



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011151994/05, 20.05.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.05.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
20.05.2009 FR 0902451

(43) Дата публикации заявки: 10.07.2013 Бюл. № 19

(45) Опубликовано: 10.02.2015 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2190641 C2, 10.10.2002. RU
2003132472 A1, 27.03.2005. RU 2308469 C1,
20.10.2007. RU 2007106746 A1, 27.08.2008. EP
0994150 A1, 19.04.2000. WO 2006013056 A1,
09.02.2006. RU 2348642 C2, 10.03.2009(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.12.2011(86) Заявка РСТ:
EP 2010/003114 (20.05.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/133371 (25.11.2010)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

ЛОНШАМБОН Карин (FR),
АРАУХО ДА СИЛЬВА Хосе Карлос (FR),
СЕЕБОТ Николя (FR)

(73) Патентообладатель(и):

КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ
ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН (FR),
МИШЛЕН РЕШЕРШ Э ТЕКНИК С.А.
(CH)(54) КАУЧУКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, ВКЛЮЧАЮЩАЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ
СВЯЗУЮЩИЙ АГЕНТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к диеновым каучуковым композициям, усиленным неорганическим наполнителем, которые можно использовать, в частности, для производства шин или полуфабрикатов для шин, в том числе протекторов. Основу композиции составляют, по меньшей мере: один диеновый эластомер, одна сшивающая система на основе серы, один неорганический наполнитель в качестве усиливающего наполнителя, один связующий

агент, имеющий общую формулу: $(\text{HO})_{3-n}\text{R}^1_n\text{Si}-\text{Z}-\text{S}_m-\text{R}^2$, в которой каждая из групп R^1 , которые являются одинаковыми или различными, представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода; R^2 представляет собой одновалентную группу на

углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 30 атомов углерода; Z представляет собой двухвалентную соединительную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода; n представляет собой целое

число, равное 0, 1 или 2; и m представляет собой число, превышающее или равное 2. Указанные связующие агенты делают возможным улучшать технологичность содержащих их композиций в неотвержденном состоянии, а также повышать сопротивление подвулканизации. 5 н. и 8 з.п. ф-лы, 4 табл.

R U 2 5 4 0 6 3 9 C 2

R U 2 5 4 0 6 3 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 540 639** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C08K 5/548 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2011151994/05, 20.05.2010

(24) Effective date for property rights:
20.05.2010

Priority:

(30) Convention priority:
20.05.2009 FR 0902451

(43) Application published: 10.07.2013 Bull. № 19

(45) Date of publication: 10.02.2015 Bull. № 4

(85) Commencement of national phase: 20.12.2011

(86) PCT application:
EP 2010/003114 (20.05.2010)

(87) PCT publication:
WO 2010/133371 (25.11.2010)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

LONShAMBON Karin (FR),
ARAUKhO DA SIL'VA Khose Karlos (FR),
SEEBOT Nikolja (FR)

(73) Proprietor(s):

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

(54) RUBBER COMPOSITION INCLUDING ORGANOSILICON BINDING AGENT

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to diene rubber compositions reinforced with inorganic filler, which can be used particularly for making tyres or intermediate products for tyres, including treads. The composition is based on at least: one diene elastomer, one sulphur-based crosslinking system, one inorganic filler as a reinforcing filler, one crosslinking agent of general formula: $(\text{HO})_{3-n}\text{R}^1_n\text{Si-Z-S}_m\text{-R}^2$, wherein each of groups R^1 , which are identical or different, is a monovalent hydrocarbon-based group selected from

alkyl groups which are linear or branched, cycloalkyl or aryl groups containing 1-18 carbon atoms; R^2 is a monovalent hydrocarbon-based group selected from alkyl groups which are linear or branched, cycloalkyl or aryl groups containing 1-30 carbon atoms; Z is a divalent linking group containing 1-18 carbon atoms; n is a number equal to 0, 1 or 2; and m is a number greater than or equal to 2.

EFFECT: binding agents make it possible to improve processability of compositions containing same in an uncured state, and also improve processing safety.

13 cl, 4 tbl

Настоящее изобретение относится к диеновым каучуковым композициям, усиленным неорганическим наполнителем, в том числе диоксидом кремния, которые можно использовать, в частности, для производства шин или полуфабрикатов для шин, в том числе протекторов.

5 Общеизвестно, что для получения оптимальных усиливающих свойств, придаваемых наполнителем, этот наполнитель должен присутствовать в эластомерной матрице в конечной форме, которая одновременно является мелкодисперсной в наибольшей возможной степени и равномерно распределенной в наибольшей возможной степени. Однако такие условия можно обеспечить, если только наполнитель имеет очень высокую
10 способность, с одной стороны, внедряться в матрицу в процессе перемешивания с эластомером и деагломерироваться и, с другой стороны, равномерно диспергироваться в данной матрице.

Как хорошо известно, технический углерод проявляет такие свойства, что не является правилом в случае неорганических наполнителей. Действительно, по причинам
15 взаимного сродства частицы неорганического наполнителя проявляют недопустимую склонность к совместной агломерации в эластомерной матрице. Вредным последствием этих взаимодействий является ограничение дисперсности наполнителя и, соответственно, ограничение усиливающих свойств на уровне, который существенно ниже теоретически достижимого в том случае, если все бы были фактически созданы связи (между
20 неорганическим наполнителем и эластомером), которые можно образовать во время приготовления композиции. Кроме того, эти взаимодействия склонны к увеличению прочности каучуковых композиций в неотвержденном состоянии и, таким образом, делают их обработку («технологичность») более затруднительной, чем в присутствии технического углерода.

25 Однако с тех пор, когда стали приоритетными экономия топлива и потребность в защите окружающей среды, оказывается необходимым производить шины, которые имеют уменьшенное сопротивление качению, без оказания неблагоприятного воздействия на их износоустойчивость. Это стало возможным, в частности, благодаря открытию новых каучуковых композиций, усиливающих определенными наполнителями,
30 которые описаны как «усиливающие» и которые способны конкурировать, с точки зрения усиления, с традиционным техническим углеродом шинного качества, придавая в то же время данным композициям меньший гистерезис, что является синонимом меньшего сопротивления качению содержащих их шин.

Такие каучуковые композиции, включающие усиливающие неорганические
35 наполнители на основе диоксида кремния или оксида алюминия, были описаны, например, в патентах и патентных заявках EP-A-0501227 (или US-A-5227425), EP-A-0735088 (или US-A-5852099), EP-A-0810258 (или US-A-5900449), EP-A-0881252, WO 99/02590, WO 99/02601, WO 99/02602, WO 99/28376, WO 00/05300 и WO 00/05301.

Следует упомянуть, в частности, документы EP-A-0501227, EP-A-0735088 или EP-A-
40 0881252, которые описывают диеновые каучуковые композиции, усиленные высокодисперсными материалами на основе осажденного диоксида кремния, причем такие композиции делают возможным производство протекторов, имеющих существенно повышенное сопротивление качению, без неблагоприятного воздействия на другие свойства, в частности свойства сцепления, долговечности и износоустойчивости.

45 Указанные композиции, проявляющие такое сочетание противоречащих свойств, также описаны в патентных заявках EP-A-0810258 и WO 99/28376 и содержат в качестве усиливающих наполнителей определенные наполнители на основе высокодисперсного глинозема (оксида или гидроксида алюминия) или, как описано в заявках WO 00/73372

и WO 00/73373, определенные усиливающие материалы на основе диоксида титана.

Использование этих особых высокодисперсных неорганических наполнителей, в том числе в качестве преобладающих усиливающих наполнителей или нет, определенно сократило сложности обработки содержащих их каучуковых композиций, но эта
5 обработка, тем не менее, остается более затруднительной, чем в случае каучуковых композиций, традиционно наполненных техническим углеродом.

В частности, необходимо использовать связующий агент, также называемый термином «связующий материал», роль которого заключается в том, чтобы обеспечить связывание между поверхностью частиц неорганического наполнителя и эластомером,
10 в то же время способствуя диспергированию данного неорганического наполнителя в эластомерной матрице.

Следует отметить, что выражение «связующий агент» (агент, связывающий неорганический наполнитель и эластомер) понимают, известным образом, как вещество, способное создавать прочную связь химической и/или физической природы между
15 неорганическим наполнителем и диеновым эластомером; причем указанный связующий агент, который содержит, по меньшей мере, две функциональные группы и имеет, например, упрощенную общую формулу Y-W-X, в которой:

- Y представляет собой функциональную группу («функциональная группа Y»), которая способна связывать физически и/или химически неорганический наполнитель,
20 причем указанная связь может образовываться, например, между атомом кремния связующего агента и поверхностными гидроксильными (ОН) группами неорганического наполнителя (например, поверхностными силанольными группами, когда он представляет собой диоксид кремния);

- X представляет собой функциональную группу («функциональная группа X»),
25 которая способна связывать физически и/или химически диеновый эластомер, например, через атом серы; и

- W представляет собой двухвалентную группу, обеспечивающую связь Y и X.

Связующие агенты, в частности, не следует путать с простыми агентами для покрытия неорганического наполнителя, которые, известным образом, могут включать
30 функциональную группу Y, которая является активной по отношению к неорганическому наполнителю, но лишены функциональной группы X, которая является активной по отношению к диеновому эластомеру.

Связующие агенты, в частности агенты, которые связывают диоксид кремния и диеновый эластомер, описаны в многочисленных документах, причем наиболее
35 известными являются содержащие две функциональные группы кремнийорганические соединения, которые содержат, по меньшей мере, одну алкоксильную группу в качестве функциональной группы Y и в качестве функциональной группы X, по меньшей мере, одну функциональную группу, способную реагировать с диеновым эластомером, в том числе, например, сульфированную (т.е. содержащую серу) функциональную группу.

Таким образом, в патентных заявках FR-A-2094859 или GB-A-1310379 предложено
40 использовать меркаптоалкоксисилановый связующий агент для производства шинных протекторов. Было быстро продемонстрировано и сегодня хорошо известно, что меркаптоалкоксисиланы способны обеспечивать превосходные свойства связывания диоксида кремния и эластомера, но что промышленное использование данных связующих агентов невозможно вследствие очень высокой реакционной способности сульфированных групп типа тиолов -SH (функциональные группы X), что очень быстро приводит в процессе приготовления каучуковых композиций в закрытом резиносмесителе к преждевременной вулканизации, которая также называется термином

«подвулканизация», к очень высоким значениям вязкости в неотвержденном состоянии и, наконец, к каучуковым композициям, которые почти невозможно обрабатывать и использовать в промышленном масштабе. Чтобы проиллюстрировать эту проблему, можно отметить, например, документы FR-A-2206330, US-A-3873489 и US-A-4002594.

Чтобы преодолеть этот недостаток, предложено заменить данные меркаптоалкоксисиланы алкоксисиланполисульфидами, в частности бис (алкоксилсилилпропил)полисульфидами, которые описаны в многочисленных патентных заявках (см., например, FR-A-2149339, FR-A-2206330, US-A-3842111, US-A-3873489, US-A-3997581, EP-A-680997 или US-A-5650457, EP-A-791622 или US-A-5733963, DE-A-19951281 или EP-A-1043357 и WO 00/53671).

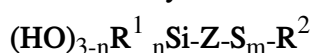
Из числа этих полисульфидов следует особо отметить бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (сокращенное наименование TESPT) и бис(3-триэтоксисилилпропил)дисульфид (сокращенное наименование TESPД).

Данные алкоксисиланполисульфиды, в частности TESPT, обычно рассматривают в качестве веществ, которые обеспечивают для вулканизаторов, включающих усиливающий наполнитель, в частности диоксид кремния, наилучший компромисс с точки зрения сопротивления подвулканизации, простоты обработки и прочности усиления. В этом отношении они представляют собой наиболее широко используемые в настоящее время связующие агенты в каучуковых композициях для шин.

Авторы настоящей заявки неожиданно обнаружили, что новые связующие агенты кремнийорганического типа делают возможным, в частности, по сравнению с вышеупомянутыми алкоксисиланполисульфидами, дополнительно улучшать технологичность содержащих их композиций в неотвержденном состоянии, а также повышать сопротивление подвулканизации.

Таким образом, одной целью настоящего изобретения является каучуковая композиция, которую можно использовать для производства шин, основой которой, по меньшей мере, являются:

- один диеновый эластомер;
- одна сшивающая система на основе серы;
- один неорганический наполнитель в качестве усиливающего наполнителя;
- один связующий агент, имеющий приведенную ниже общую формулу I:



в которой:

- каждая из групп R^1 , которые являются одинаковыми или различными, представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^2 представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 30 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную соединительную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода;

- n представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2; и

- m представляет собой число, превышающее или равное 2.

Указанная композиция также делает возможным, что достаточно неожиданно, в весьма значительной степени уменьшать содержание цинка в каучуковых составах, усиленных неорганическим наполнителем, включая диоксид кремния, или даже устранять

его полностью, без замещения цинка другим металлом, одновременно защищая каучуковые композиции от проблемы преждевременной подвулканизации в процессе их промышленной обработки. Этот результат оказывается еще более неожиданным, потому что связующий агент TESPT не является пригодным для композиций, в которых

цинк не содержится или почти не содержится.

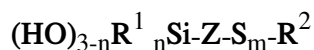
Действительно, следует отметить, что одна среднесрочная цель производителей шин заключается в том, чтобы исключить цинк или его производные из своих каучуковых составов вследствие известной относительно токсичной природы этих соединений, особенно по отношению к воде и водным организмам (классификация R50 согласно Европейской директиве 67/548/ЕЕС от 09 декабря 1996 г.). Однако исключение оксида цинка, особенно из каучуковых составов, усиленных неорганическим наполнителем, включая диоксид кремния, в значительной степени ухудшает технологические характеристики («технологичность») каучуковых композиций в неотвержденном состоянии, уменьшая время подвулканизации, что является неприемлемым с

промышленной точки зрения.

Преимущественно диеновый эластомер выбран из группы, в которую входят полибутадиены, синтетические полиизопрены, натуральный каучук, бутадиеновые сополимеры, изопреновые сополимеры и смеси данных эластомеров.

Предпочтительно усиливающий неорганический наполнитель представляет собой преобладающий усиливающий наполнитель, и предпочтительнее он представляет собой наполнитель на основе диоксида кремния или оксида алюминия.

Настоящее изобретение также относится к способу получения композиции, который заключается в том, что в нее вводят путем перемешивания, по меньшей мере, (i) один диеновый эластомер, (ii) неорганический наполнитель в качестве усиливающего наполнителя, (iii) связующий агент, имеющий приведенную ниже общую формулу I:



в которой:

- каждая из групп R^1 , которые являются одинаковыми или различными, представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^2 представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 30 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную соединительную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода;

- n представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2; и

- m представляет собой число, превышающее или равное 2; и

(iv) вулканизационная система на основе серы.

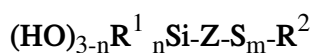
Настоящее изобретение также относится к шине или полуфабрикату, в частности протектору, включающему каучуковую композицию, основу которой составляют, по меньшей мере:

- один диеновый эластомер;

- одна сшивающая система на основе серы;

- один неорганический наполнитель в качестве усиливающего наполнителя;

- один связующий агент, имеющий приведенную ниже общую формулу I:



в которой:

- каждая из групп R^1 , которые являются одинаковыми или различными, представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^2 представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 30 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную соединительную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода;

- n представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2; и

- m представляет собой число, превышающее или равное 2.

I. Используемые измерения и испытания

Каучуковые композиции до и после отверждения отличаются свойствами, которые перечислены ниже.

I-1. Пластичность по Муни (Mooney)

Использовали колебательный консистометр, который описан во французском стандарте NF T 43-005 (1991 г.). Пластичность по Муни измеряли в соответствии со следующим принципом: композицию в неотвержденном состоянии формовали в цилиндрической оболочке, нагретой до 100°C. После предварительного нагревания в течение одной минуты ротор вращали в массе образца для испытаний при 2 об/мин и после вращения в течение 4 минут измеряли крутящий момент, используемый для сохранения данного движения. Пластичность по Муни (ML 1+4) выражали в «единицах по Муни» (MU, при этом 1 MU=0,83 Н·м).

I-2. Время подвулканизации

Измерения проводили при 130°C в соответствии с французским стандартом NF T 43-005 (1991 г.). Изменение консистометрического показателя в зависимости от времени делает возможным определение для каучуковых композиций времени подвулканизации, оцениваемого в соответствии с вышеупомянутым стандартом по параметру T5 (случай большого ротора), выражаемого в минутах и определяемого в виде времени, необходимого для получения превышения консистометрическим показателем (выраженным в MU) на 5 единиц минимального значения, измеренного для данного показателя.

I-3. Динамические свойства

Динамические свойства ΔG^* и $\tan(\delta)_{\max}$ измеряли с помощью анализатора вязкости (Metravib VA4000) в соответствии со стандартом ASTM D 5992-96. Ответ образца вулканизированной композиции (цилиндрический образец для испытаний с толщиной 4 мм и площадью поперечного сечения 400 мм²), подвергнутого синусоидальному напряжению с простым чередующимся сдвигом при частоте 10 Гц в условиях нормальной температуры (23°C), записывали в соответствии со стандартом ASTM D 1349-99. Осуществляли сканирование при изменении амплитуды деформации в интервале от 0,1 до 50% (прямой цикл), затем от 50% до 0,1% (обратный цикл). Результаты использовали для вычисления комплексного динамического модуля (G^*) и коэффициента потерь ($\tan\delta$). Для обратного цикла определяли максимальное значение $\tan\delta$ ($\tan(\delta)_{\max}$) и также разность значений комплексного модуля (ΔG^*) для значений деформации, составляющих

0,1% и 50% (эффект Пэйна (Payne)).

II. Подробное описание настоящего изобретения

Таким образом, композиции согласно настоящему изобретению составлены на основе, по меньшей мере, следующих ингредиентов: (i) один (по меньшей мере, один) диеновый эластомер, (ii) один (по меньшей мере, один) неорганический наполнитель в качестве усиливающего наполнителя, (iii) одно (по меньшей мере, одно) кремнийорганическое соединение общей формулы (I) в качестве агента, связующего неорганический наполнитель и диеновый эластомер («мас.ч.» означает количество массовых частей на сто частей эластомера).

Выражение «композиция на основе» в настоящей заявке следует понимать как означающее композицию, включающую продукт реакции и/или смесь различных используемых составляющих, причем некоторые из данных основных составляющих (например, связующий агент) способны реагировать или предназначены для реакции друг с другом, по меньшей мере, частично, в течение различных фаз производства композиций, в частности, в течение их вулканизации (отверждения).

В настоящем описании, если определено не указаны иные условия, все процентные соотношения (%) означают проценты по массе.

II-1. Диеновый эластомер

«Диеновый» эластомер или каучук следует обычно понимать как эластомер, образующийся в результате, по меньшей мере, отчасти (то есть гомополимер или сополимер), из диеновых мономеров (мономеров, имеющих две двойные связи углерод-углерод вне зависимости от того, сопряженные они или нет).

Диеновые эластомеры можно классифицировать, известным образом, по двум категориям, которые называют «по существу ненасыщенные» или «по существу насыщенные». Выражение «по существу ненасыщенный диеновый эластомер» понимают как означающее диеновый эластомер, образующийся в результате, по меньшей мере, отчасти, из сопряженных диеновых мономеров, имеющий содержание звеньев диенового происхождения (из сопряженных диенов), которое составляет более чем 15% (мольных процентов). Таким образом, например, диеновые эластомеры, такие как бутилкаучуки или сополимеры диенов и α -олефинов, относящиеся к типу EPDM (тройного этилен-пропилен-диенового каучука), не попадают в рамки предшествующего определения и, напротив, могут быть описаны как «по существу насыщенные диеновые эластомеры» (низкое или очень низкое содержание звеньев диенового происхождения, которое всегда составляет менее чем 15%). В рамках категории «по существу ненасыщенных диеновых эластомеров» выражение «высоконенасыщенный диеновый эластомер» понимают как обозначение, в частности, диенового эластомера, имеющего содержание звеньев диенового происхождения (из сопряженных диенов), которое составляет более чем 50%.

С учетом данных определений будет понятно с большей определенностью, что диеновый эластомер, который можно использовать в каучуковых композициях согласно настоящему изобретению, означает:

(а) любой гомополимер, полученный путем полимеризации сопряженного диенового мономера, содержащего от 4 до 12 атомов углерода;

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

(с) тройной сополимер, полученный путем сополимеризации этилена, α -олефина, содержащего от 3 до 6 атомов углерода, с несопряженным диеновым мономером,

содержащим от 6 до 12 атомов углерода, в том числе, например, эластомеры, полученные из этилена, пропилена и несопряженного диенового мономера вышеупомянутого типа, такого как, в частности, 1,4-гексадиен, этилиденнорборнен или дициклопентадиен;

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

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

Подходящими сопряженными диенами, в частности, являются 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен, 2,3-ди(C₁-C₅-алкил)-1,3-бутадиены, такие как, например, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, арил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен и 2,4-гексадиен. Подходящими винилароматическими соединениями являются, например, стирол, орто-, мета- и пара-метилстирол, коммерческая смесь «винилтолуол», пара-трет-бутилстирол, метоксистирола, хлорстирола, винилмезитилен, дивинилбензол и винилнафталин.

Сополимеры могут содержать от 99 до 20 мас.% диеновых звеньев и от 1 до 80 мас.% винилароматических звеньев. Эластомеры могут обладать любой микроструктурой, которая зависит от используемых условий проведения полимеризации, в частности от присутствия или отсутствия модификатора и/или рандомизатора и использованных количеств модификатора и/или рандомизатора. Эластомеры, например, могут представлять собой блочные, статистические эластомеры, эластомеры, содержащие последовательности или микропоследовательности звеньев, и их можно получать в дисперсии или в растворе; они могут стать участниками реакции сочетания и/или получения звездообразного полимера или в альтернативном варианте стать функционализированными при использовании агента реакции сочетания и/или получения звездообразного полимера или функционализирующего агента. Для сочетания с техническим углеродом можно упомянуть, например, функциональные группы, включающие связь C-Sn или аминированные функциональные группы, в том числе, например, бензофенон; для сочетания с усиливающим наполнителем, включая диоксид кремния, можно упомянуть, например, силанольные функциональные группы или полисилоксановые функциональные группы, содержащие силанольную концевую группу (как описано, например, в патенте FR 2740778 или US 6013718), алкоксисилановые группы (как описано, например, в патенте FR 2765882 или US 5977238), карбоксильные группы (как описано, например, в документах WO 01/92402 или US 6815473, WO 2004/096865 или US 2006/0089445) или, в качестве альтернативы, простополиэфирные группы (как описано, например, в патентах EP 1127909 или US 6503973). Можно также упомянуть в качестве других примеров функционализированных эластомеров эластомеры (в том числе SBR, BR, NR или IR) эпоксицированного типа.

Подходящими являются полибутадиены и, в частности, те, которые характеризуются содержанием (мол.%) 1,2-звеньев, составляющим от 4% до 80%, или те, которые характеризуются содержанием (мол.%) цис-1,4-звеньев, превышающим 80%, полиизопрены, бутадиен/стирольные сополимеры и, в частности, те, которые характеризуются значением T_g (температура стеклования T_g, измеренная в соответствии со стандартом ASTM D3418) в интервале от 0°C до -70°C и, более конкретно, от -10°C до -60°C, содержанием стирола в интервале от 5 до 60 мас.% и, более конкретно, от 20% до 50%, содержанием 1,2-связей в бутадиеновой фракции в интервале от 4% до 75% и содержанием транс-1,4-связей в интервале от 10% до 80%, бутадиен/изопреновые

сополимеры и, в частности, те, которые характеризуются содержанием изопрена в интервале от 5 до 90 мас.% и значением T_g в интервале от -40°C до -80°C , или изопрен/стирольные сополимеры и, в частности, те, которые характеризуются содержанием стирола в интервале от 5 до 50 мас.% и, более конкретно, от 10% до 40% и значением T_g в интервале от -25°C до -50°C . В случае бутадиен/стирол/изопреновых сополимеров пригодными являются, в частности, те, которые характеризуются содержанием стирола в интервале от 5 до 50 мас.% и, более конкретно, от 10% до 40%, содержанием изопрена в интервале от 15 до 60 мас.% и, более конкретно, от 20% до 50%, содержанием бутадиена в интервале от 5 до 50 мас.% и, более конкретно, от 20% до 40%, содержанием (мол.%) 1,2-звеньев в бутадиеновой фракции в интервале от 4% до 85%, содержанием (мол.%) транс-1,4-звеньев в бутадиеновой фракции в интервале от 6% до 80%, суммарным содержанием (мол.%) 1,2- и 3,4-звеньев в изопреновой фракции в интервале от 5% до 70% и содержанием транс-1,4-звеньев в изопреновой фракции в интервале от 10% до 50%, и в более общем случае любой бутадиен/стирол/изопреновый сополимер, характеризующийся значением T_g в интервале от -20°C до -70°C .

В качестве обобщения можно сказать, что диеновый эластомер композиции согласно настоящему изобретению предпочтительно выбирают из группы высоконасыщенных диеновых эластомеров, которая состоит из полибутадиенов (BR, бутадиеновый каучук), полиизопренов (IR, изопреновый каучук), натурального каучука (NR), бутадиеновых сополимеров, изопреновых сополимеров и смесей данных эластомеров. Такие сополимеры предпочтительнее выбирают из группы, состоящей из бутадиен/стирольных сополимеров (SBR, бутадиенстирольный каучук), изопрен/бутадиеновых сополимеров (BIR, бутадиенизопреновый каучук), изопрен/стирольных сополимеров (SIR, изопренстирольный каучук) и изопрен/бутадиен/стирольных сополимеров (SBIR, бутадиенизопренстирольный каучук) и смесей данных сополимеров.

В соответствии с одним конкретным вариантом осуществления диеновый эластомер представляет собой, главным образом (то есть, скажем, более чем на 50 мас.ч.), SBR вне зависимости от того, будет ли это SBR, полученный в эмульсии (E-SBR), или SBR, полученный в растворе (S-SBR), или смесь (комбинация) SBR/BR, SBR/NR (или SBR/IR), или в альтернативном варианте BR/NR (или BR/IR). В случае эластомера SBR (ESBR или SSBR) используют, в частности, SBR, характеризующийся умеренным содержанием стирола, например в интервале от 20 до 30 мас.%, или высоким содержанием стирола, например в интервале от 35 до 45 мас.%, содержанием винильных связей в бутадиеновой фракции в интервале от 15% до 70%, содержанием (мол.%) транс-1,4-связей в интервале от 15% до 75% и значением T_g в интервале от -10°C до -55°C ; такой SBR можно преимущественно использовать в смеси с BR, предпочтительно содержащим более 90 мол.% цис-1,4-связей.

В соответствии с еще одним конкретным вариантом осуществления диеновый эластомер представляет собой, главным образом (более чем на 50 мас.ч.), изопреновый эластомер. Это имеет место, в частности, когда каучуковые композиции согласно настоящему изобретению предназначены для включения в шины, каучуковые матрицы определенных протекторов (например, для транспортных средств промышленного назначения), усиливающих слоев для свода (например, рабочих слоев, предохранительных слоев или слоев оболочки), усиливающих слоев для каркаса, боковин, бортов, поверхностей качения, подслоев, каучуковых накладок и других внутренних каучуковых элементов, обеспечивающих поверхность контакта между вышеупомянутыми зонами шин.

Выражение «изопреновый эластомер» известным образом понимают как означающее

изопреновый гомополимер или сополимер, другими словами, диеновый эластомер, выбранный из группы, в которую входят натуральный каучук (NR), синтетические полиизопрены (IR), различные изопреновые сополимеры и смеси данных эластомеров.

В числе изопреновых сополимеров следует упомянуть, в частности, изобутен/
 5 изопреновые сополимеры (бутилкаучук IIR (изопренизобутиновый каучук)), изопрен/стирольные сополимеры (SIR), изопрен/бутадиеновые сополимеры (BIR) или изопрен/бутадиен/стирольные сополимеры (SBIR). Данный изопреновый эластомер предпочтительно представляет собой натуральный каучук или синтетический цис-1,4-полиизопрен; в числе данных синтетических полиизопренов предпочтительно
 10 используют полиизопрены, характеризующиеся содержанием (мол.%) цис-1,4-связей, составляющим более чем 90%, предпочтительнее даже более чем 98%.

В соответствии с еще одним конкретным вариантом осуществления, если полимер, в частности, предназначен для изготовления боковины шины или
 15 воздухонепроницаемого внутреннего каучукового элемента в бескамерной шине (или другого элемента, непроницаемого для воздуха), то композиция, соответствующая настоящему изобретению, может содержать, по меньшей мере, один по существу насыщенный диеновый эластомер, в частности, по меньшей мере, один сополимер EPDM или бутилкаучук (возможно хлорированный или бромированный) вне зависимости от того, будут ли данные сополимеры использованы индивидуально или в смеси с
 20 высоконенасыщенными диеновыми эластомерами, такими как упомянутые ранее, в частности NR или IR, BR или SBR.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения каучуковая композиция содержит смесь одного или нескольких диеновых эластомеров, имеющих «высокое значение Tg», у которых значение Tg находится в
 25 интервале от -70°C до 0°C, и одного или нескольких диеновых эластомеров, имеющих «низкое значение Tg», у которых значение Tg находится в интервале от -110°C до -80°C, предпочтительнее от -105°C до -90°C. Эластомер, имеющий «высокое значение Tg», предпочтительно выбирают из группы, в которую входят S-SBR, E-SBR, натуральный каучук, синтетические полиизопрены (характеризующиеся содержанием (мол.%) цис-
 30 1,4-связей, предпочтительно составляющим более чем 95%), BIR, SIR, SBIR и смесей данных эластомеров. Эластомер, имеющий «низкое значение Tg», предпочтительно включает бутадиеновые звенья, содержание которых (мол.%) составляет, по меньшей мере, 70%; предпочтительно он состоит из полибутадиена (BR), характеризующегося содержанием (мол.%) цис-1,4-связей, составляющим более чем 90%.

В соответствии с другим определенным вариантом осуществления настоящего изобретения каучуковая композиция включает, например, от 3 до 100 мас.ч., в частности от 50 до 100 мас.ч., эластомера, имеющего высокое значение Tg, в смеси, содержащей эластомер, имеющий низкое значение Tg, в интервале от 0 до 70 мас.ч., в частности от 0 до 50 мас.ч.; согласно другому примеру, она включает в целом 100 мас.ч. одного
 40 или более сополимеров SBR, полученных в растворе.

В соответствии с еще одним определенным вариантом осуществления настоящего изобретения диеновый эластомер каучуковой композиции согласно настоящему изобретению содержит смесь BR (в качестве эластомера, имеющего низкое значение Tg), характеризующегося содержанием (мол.%) цис-1,4-связей, составляющим более
 45 чем 90%, и одного или более S-SBR или E-SBR (в качестве эластомера (эластомеров) с высоким значением Tg).

Композиции согласно настоящему изобретению могут содержать один диеновый эластомер или смесь нескольких диеновых эластомеров, при этом диеновые эластомеры

(эластомер) можно использовать в сочетании с любым типом синтетического эластомера, отличного от диенового эластомера, или даже с полимерами, отличными от эластомеров, например с термопластичными полимерами.

II-2. Усиливающий неорганический наполнитель

Выражение «усиливающий неорганический наполнитель» в настоящем документе следует понимать, известным образом, как означающее любой неорганический или минеральный наполнитель, независимо от его цвета и происхождения (природного или синтетического), также известный как «белый наполнитель», «прозрачный наполнитель» или даже «нечерный наполнитель», в отличие от технического углерода, причем данный неорганический наполнитель сам по себе способен усиливать, без других добавок, кроме промежуточного связующего агента, каучуковую композицию, предназначенную для производства шинных протекторов, другими словами, способен заменять, в своем качестве усиливающего материала, традиционный технический углерод шинного качества, в частности, для протекторов; данный наполнитель обычно отличается, известным образом, присутствием гидроксильных групп (-ОН) на своей поверхности.

Предпочтительно усиливающий неорганический наполнитель представляет собой наполнитель на основе диоксида кремния или наполнитель на основе оксида алюминия, или смесь наполнителей данных двух типов.

Используемый диоксид кремния (SiO_2) может представлять собой любой усиливающий диоксид кремния, известный специалисту в данной области техники, в частности любой осажденный или пирогенный диоксид кремния, имеющий значения удельной поверхности, определенной по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (BET) и с использованием бромид цетилтриметиламмония (СТАВ), оба из которых составляют менее чем $450 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно от 30 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Предпочтительными являются материалы на основе высокодисперсного осажденного диоксида кремния (HDS), в частности, когда настоящее изобретение используют для производства шин, которые имеют низкое сопротивление качению. Можно упомянуть, в качестве примеров таких материалов на основе диоксида кремния, кремнеземные материалы Ultrasil 7000 от фирмы Degussa, кремнеземные материалы Zeosil 1165MP, 1135MP и 1115MP от фирмы Rhodia, кремнеземные материалы Hi-Sil EZ150G от фирмы PPG, кремнеземные материалы Zeopol 8715, 8745 или 8755 от фирмы Huber.

Используемые усиливающие материалы на основе оксида алюминия (Al_2O_3) предпочтительно представляют собой высокодисперсный оксид алюминия, имеющий удельную поверхность по методу BET, составляющую от 30 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительнее от 60 до $250 \text{ м}^2/\text{г}$, и средний размер частиц, составляющий не более чем 500 нм, предпочтительнее не более чем 200 нм. Можно особо упомянуть, в качестве неограничительных примеров таких усиливающих материалов на основе оксида алюминия глиноземные материалы Baikaloх A125 или CR125 (Baikowski), APA-100RDX (Condea), Aluminoxid C (Degussa) или AKP-G015 (Sumitomo Chemicals).

Можно также упомянуть в качестве других примеров неорганического наполнителя пригодного для использования в каучуковых композициях для протекторов согласно настоящему изобретению, оксиды (гидроксиды) алюминия, алюмосиликаты, материалы на основе оксида титана, карбида или нитрида кремния, все из которых относятся к типу усиливающих материалов, описанных, например, в патентных заявках WO 99/28376, WO 00/73372, WO 02/053634, WO 2004/003067 и WO 2004/056915.

Когда протекторы согласно настоящему изобретению предназначены для шин с низким сопротивлением качению, используемый усиливающий неорганический

наполнитель, в частности, когда он представляет собой диоксид кремния, предпочтительно имеет удельную поверхность по методу BET, составляющую от 60 до 350 м²/г. Один преимущественный вариант осуществления настоящего изобретения заключается в использовании усиливающего наполнителя, в частности диоксида кремния, имеющего высокое значение удельной поверхности по методу BET в интервале от 130 до 300 м²/г, вследствие признанной высокой усиливающей способности таких наполнителей. Согласно другому предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения можно использовать усиливающий наполнитель, в частности диоксид кремния, имеющий удельную поверхность по методу BET, составляющую менее чем 130 м²/г, предпочтительно в таком случае от 60 до 130 м²/г (см., например, патентные заявки WO 03/002648 и WO 03/002649).

Физическое состояние, в котором поставляют усиливающий наполнитель, не имеет значения, будь то форма порошка, микробусин, гранул, шариков или любая другая уплотненная форма. Разумеется, выражение «усиливающий наполнитель» также понимают как означающее смеси различных усиливающих наполнителей, в частности высокодисперсных наполнителей на основе диоксида кремния и/или оксида алюминия, как описано выше.

Специалист в данной области техники знает, как регулировать содержание усиливающего наполнителя согласно природе используемого неорганического наполнителя и согласно рассматриваемому типу шин, например шин для мотоцикла, для легкового автомобиля или для грузового автомобиля, фургона или автомобиля большой грузоподъемности. Предпочтительно данное содержание усиливающего наполнителя следует выбирать от 20 до 200 мас.ч., предпочтительнее от 30 до 150 мас.ч., в частности более чем 50 мас.ч. и еще предпочтительнее от 60 до 140 мас.ч.

В настоящем исследовании удельную поверхность по методу BET определяли известным способом по адсорбции газа, который описан в The Journal of the American Chemical Society (Журнал Американского химического общества), февраль 1938 г., т.60, с. 309, более конкретно, согласно французскому стандарту NF ISO 9277 от декабря 1996 г. (многоточечный объемный способ: 5 точек; газ: азот; дегазация: 1 час при 160°C; интервал относительного давления р/р₀: от 0,05 до 0,17); удельную поверхность с использованием СТАВ определяли как внешнюю поверхность согласно французскому стандарту NF T 45-007 от ноября 1987 г. (способ В).

Наконец, специалисту в данной области техники будет понятно, что усиливающий наполнитель другой природы, в частности органический наполнитель, можно использовать в качестве наполнителя, эквивалентного усиливающему неорганическому наполнителю, описанному в данном разделе, при том условии, что данный усиливающий наполнитель покрыт неорганическим слоем, в том числе диоксидом кремния, или, в качестве альтернативы, его поверхность включает функциональные группы, в частности гидроксильные группы, требующие использования связующего агента для образования связи между наполнителем и эластомером. В качестве примеров таких органических наполнителей можно упомянуть функционализированные поливинилароматические органические наполнители, в том числе описанные в патентных заявках WO 2006/069792 и WO 2006/069793.

Усиливающий неорганический наполнитель можно также использовать в сочетании с органическим усиливающим наполнителем, в частности техническим углеродом, например техническим углеродом типов HAF, ISAF или SAF, традиционно используемым в шинах и особенно в шинных протекторах (например, технический углерод сортов

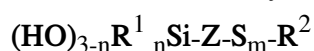
N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 или N375, или, в качестве альтернативы, в зависимости от целевого использования, технический углерод более высоких серий, например N660, N683 или N772). Эти сорта технического углерода можно использовать в чистом виде, в котором они имеются в продаже, или в любой другой форме, например, в качестве подложки для используемых добавок к каучуку. Технический углерод может быть, например, уже введен в эластомер в виде каучука, наполненного в стадии латекса или раствора (см., например, патентные заявки WO 97/36724 или WO 99/16600).

Количество технического углерода, присутствующего во всем усиливающем наполнителе, может изменяться в значительной степени; оно предпочтительно составляет менее чем количество усиливающего гидроксида металла. Преимущественно технический углерод используют в очень малой пропорции, его предпочтительное содержание составляет менее чем 10 мас.ч. В указанных пределах полезными являются красящие свойства технического углерода (черный краситель) и его свойства стабилизации к ультрафиолетовому излучению без отрицательного воздействия на типичные характеристики, обеспечиваемые усиливающим неорганическим наполнителем.

Разумеется, композиция согласно настоящему изобретению может сама совершенно не содержать технического углерода.

II-3. Связующий агент

Кремнийорганическое соединение, используемое в качестве связующего агента согласно настоящему изобретению, имеет приведенную ниже общую формулу I:



в которой:

- каждая из групп R^1 , которые являются одинаковыми или различными, представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^2 представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 30 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную соединительную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода;

- n представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2; и

- m представляет собой число, превышающее или равное 2, m представляет собой целое или дробное число.

Z может содержать один или более гетероатомов, выбранных из O, S и N.

Предпочтительно n равно 1 и/или m равно 2.

Преимущественно:

- R^1 выбирают из метильной, этильной, n-пропильной и изопропильной, предпочтительно из метильной и этильной групп;

- Z выбирают из алкиленов $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ и ариленов $\text{C}_6\text{-C}_{12}$.

Согласно одному варианту осуществления Z выбирают из алкиленов $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ и предпочтительнее Z выбирают из алкиленов $\text{C}_1\text{-C}_4$.

Согласно другому варианту осуществления R^1 представляет собой метильную группу.

Предпочтительно R^2 выбирают из алкильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода, и все же предпочтительнее, если R^2 представляет собой октильную группу.

Один связующий агент, который является особенно подходящим, представляет собой (3-(октилдисульфанил)пропил)метилсиландиол, имеющий формулу (I), в которой:

n равно 1,

m равно 2,

R^1 представляет собой метильную группу,

Z представляет собой пропилен и

R^2 представляет собой октильную группу.

Кремнийорганические соединения, имеющие формулу (I) согласно настоящему изобретению, в которой n равно 1 и m равно 2, можно получить способом синтеза, включающим следующие стадии:

- добавление к диазодикарбоксилату меркаптана, имеющего формулу (II):

R^2-SH ,

в которой R^2 имеет такое же значение, как в формуле (I),

чтобы получить тиогидразин,

- замещение полученного тиогидразина вторым меркаптаном, имеющим формулу (III):

$(R^3O)_2R^1Si-Z-SH$,

в которой:

- группы R^1 и Z имеют такие же значения, как в формуле (I),

- группы R^3 , которые являются одинаковыми или различными, представляют одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, предпочтительно содержащих от 1 до 3 атомов углерода,

- проведение гидролиза в кислой среде, что делает возможным получение целевого кремнийорганического соединения, имеющего формулу (I).

Следует отметить, что специалисту в данной области техники известно, как добавлять серу к получаемому таким способом кремнийорганическому дисульфиду, чтобы получить из группы S_2 группу S_x , в которой x составляет более чем 2.

Специалисту в данной области техники известно, как регулировать содержание кремнийорганического соединения, имеющего формулу (I), в зависимости от определенных вариантов осуществления настоящего изобретения, особенно количество используемого усиливающего наполнителя, причем его предпочтительное содержание составляет от 2 до 20 мас.% относительно количества усиливающего наполнителя и наиболее предпочтительным является содержание, составляющее менее чем 15%.

II-5. Различные добавки

Каучуковые композиции в соответствии с настоящим изобретением могут также включать все или некоторые из обычных добавок, традиционно используемых в эластомерных композициях, предназначенных для производства шин, в частности, протекторов, в том числе, например, пластификаторы или масла-разбавители, независимо от того, имеют ли они ароматическую или неароматическую природу, пигменты, ингибиторы окисления, в том числе противоозонные воски, химические антиозонанты, антиоксиданты, повышающие динамическую прочность вещества, усиливающие полимеры, метиленовые акцепторы, например новولاка (новолачная фенолформальдегидная смола), или метиленовые доноры, например НМТ (гексаметилентетрамин) или НЗМ (гексаметоксиметилмеламин), как описано, например,

в патентной заявке WO 02/10269, сшивающие системы на основе серы или доноров серы и/или на основе пероксидов и/или бисмалеимидов, ускорители вулканизации и активаторы вулканизации.

Предпочтительно эти композиции включают в качестве предпочтительного неароматического или очень слабо ароматического пластификатора, по меньшей мере, одно соединение, выбранное из группы, в которую входят нафтенческие масла, парафиновые масла, масла средних экстрагированных сольватов (MES) или масла модифицированных дистиллированных ароматических экстрактов (TDAE), сложные эфиры глицерина (в частности, триолеаты), пластифицирующие полимеры на основе углеводов, проявляющие высокое значение T_g , предпочтительно составляющее более чем 30°C , и смеси указанных соединений.

Эти композиции могут, помимо связующих агентов, также содержать активаторы связывания, покровные агенты (включающие, например, единственную функциональную группу Y) для покрытия усиливающего неорганического наполнителя или, в более общем случае, технологические добавки, способные, известным образом, благодаря улучшению дисперсности неорганического наполнителя в каучуковой матрице и снижению вязкости композиций, улучшению своей способности к обработке в неотвержденном состоянии, эти агенты, к которым относятся, например, гидролизующие силаны, в том числе алкилалкоксисиланы (особенно алкилтриэтоксисиланы), полиолы, простые полиэфиры (например, полиэтиленгликоли), первичные, вторичные или третичные амины (например, триалканоламины), гидроксилированные или гидролизующие полиорганосилоксаны (POS), например α,ω -дигидроксиполиорганосилоксаны (в частности, особенно α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны), жирные кислоты, в том числе, например, стеариновая кислота.

Также можно добавлять в описанный выше усиливающий наполнитель, т.е. усиливающий неорганический наполнитель плюс технический углерод, где это уместно, в зависимости от целевого применения, инертные (т.е. неусиливающие) наполнители, в том числе частицы глины, бентонит, тальк, мел, каолин, которые можно использовать, например, в цветных боковинах или протекторах шин.

II-6. Получение каучуковых композиций

Каучуковые композиции согласно настоящему изобретению получают в соответствующих смесителях, используя две последовательные стадии приготовления согласно общей методике, хорошо известной специалисту в данной области техники: первая стадия термомеханической обработки или перемешивания (иногда ее описывают как «непроизводительную» фазу) при высокой температуре, вплоть до максимальной температуры, составляющей от 130°C до 200°C , предпочтительно от 145°C до 185°C , за которой следует вторая стадия механической обработки (иногда ее описывают как «производительную» стадию) при менее высокой температуре, составляющей обычно менее чем 120°C , например от 60°C до 100°C , заключительная стадия, в течение которой вводят сшивающую или вулканизационную систему.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, все основные составляющие композиций в рамках настоящего изобретения, за исключением вулканизационной системы, а именно усиливающий неорганический наполнитель, связующий агент, имеющий формулу (I), и технический углерод, тщательно вводят путем перемешивания в диеновый эластомер во время так называемой непроизводительной первой стадии, то есть, скажем, по меньшей мере, эти различные основные составляющие вводят в смеситель и термомеханически перемешивают, в одну

или более стадий, пока не будет достигнута максимальная температура, составляющая от 130°C до 200°C, предпочтительно от 145°C до 185°C.

В качестве примера, первую (непроизводительную) стадию проводят в одну термомеханическую стадию, во время которой все необходимые составляющие, необязательные комплементарные покровные агенты или технологические добавки и другие различные добавки, за исключением вулканизационной системы, вводят в подходящий смеситель, в том числе стандартный внутренний смеситель. Полное время перемешивания в этой непроизводительной стадии предпочтительно составляет от 1 до 15 мин. После охлаждения в смесь, полученную таким образом в течение непроизводительной первой стадии, вводят затем вулканизационную систему при низкой температуре, как правило, во внешнем смесителе, включая открытую мельницу. После этого все ингредиенты перемешивают (производительная стадия) в течение нескольких минут, например от 2 до 15 мин.

Сама вулканизационная система предпочтительно составлена на основе серы и ускорителя первичной вулканизации, в частности ускорителя сульфенамидного типа. Различные известные активаторы вулканизации или вторичные ускорители, в том числе, например, жирные кислоты, включая стеариновую кислоту, производные гуанидина (в частности, дифенилгуанидин) и т.д., можно вводить в данную вулканизационную систему во время первой непроизводительной стадии и/или во время производительной стадии. Следует отметить, что необходимо учитывать природу активаторов или вторичных ускорителей вулканизации (цинк или производные цинка, в том числе ZnO), чтобы соответствовать желательному содержанию цинка, в частности, для получения композиции, которая совершенно не содержит цинка или почти не содержит цинка (т.е. имеет содержание цинка, составляющее менее чем 0,5 мас.ч. и предпочтительно менее чем 0,3 мас.ч.).

Содержание серы составляет предпочтительно от 0,5 до 3,0 мас.ч., и содержание первичного ускорителя составляет предпочтительно от 0,5 до 5,0 мас.ч.

Полученную таким способом конечную композицию затем каландрируют, например, в виде пленки или листа, в частности, для лабораторных исследований или, в качестве альтернативы, ekstrудируют в виде детали с каучуковым профилем, которую можно использовать, например, в качестве шинного протектора для легкового автомобиля.

Вулканизацию (или отверждение) осуществляют известным способом при температуре, обычно составляющей от 130°C до 200°C, в течение достаточного времени, которое может изменяться, например, в пределах от 5 до 90 минут, в частности в зависимости от температуры отверждения, принятой вулканизационной системы и кинетики вулканизации рассматриваемой композиции.

Настоящее изобретение относится к каучуковым композициям, описанным выше, как в «неотвержденном» состоянии (т.е. до отверждения), так и в «отвержденном» или вулканизированном состоянии (т.е. после сшивки или вулканизации). Композиции в соответствии с настоящим изобретением можно использовать в индивидуальном или в виде смешанном виде (т.е. в виде смеси) с любой другой каучуковой композицией, которую можно использовать для производства шин.

III. Примерные варианты осуществления изобретения

III-1. Синтез (3-(октилдисульфанил)пропил)метилсиландиола

(3-(Октилдисульфанил)пропил)метилсиландиол представляет собой связующий агент в соответствии с настоящим изобретением, имеющий формулу (I), в которой:

n равно 1,

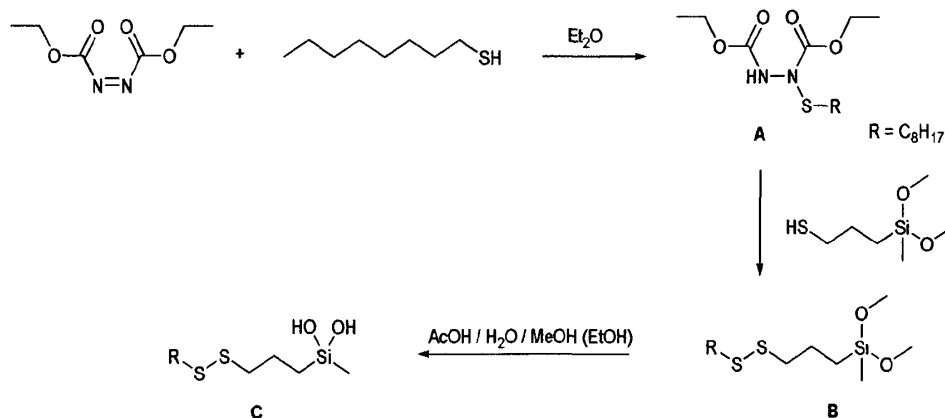
m равно 2,

R^1 представляет собой метильную группу,

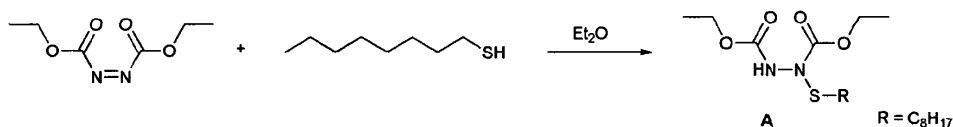
R^2 представляет собой октильную группу и

Z представляет собой пропилен.

Синтез осуществляют согласно следующей схеме реакции:



а) Синтез соединения А



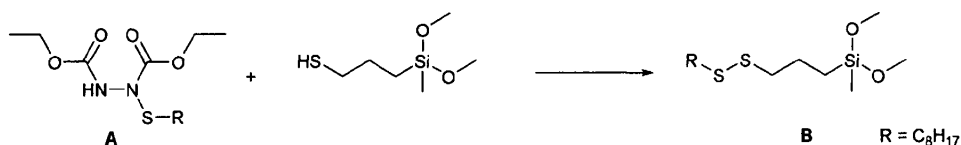
Раствор октантиола (45,0 г, 0,308 моль) в диэтиловом эфире (250 мл) добавляли каплями в течение 15 минут к раствору диэтилазодикарбоксилата (DEAD, CAS № 1972-28-7) (51,0 г, 0,293 моль) в диэтиловом эфире (100 мл), охлажденному при -22°C .

25 Температура реакционной среды сохранялась на уровне от -20 до -25°C . Затем реакционную среду перемешивали в течение 10-15 минут при температуре от -20 до -25°C и в течение 1,0-1,5 часов при комнатной температуре. После испарения растворителей при пониженном давлении (температура бани 21°C , 11 мбар (1100 Па)) добавляли петролейный эфир (400 мл, фракция с температурой кипения $40-60^{\circ}\text{C}$) и охлаждали смесь до -18°C . Осадок диэтилгидразодикарбоксилата (10,4 г)

30 отфильтровывали и промывали дважды холодным петролейным эфиром (2×20 мл при -18°C). После испарения растворителей при пониженном давлении (температура бани 23°C , 70 мбар (7000 Па)) получали продукт в виде красного масла; дополнительная очистка на хроматографической колонке с диоксидом кремния (градиент элюента:

35 петролейный эфир/этилацетат, 10/1-2/1) позволила получить продукт в виде бесцветного масла (58,3 г, 0,173 моль) с выходом 59%. Молярная чистота, оцененная методом ЯМР ^1H , составила более чем 90%.

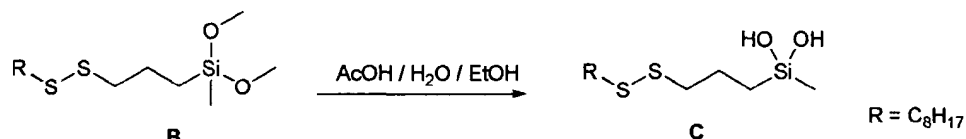
б) Синтез соединения В



3-Меркаптопропилдиметоксиметилсилан (42,4 г, 0,235 моль) добавляли к соединению А (57,9 г, 0,181 моль). Проходила экзотермическая реакция. Затем реакционную среду перемешивали в течение 2,0-3,5 часов при 120°C . После охлаждения добавляли петролейный эфир (550 мл, фракция с температурой кипения $40-60^{\circ}\text{C}$). Смесь охлаждали при -18°C в течение 12 часов. Осадок диэтилгидразодикарбоксилата (28,9 г, выход 91%) отфильтровывали и промывали дважды петролейным эфиром (2×20 мл, фракция с

температурой кипения 40-60°C, -18°C). После испарения растворителей при пониженном давлении (температура бани 45°C, 12 мбар (1200 Па)) полученное масло перегоняли в вакууме (отбирали фракцию с температурой кипения от 98°C (3,0·10⁻² мбар (3 Па) и 102°C (4,3·10⁻² мбар (4,3 Па)). Продукт В (53,8 г, 0,167 моль) получали в виде бесцветного масла с выходом 92%. Молярная чистота, оцененная методом ЯМР ¹H и ²⁹Si, составила более чем 96% (оставшиеся 4% составляло непрореагировавшее исходное соединение А).

с) Синтез соединения С



Соединение В (53,0 г, 0,163 моль) добавляли к смеси 0,5% уксусной кислоты, воды (105 мл) и этанола (530 мл). Раствор перемешивали в течение 2-3 часов при комнатной температуре, затем смесь выливали в воду (3600 мл). Продукт экстрагировали диэтиловым эфиром (3×300 мл). После испарения растворителей при пониженном давлении (температура бани 21°C) полученное масло (60 г) перекристаллизовывали из петролейного эфира (850 мл, фракция с температурой кипения 40-60°C) при -20°C в течение 12-15 часов. Кристаллы (30,1 г) отфильтровывали, промывали петролейным эфиром (2×80 мл, -18°C) и затем сушили в течение 2-3 часов при пониженном давлении. После упаривания фильтрата до объема 200-250 мл при пониженном давлении (температура бани 21°C) и кристаллизации при -20°C в течение 2-3 часов дополнительную фракцию кристаллов (5,4 г) отфильтровывали, промывали петролейным эфиром (2×25 мл, -18°C) и затем сушили в течение 2-3 часов при пониженном давлении. Две фракции объединяли и затем перекристаллизовывали из смеси петролейного эфира (580 мл, фракция с температурой кипения 40-60°C) и Et₂O (230 мл) в течение 12 часов. После отфильтровывания, промывания петролейным эфиром (2×60 мл, -18°C) и испарения остаточных растворителей при пониженном давлении в течение 2-3 часов получали продукт С (30,1 г, 0,101 моль) с выходом 62% в виде белого твердого вещества, имеющего температуру плавления 57°C. Молярная чистота, оцененная методом ЯМР ¹H и ²⁹Si, составила более чем 98%.

Выход можно увеличить до 70% кристаллизацией дополнительной фракции из маточных растворов.

III-2. Получение каучуковых композиций

Последующие испытания проводили следующим образом: диеновый эластомер (смесь SBR и BR), диоксид кремния, небольшое количество технического углерода перемешивали в течение 1-2 минут, добавляли другие различные ингредиенты, кроме вулканизационной системы, и помещали во внутренний смеситель, который заполняли на 70% и поддерживали во внутреннем сосуде температуру около 90°C. Затем проводили одностадийную термомеханическую обработку (непроизводительная фаза) (полное время перемешивания составляло приблизительно 5 минут) до достижения максимальной температуры каплепадения около 165°C. Полученную таким способом смесь извлекали и охлаждали, затем покровный агент (когда последний присутствовал) и вулканизационную систему (сера и сульфенамид в качестве ускорителя) добавляли во внешний смеситель (гомогенизатор) при 50°C и перемешивали объединенную смесь (производительная стадия) в течение приблизительно 5-6 минут.

Затем полученные таким способом композиции каландрировали в виде каучуковых

листов (толщина от 2 до 3 мм) или тонких пленок для измерения их физических или механических свойств или в виде профилированных деталей, которые можно использовать непосредственно после нарезки и/или сборки согласно желательным размерам, например, в качестве полуфабрикатов для шин, в частности, в качестве шинных протекторов.

III-3. Характеристики каучуковых композиций

III-3.1. Испытание 1

Цель данного испытания заключается в демонстрации улучшенных свойств «стандартной» каучуковой композиции согласно настоящему изобретению; здесь термин «стандартный» следует понимать как означающий, что композиции включают вулканизационную систему, традиционно используемую в каучуковых композициях для шин, по сравнению с каучуковыми композициями, которые представляют собой «стандартные» каучуковые композиции, но в которых использованы связующие агенты, традиционно используемые в каучуковых композициях для шинных протекторов, содержащих диоксид кремния в качестве усиливающего наполнителя.

С этой целью получали три композиции на основе диенового эластомера (смесь SBR/BR), усиленного высокодисперсным диоксидом кремния (HDS), и эти композиции существенно различались по следующим техническим характеристикам:

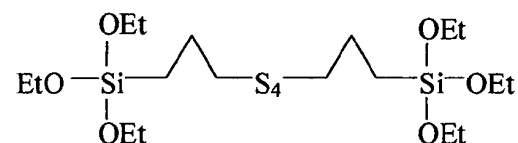
- композиция C1 представляет собой контрольную «стандартную» композицию, содержащую соединение TESPT (торговое наименование Si69) в качестве связующего агента,

- композиция C2 представляет собой «стандартную» композицию, содержащую соединение TESPД (торговое наименование Si266) в качестве связующего агента,

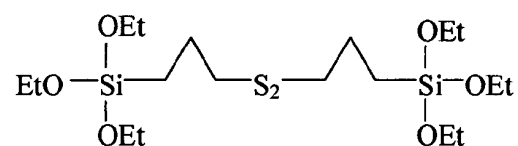
- «стандартная» композиция C3 в соответствии с настоящим изобретением включает (3-(октилдисульфанил)пропил)метилсиландиол в качестве связующего агента.

Чтобы сделать сравнимыми свойства композиций C1-C3, связующие агенты композиций C2 и C3 использовали в таком содержании, которое является изомолярным содержанию кремния в контрольной композиции C1.

Традиционный связующий агент, используемый в контрольной композиции C1, представляет собой TESPT. Следует отметить, что TESPT означает бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, имеющий структурную формулу (Et означает этил):



Связующий агент, используемый в композиции C2, представляет собой TESPД, что означает бис(3-триэтоксисилилпропил)дисульфид, который, таким образом, ближе к связующему агенту в соответствии с настоящим изобретением, а именно (3-(октилдисульфанил)пропил)метилсиландиолу, потому что он также представляет собой дисульфид. TESPД имеет следующую формулу:



Таблицы 1 и 2 представляют составы различных композиций (таблица 1 представляет содержание различных продуктов, выраженное в мас.ч., или массовых частях на сто частей эластомера) и также их свойства до и после отверждения (приблизительно 40

минут при 150°C); вулканизационная система состоит из серы и сульфонида.

Изучение результатов, приведенных в таблице 2 в отношении свойств до отверждения, в первую очередь показывает по сравнению с контрольной композицией С1, что только композиция С3 в соответствии с настоящим изобретением, включающая связующий агент с общей формулой (I), делает возможным одновременно повысить сопротивление подвулканизации (время подвулканизации Т5 превышает соответствующее значение для С1) и заметно улучшить технологичность композиции (значительное снижение пластичности по Муни по сравнению с композицией С1, составляющей на 30% меньше пластичности С1).

Можно отметить, что композиция С2, не соответствующая настоящему изобретению, также имеет более высокое сопротивление подвулканизации по сравнению с композицией С1. Однако трудно извлечь выгоду из этого свойства сопротивления при высоком значении пластичности по Муни у композиции С2 (что затрудняет ее обработку в неотвержденном состоянии).

Кроме того, наблюдение свойств данных композиций после отверждения показывает, что, как весьма замечательно, композиция С3 в соответствии с настоящим изобретением имеет гистерезис, который в целом эквивалентен гистерезису контрольной композиции С1, в отличие от композиции С2, для которой наблюдается большое увеличение гистерезиса (высокие значения $\tan(\delta)_{\max}$ и ΔG^*). Гистерезис представляет собой признанный показатель сопротивления качению шин: чем ниже гистерезис, тем ниже сопротивление качению и, следовательно, тем ниже потребление энергии автомобилей, снабженных такими шинами.

Четко видно, что композиция в соответствии с настоящим изобретением, включающая в качестве связующего агента кремнийорганическое соединение формулы (I), делает возможным получение свойств (технологичность, сопротивление подвулканизации), которые являются эквивалентными или даже улучшенными по сравнению с контрольной стандартной композицией.

Кроме того, можно отметить, что использование кремнийорганического соединения в соответствии с настоящим изобретением является особенно выгодным с точки зрения защиты окружающей среды. В частности, оно делает возможным решение проблемы выделения летучих органических соединений (VOC). Действительно, кремнийорганическое соединение в соответствии с настоящим изобретением не содержит алкоксильных групп (в том числе этоксильных групп, которые содержит TESPT или TESPD), которые являются источником выделения спирта (этанола в случае TESPT и TESPD), как во время производства самих каучуковых композиций, так и во время отверждения каучуковых изделий, содержащих данные композиции.

III-3.1. Испытание 2

Цель данного испытания заключается в демонстрации улучшенных свойств не содержащих цинка каучуковых композиций согласно настоящему изобретению по сравнению с каучуковыми композициями, в которых не содержится цинк, но использованы связующие агенты, традиционно используемые в каучуковых композициях для шинных протекторов, содержащих диоксид кремния в качестве усиливающего наполнителя.

С этой целью получали четыре композиции на основе диенового эластомера (смесь SBR/BR), усиленного высокодисперсным диоксидом кремния (HDS), и эти композиции существенно различались по следующим техническим характеристикам:

- композиция С1 представляет собой контрольную «стандартную» композицию, содержащую цинк (1,5 мас.ч. ZnO) и соединение TESPT (торговое наименование Si69)

в качестве связующего агента, идентичную композиции в испытании 1,

- композиция С'1 соответствует композиции С1, но не содержит цинка,

- композиция С'2 представляет собой композицию, которая не содержит цинка и включает соединение TESPД (торговое наименование Si266) в качестве связующего агента,

- композиция С'3 в соответствии с настоящим изобретением не содержит цинка и включает (3-(октилдисульфанил)пропил)метилсиландиол в качестве связующего агента.

Только композиция С'3 составлена в соответствии с настоящим изобретением.

Чтобы сделать сопоставимыми свойства композиций С1 и С'1-С'3, связующие агенты композиций С'1-С'3 использованы в содержании, которое является изомолярным в отношении кремния при сравнении с контрольной композицией С1.

Таблицы 3 и 4 представляют составы различных композиций (таблица 3 представляет содержание различных продуктов, выраженное в мас.ч., или массовых частях на сто частей эластомера) и также их свойства до отверждения.

Согласно ожиданиям, как видно при чтении таблицы 4, исключение цинка из композиции С'1 приводит к ухудшению технологичности (увеличению значения Муни) и сокращению времени подвулканизации Т5 и, следовательно, сопротивления подвулканизации по сравнению с контрольной композицией С1.

Композиция С'2 имеет приемлемое время подвулканизации Т5, но неприемлемо ухудшается технологичность (существенное увеличение значения Муни).

С другой стороны, что совершенно неожиданно, наблюдали, что композиция С'3 в соответствии с настоящим изобретением имела не только время подвулканизации, идентичное контрольной композиции С1, которая включает цинк в традиционном количестве, но также технологичность, которая значительно улучшена по сравнению с той же композицией.

Четко видно, что композиция в соответствии с настоящим изобретением, включающая в качестве связующего агента кремнийорганическое соединение формулы (I), делает возможным получить свойства в неотвержденном состоянии, которые эквивалентны или даже улучшены по сравнению с контрольной стандартной композицией, без использования цинка, в отличие от композиций, включающих другие связующие агенты, в том числе кремнийорганические дисульфиды, которые имеют иную формулу, чем описана в настоящем изобретении.

Следует отметить, что использование кремнийорганического соединения в соответствии с настоящим изобретением является особенно преимущественным с точки зрения защиты окружающей среды в отношении проблемы выделения летучих органических соединений, указанных в испытании 1, и в отношении возможности исключения цинка из вулканизационной системы каучуковой композиции без ухудшения свойств данной композиции.

Таблица 1			
№ композиции	С1	С2	С3
SBR (1)	70	70	70
BR (2)	30	30	30
Диоксид кремния (3)	80	80	80
Связующий агент (4)	6,4	-	-
Связующий агент (5)	-	5,8	-
Связующий агент (6)	-	-	7,2
Технический углерод (7)	5	5	5
Масло (MES) (8)	6	6	6
Пластифицирующий полимер (9)	20	20	20

5	(DPG) (10)	1,5	1,5	1,5
	Противоозонный воск (11)	1,5	1,5	1,5
	ZnO (12)	1,5	1,5	1,5
	Антиоксидант (13)	2	2	2
	Стеариновая кислота (14)	2	2	2
10	Сера	1	1	1
	Ускоритель (15)	2	2	2
	(1) SSBR содержит 25% стирола, 59% звеньев 1,2-полибутадиена и 20% звеньев транс-1,4-полибутадиена (Tg=-24°C); содержание выражено в отношении сухого SBR (SBR разбавлен 9% масла MES, т.е. полное содержание SSBR и масла составляет 76 мас.ч.);			
	(2) BR (Nd) содержит 0,7% 1,2-; 1,7% транс-1,4-; 98% цис-1,4-звеньев (Tg=-105°C);			
	(3) ZEOSIL 1165 MP представляет собой диоксид кремния от фирмы Rhodia в виде микробусин (значения BET и			
15	СТАВ составляют приблизительно 150-160 м ² /г);			
	(4) TESPT (Si69 от фирмы Evontk-Degussa);			
	(5) TESPD (Si266 от фирмы Evonik-Degussa);			
	(6) (3-(октилдисульфанил)пропил)метилсиландиол (синтезированный продукт);			
	(7) N234 (Evonik-Degussa);			
20	(8) масло MES (Catenex SNR от фирмы Shell);			
	(9) полимер полиимонен (Dercolyte LI20 от фирмы DRT);			
	(10) дифенилгуанидин (Perkacit DPG от фирмы Flexsys);			
	(11) смесь макрокристаллических и микрокристаллических противоозонных восков;			
	(12) оксид цинка (промышленный сорт от фирмы Umicore);			
25	(13) N-1,3-диметилбутил-N-фенил-парафенилендиамин (Santoflex 6-PPD от фирмы Flexsys);			
	(14) стеарин (Pristerene 4931 от фирмы Uniqema);			
	(15) N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид (Santocure CBS от фирмы Flexsys).			

Таблица 2				
20	№ композиции	C1	C2	C3
	<u>Свойства до отверждения</u>			
	Значение Муни (UM)	93	121	65
	T5 (мин)	21	>30	>30
	<u>Свойства после отверждения</u>			
25	ΔG* (МПа)	4,75	5,75	4,48
	tan(δ) _{max}	0,361	0,389	0,374

Таблица 3					
30	№ композиции	C1	C'1	C'2	C'3
	SBR (1)	70	70	70	70
	BR (2)	30	30	30	30
	Диоксид кремния (3)	80	80	80	80
	Связующий агент (4)	6,4	6,4	-	-
35	Связующий агент (5)	-	-	5,8	-
	Связующий агент (6)	-	-	-	7,2
	Технический углерод (7)	5	5	5	5
	Масло (MES) (8)	6	6	6	6
	Пластифицирующий полимер (9)	20	20	20	20
40	(DPG) (10)	1,5	1,5	1,5	1,5
	Противоозонный воск (11)	1,5	1,5	1,5	1,5
	ZnO (12)	1,5	-	-	-
	Антиоксидант (13)	2	2	2	2
	Стеариновая кислота (14)	2	2	2	2
45	Сера	1	1	1	1
	Ускоритель (15)	2	2	2	2

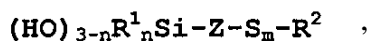
Таблица 4					
45	№ композиции	C1	C'1	C'2	C'3
	<u>Свойства до отверждения</u>				
	Значение Муни (UM)	93	97	129	64
	T5 (мин)	21	11	18	22

Формула изобретения

1. Каучуковая композиция, которую можно использовать для производства шин,

основу которой составляют, по меньшей мере:

- один диеновый эластомер;
- одна сшивающая система на основе серы;
- один неорганический наполнитель в качестве усиливающего наполнителя;
- один связующий агент, имеющий приведенную ниже общую формулу I:



в которой:

- каждая из групп R^1 , которые являются одинаковыми или различными, представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^2 представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 30 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную соединительную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода;

- n представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2; и

- m представляет собой число, превышающее или равное 2.

2. Композиция по п.1, в которой n равно 1.

3. Композиция по любому из пп.1 и 2, в которой Z содержит один или более гетероатомов, выбранных из O, S и N.

4. Композиция по п.2, в которой m равно 2.

5. Композиция по п.2, в которой:

- R^1 выбирают из метильной, этильной, n-пропильной и изопропильной, предпочтительно из метильной и этильной групп;

- Z выбирают из алкиленов $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ и ариленов $\text{C}_6\text{-C}_{12}$.

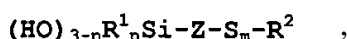
6. Композиция по п.5, в которой m равно 2, R^1 представляет собой метильную группу, R^2 представляет собой октильную группу и Z представляет собой пропилен.

7. Композиция по п.2, в которой диеновый эластомер выбран из группы, состоящей из полибутадиена, синтетического полиизопрена, натурального каучука, бутадиенового сополимера, изопренового сополимера и смеси данных эластомеров.

8. Композиция по п.2, в которой количество усиливающего неорганического наполнителя составляет более чем 50 мас.ч. на сто частей эластомера, предпочтительно от 60 до 140 мас.ч.

9. Композиция по п.2, в которой композиция содержит цинк и содержание цинка составляет менее чем 0,5 мас.ч.

10. Способ получения композиции путем перемешивания, по меньшей мере, (i) одного диенового эластомера, (ii) неорганического наполнителя в качестве усиливающего наполнителя, (iii) связующего агента, имеющего приведенную ниже общую формулу I:



в которой:

каждая из групп R^1 , которые являются одинаковыми или различными, представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или

арильных групп, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^2 представляет собой одновалентную группу на углеводородной основе, выбранную из алкильных групп, которые являются линейными или разветвленными, циклоалкильных или арильных групп, содержащих от 1 до 30 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную соединительную группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода;

- n представляет собой целое число, равное 0, 1 или 2; и

- m представляет собой число, превышающее или равное 2; и

(iv) сшивающей системы на основе серы.

11. Шина, включающая каучуковую композицию по любому из пп.1-9.

12. Полуфабрикат, включающий каучуковую композицию по любому из пп.1-9.

13. Шинный протектор, включающий каучуковую композицию по любому из пп.1-9.