрикат каучуковый для пневматической шины на основе диспергированной каучуковой композиции по любому из пп.1-12.

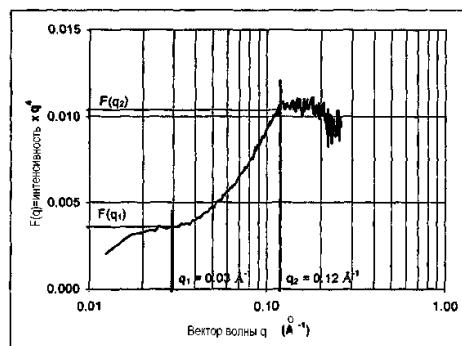
15. Пневматическая шина, включающая в себя каучуковый полуфабрикат, такой как определено в п.14.

16. Протектор пневматической шины на основе каучуковой композиции по любому из пп.1-12.

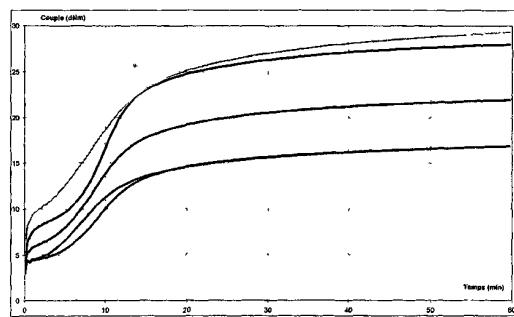
17. Пневматическая шина, включающая в себя протектор, такой как определено в п.16.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

