



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2006132337/04**, **10.02.2005**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.02.2005(30) Конвенционный приоритет:
11.02.2004 FR 04 01365(43) Дата публикации заявки: **20.03.2008**(45) Опубликовано: **27.02.2010** Бюл. № **6**

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **EP 1179560 A1**, **13.02.2002. NULL**
V.KAUTSCHUK UND GUMMI-KUNSTSTOFF-
ASBEST, DR.ALFRED HUTHIG VERLAG
GMBH, HEIDELBERG, DE, 1999, v.52, n.12,
p.799-800, 802. BOWMAN J. et al.,
KAUTSCHUK GUMMIKUNSTSTOFFE,
01.02.2004, v.57, n.1, p.31-36. RU 2214427 C2,
20.10.2003.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **11.09.2006**(86) Заявка РСТ:
EP 2005/001338 (10.02.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/087859 (22.09.2005)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

БРЮНЕЛЕ Тьерри (FR),
ДИН Мартин (FR),
ФАВРО Жан-Мишель (FR),
ЛЯБРЮНИ Филипп (FR),
ЛОПИТО Гаранс (FR),
РУАЕ Жан-Габриель (FR)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) ПЛАСТИФИЦИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ДЛЯ РЕЗИНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к резиновым композициям, предназначенным, в частности, для изготовления шин или полуфабрикатов для шин. Резиновая композиция на основе, по меньшей мере, диенового эластомера содержит армирующий наполнитель, сшивающую систему и пластифицирующую систему. Пластифицирующая система, подходящая для

использования при пластицировании диеновой резиновой композиции, характеризуется тем, что она содержит 5-35 phr масла MES (средних экстрагированных сольватов) или TDAE (модифицированных дистиллированных ароматических экстрактов) и 5-35 phr полилимоненовой смолы, где phr представляет массовые части на 100 частей эластомера. Технический результат состоит в том, что

резиновая композиция обладает улучшенной
стойкостью к истиранию и к прорезам. 5 н. и 39

з.п. ф-лы, 6 табл.

RU 2 3 8 2 7 9 9 C 2

RU 2 3 8 2 7 9 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08L 21/00 (2006.01)*C08F 10/14* (2006.01)*C08K 5/00* (2006.01)*B60C 1/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006132337/04, 10.02.2005**(24) Effective date for property rights:
10.02.2005(30) Priority:
11.02.2004 FR 04 01365(43) Application published: **20.03.2008**(45) Date of publication: **27.02.2010 Bull. 6**(85) Commencement of national phase: **11.09.2006**(86) PCT application:
EP 2005/001338 (10.02.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/087859 (22.09.2005)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**BRJuNELE T'erri (FR),
DIN Martin (FR),
FAVRO Zhan-Mishel' (FR),
LJaBRJuNI Filipp (FR),
LOPITO Garans (FR),
RUAE Zhan-Gabriel' (FR)**

(73) Proprietor(s):

**SOS'ETE DE TEKNOLOZHI MISHLEN (FR),
MISHLEN RESHERSh Eh TEKNIK S.A. (CH)**

(54) PLASTICISING SYSTEM FOR RUBBER COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to rubber compositions particularly meant for making tyres or semi-finished products for tyres. The rubber composition based on at least a dienen elastomer contains a reinforcing agent, a cross linking system and a plasticising system. The plasticising system suitable for use when plasticising diene rubber

composition is characterised by that it contains 5-35 phr oil MES (mean extraction solvates) or TDAE (treated distillate aromatic extracts) and 5-35 phr polylimonene resin, where phr presents weight parts per 100 parts of elastomer.

EFFECT: rubber composition has improved resistance to wearing and cutting.

44 cl, 6 tbl, 6 ex

Настоящее изобретение относится к резиновым композициям, предназначенным, в частности, для изготовления шин или полуфабрикатов для шин, и, говоря более конкретно, относится к пластифицирующим системам, подходящим для использования при пластифицировании таких резиновых смесей.

Резиновые композиции, предназначенные для изготовления шин, известным образом содержат пластификаторы, подходящие для использования при получении или синтезе определенных диеновых эластомеров для того, чтобы улучшить технологичность упомянутых резиновых композиций в вулканизованном состоянии, а также некоторые из их потребительских свойств в вулканизованном состоянии, такие как, например, в случае протекторов шин их сцепление на влажном грунте или в альтернативном случае их стойкость к истиранию и к прорезам.

В течение очень длительного времени по существу имелись высокоароматические масла, полученные из нефти, известные под наименованием масел DAE (сокращение от «дистиллированных ароматических экстрактов»), которые использовали для выполнения данной функции пластификатора. Некоторые производители шин по экологическим причинам в настоящий момент рассматривают постепенное замещение данных масел DAE маслами-заменителями «неароматического» типа, в частности тем, что называют маслами MES (сокращение для «средних экстрагированных сольватов») или маслами TDAE (сокращение для «модифицированных дистиллированных ароматических экстрактов»), которые характеризуются очень низким уровнем содержания полиароматики (приблизительно меньшим в 20-50 раз).

Заявители обратили внимание на то, что замещение в резиновых композициях, предназначенных для изготовления шин, ароматических масел DAE данными маслами MES или TDAE неожиданно выразилось в уменьшении стойкости к истиранию и к прорезам у упомянутых резиновых композиций, при этом данное уменьшение возможно является даже критическим в определенных сферах применения, в частности в том, что касается проблемы выкрашивания протекторов шин.

«Выкрашивание» (или «отшелушивание») представляет собой известный механизм повреждения, который соответствует ламеллярным отрывам с поверхности - в форме крошки - «резины» (или резиновой композиции), которая входит в состав протекторов, при определенных агрессивных условиях передвижения при поездке. С данной проблемой сталкиваются, в частности, в случае шин для транспортных средств повышенной проходимости или транспортных средств инженерного или строительного типа, которые должны перемещаться по различным типам грунтов, некоторые из которых являются каменистыми и относительно агрессивными; например, сообщения, включающие определенные решения, направленные на преодоление данной ситуации, приведены в описаниях патентов EP-A-0030579 и FR-A-2080661 (или GB-A-1343487).

Продолжая свое исследование, заявители обнаружили, что замещение части данных масел MES или TDAE другим специфическим пластификатором делает возможным не только решение вышеупомянутой проблемы, но, что является даже более удивительным, также еще и дополнительное улучшение стойкости к истиранию и к прорезам у резиновых композиций, в которых используются в качестве пластификаторов обычные ароматические масла.

Следовательно, первый предмет изобретения относится к резиновой композиции на основе, по меньшей мере, диенового эластомера, армирующего наполнителя, пластифицирующей системы и сшивающей системы, характеризующейся тем, что

упомянутая пластифицирующая система содержит (phr=массовые части на сто частей эластомера):

- от 5 до 35 phr масла MES или TDAE;
- от 5 до 35 phr полилимоненовой смолы.

Предметом изобретения также является способ получения резиновой композиции, обладающей улучшенной стойкостью к истиранию и к прорезам, при этом данная резиновая композиция имеет в своей основе диеновый эластомер, армирующий наполнитель, пластифицирующую систему и сшивающую систему, при этом

упомянутый способ включает нижеследующие стадии:

- включение в диеновый эластомер во время первой стадии, называемой «непроизводительной», по меньшей мере, армирующего наполнителя и пластифицирующей системы в результате термомеханического пластицирования всей смеси в один или несколько этапов до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура в диапазоне от 110°C до 190°C;
- охлаждение всей смеси до температуры, меньшей 100°C;
- после этого включение во время второй стадии, называемой «производительной», сшивающей системы;

- пластицирование всей смеси до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура, меньшая 110°C,

и характеризуется тем, что упомянутая пластифицирующая система содержит:

- от 5 до 35 phr масла MES или TDAE;
- от 5 до 35 phr полилимоненовой смолы.

Изобретение как таковое также относится к пластифицирующей системе, подходящей для использования при пластицировании диеновой резиновой композиции, при этом упомянутая система содержит в комбинации масло MES или TDAE и полилимоненовую смолу, а также к применению такой системы при пластицировании диеновой резиновой композиции.

Предметом изобретения также является применение резиновой композиции, соответствующей изобретению, для изготовления готового изделия или полуфабриката, полученных из резины, предназначенной для использования в любой системе подвески автотранспортного средства, таких как шины, внутренние предохранительные опоры для шин, колеса, резиновые пружины, соединения из эластомеров или другие элементы подвески и амортизирующие элементы.

Конкретным предметом изобретения является применение резиновой композиции, соответствующей изобретению, при изготовлении шин или полуфабрикатов, полученных из резины, предназначенной для изготовления данных шин, при этом данные полуфабрикаты предпочтительно выбирают из группы, состоящей из протекторов, армирующих слоев для короны, боковин, армирующих слоев для каркаса, бортов, поверхностей качения, подслоев, резиновых накладок и других внутренних резиновых элементов, в частности разделяющих резиновых элементов, предназначенных для обеспечения соединения или наличия поверхности контакта между вышеупомянутыми зонами шин.

Более конкретным предметом изобретения является применение резиновой композиции, соответствующей изобретению, при изготовлении протектора шины, обладающего улучшенной стойкостью к прорезам и к выкрашиванию.

Предметом изобретения также являются и сами готовые изделия и полуфабрикаты, полученные из резины, в частности шины и полуфабрикаты для шин, если они содержат эластомерную резиновую композицию, соответствующую изобретению.

Шины, соответствующие изобретению, в частности, предназначены для пассажирских транспортных средств и двухколесных транспортных средств (мотоциклов, велосипедов), транспортных средств промышленного назначения, выбираемых из числа автомобилей-фургонов, «тяжелых транспортных средств», то есть поездов метрополитена, автобусов, дорожно-строительных транспортных машин (грузовиков, тракторов, прицепов), транспортных средств повышенной проходимости - сельскохозяйственных или строительных машин, воздушных судов и других перевозочных или погрузочно-разгрузочных транспортных средств.

Изобретение и его преимущества легко будут поняты в свете описания и примеров вариантов реализации, которые следуют далее.

1. ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ИСПЫТАНИЯ

Характеристики резиновых композиций, соответствующих изобретению, получали до и после вулканизации так, как указывается далее.

I-1. Пластичность по Муни

Использовали колебательный консистометр, такой как описанный во французском стандарте NF T 43-005 (1991). Пластичность по Муни измеряли в соответствии со следующим далее принципом: композицию исходного сырья (то есть до отверждения) формовали в цилиндрической оболочке, нагретой до 100°C. По истечении одной минуты предварительного нагревания ротор вращали в массе образца для испытаний при 2 об/мин и по истечении 4 минут вращения 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 нм).

I-2. Время подвулканизации

Измерения проводили при 130°C в соответствии с французским стандартом NF T 43-005 (1991). Эволюция консистометрического показателя в зависимости от времени делает возможным определение для резиновых 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. Твердость А по Шору

Твердость А по Шору для резиновых композиций после вулканизации оценивали в соответствии с документом ASTM Standard D 2240-86.

I-4. Стойкость к прорезам и к выкрашиванию

Стойкость к прорезам и к выкрашиванию для резиновых композиций оценивали при использовании ходовых испытаний шин, протекторы которых получали из упомянутых резиновых композиций.

Испытание проводили при умеренной скорости движения при поездке (менее 60 км/час) на двух последовательных контурах:

- первый прогон на контуре с каменистым уплотненным грунтом (камни больших размеров), предназначенном для того, чтобы сделать протектор более хрупким, для создания дефектов в виде прорезов и другого разрушения поверхности на резиновых накладках, образующих рисунок протектора на нем;

- второй прогон на сильно изогнутом гудронированном контуре, предназначенном для «выявления» выкрашивания с последующим отрыванием кусочков резины (в форме крошки) вдоль плоскостей, которые были сделаны более хрупкими.

По окончании ходовых испытаний состояние протекторов оценивали, во-первых,

визуально (фотографии) с проставлением баллов (по шкале серьезности дефектов от 1 до 10), а, во-вторых, в результате измерения потери массы. Стойкость к выкрашиванию в заключение оценивали с использованием относительного общего балла (базовое значение 100 для эталонного продукта).

5 II. УСЛОВИЯ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Резиновая композиция, соответствующая изобретению, подходящая для использования, в частности, при изготовлении шины или протектора шины, в своей основе имеет, по меньшей мере, диеновый эластомер, армирующий наполнитель, сшивающую систему и специфическую пластифицирующую систему.

Выражение резиновая композиция «в своей основе имеет» необходимо понимать как обозначение резиновой композиции, содержащей смесь и/или продукт реакции различных используемых ингредиентов, при этом некоторые из данных ингредиентов основы способны вступать или предназначены для вступления в реакцию друг с другом, по меньшей мере, частично, во время проведения различных фаз изготовления резиновой композиции, в частности во время ее сшивания или вулканизации.

В настоящем описании, если только однозначно не будет указано другого, все указанные процентные величины (%) являются массовыми процентными величинами.

20 II-1. Диеновый эластомер

«Диеновый» эластомер или каучук необходимо воспринимать известным образом в качестве обозначения определенного (как понимается, одного или нескольких) эластомера, получающегося в результате, по меньшей мере, отчасти (то есть гомополимера или сополимера), из диеновых мономеров (мономеров, имеющих две двойные связи углерод-углерод вне зависимости от того, сопряженные они или нет).

Данные диеновые эластомеры можно сгруппировать, разнеся по двум категориям: «по существу ненасыщенные» или «по существу насыщенные». В общем случае «по существу ненасыщенные» понимаются в качестве обозначения диенового эластомера, получающегося в результате, по меньшей мере, отчасти, из сопряженных диеновых мономеров, характеризующегося уровнем содержания элементов или звеньев диенового происхождения (из сопряженных диенов), который превышает 15% (мольных процентов); таким образом, диеновые эластомеры, такие как бутилкаучуки или сополимеры диенов и альфа-олефинов, относящиеся к типу EPDM (тройного этилен-пропилен-диенового каучука), не попадают в рамки предшествующего определения, и они, в частности, могут быть описаны в качестве «по существу насыщенных» диеновых эластомеров (низкий или очень низкий уровень содержания звеньев диенового происхождения, который всегда составляет величину, меньшую 15%). В рамках категории «по существу ненасыщенных» диеновых эластомеров «высоконенасыщенный» диеновый эластомер понимается в качестве обозначения, в частности, диенового эластомера, характеризующегося уровнем содержания звеньев диенового происхождения (из сопряженных диенов), который превышает 50%.

С учетом введения данных определений нижеследующее воспринимается более конкретно в качестве обозначения диенового эластомера, способного использоваться в резиновых композициях, соответствующих изобретению:

(а) - любой гомополимер, полученный в результате проведения полимеризации сопряженного диенового мономера, содержащего от 4 до 12 атомов углерода;

(b) - любой сополимер, полученный в результате проведения сополимеризации одного или нескольких сопряженных диенов друг с другом или с одним или несколькими винил-ароматическими соединениями, содержащими от 8 до 20 атомов

углерода;

(с) - тройной сополимер, полученный в результате проведения сополимеризации этилена, альфа-олефина, содержащего от 3 до 6 атомов углерода, с несопряженным диеновым мономером, содержащим от 6 до 12 атомов углерода, такой как, например, эластомеры, полученные из этилена, из 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 соответствующей области будет понимать, что оно предпочтительно используется в отношении по существу ненасыщенных диеновых эластомеров, в частности, тех, которые относятся к вышеупомянутым типам (а) 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, метоксистиरोлы, хлорстиролы, винилмезитилен, дивинилбензол и винилнафталин.

Сополимеры могут содержать от 99% до 20% (масс.) диеновых звеньев и от 1% до 80% (масс.) 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 количеств использованных модификатора и/или рандомизатора. Эластомеры, например, могут являться блочными, статистическими эластомерами, эластомерами, содержащими 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.

Подходящими являются полибутадиены и, в частности, те, которые характеризуются уровнем содержания 1,2-звеньев в диапазоне от 4% до 80%, или те, которые характеризуются уровнем содержания цис-1,4-звеньев, превышающим 80%, полиизопрены, бутадиен/стирольные сополимеры и, в частности, те, которые характеризуются уровнем содержания стирола в диапазоне от 5% до 50% (масс.) и, говоря более конкретно, от 20% до 40%, уровнем содержания 1,2-связей в бутадиеновой фракции в диапазоне от 4% до 65%, уровнем содержания транс-1,4-связей в диапазоне от 20% до 80%, бутадиен/изопреновые сополимеры и, в частности, те, которые характеризуются уровнем содержания изопрена в диапазоне от 5% до 90% (масс.) и температурой стеклования (T_g, измеренной в соответствии с документом ASTM D3418) в диапазоне от -40°C до -80°C, изопрен/стирольные сополимеры и, в частности, те, которые характеризуются уровнем содержания стирола в диапазоне от 5% до 50% (масс.) и значением T_g в диапазоне от -25°C до -50°C. В случае бутадиен/стирол/изопреновых сополимеров подходящими являются те из них,

которые, в частности, характеризуются уровнем содержания стирола в диапазоне от 5% до 50% (масс.), а говоря более конкретно, в диапазоне от 10% до 40%, уровнем содержания изопрена в диапазоне от 15% до 60% (масс.), а говоря более конкретно, от 20% до 50%, уровнем содержания бутадиена в диапазоне от 5% до 50% (масс.), а
 5 говоря более конкретно, от 20% до 40%, уровнем содержания 1,2-звеньев в бутадиеновой фракции в диапазоне от 4% до 85%, уровнем содержания транс-1,4-звеньев в бутадиеновой фракции в диапазоне от 6% до 80%, уровнем содержания 1,2- плюс 3,4-звеньев в изопреновой фракции в диапазоне от 5% до 70% и
 10 уровнем содержания транс-1,4-звеньев в изопреновой фракции в диапазоне от 10% до 50%, и в более общем случае любой бутадиен/стирол/изопреновый сополимер, характеризующийся значением Tg в диапазоне от -20°C до -70°C.

В качестве обобщения можно сказать, что диеновый эластомер резиновой композиции, соответствующей изобретению, предпочтительно выбирают из группы
 15 высоконасыщенных диеновых эластомеров, которая состоит из полибутадиенов (сокращенно обозначаемых как «BR» (бутадиеновый каучук)), полиизопренов (IR (изопреновый каучук)), натурального каучука (NR), бутадиеновых сополимеров, изопреновых сополимеров и смесей данных эластомеров. Такие сополимеры более
 20 предпочтительно выбирают из числа представителей, входящих в группу, состоящую 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
 25 каучук)).

В соответствии с одним конкретным вариантом реализации диеновый эластомер главным образом (то есть, скажем, более чем на 50 phr) представляет собой SBR вне зависимости от того, будет ли это SBR, полученный в эмульсии («E-SBR»), или SBR,
 30 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, в частности, используют SBR, характеризующийся уровнем содержания стирола в диапазоне от 20% до 30% (масс.), уровнем содержания винильных связей в бутадиеновой фракции в диапазоне от 15% до 65%, уровнем
 35 содержания транс-1,4-связей в диапазоне от 15% до 75% и значением Tg в диапазоне от -20°C до -55°C; такой SBR в выгодном случае можно использовать в смеси с BR, предпочтительно содержащим более 90% цис-1,4-связей.

В соответствии с еще одним конкретным вариантом реализации диеновый
 40 эластомер главным образом (более чем на 50 phr) представляет собой изопреновый эластомер. Это имеет место, в частности, тогда, когда резиновые композиции изобретения предполагаются для включения в шины, резиновые матрицы определенных протекторов (например, для транспортных средств промышленного назначения), армирующих слоев для короны (например, рабочих слоев,
 45 предохранительных слоев или слоев оболочки), армирующих слоев для каркаса, боковин, бортов, поверхностей качения, подслоев, резиновых накладок и других внутренних резиновых элементов, обеспечивающих наличие поверхности контакта между вышеупомянутыми зонами шин.

«Изопреновый эластомер» известным образом понимается в качестве обозначения изопреновых гомополимера или сополимера, другими словами, диенового эластомера, выбираемого из числа представителей, входящих в группу, состоящую из
 50 натурального каучука (NR), синтетических полиизопренов (IR), различных

изопреновых сополимеров и смесей данных эластомеров. В числе изопреновых сополимеров упомянуты будут, в частности, изобутен/изопреновые сополимеры (бутилкаучук - IIR (изопренизобутиновый каучук)), изопрен/стирольные сополимеры (SIR), изопрен/бутадиеновые сополимеры (BIR) или
 5 изопрен/бутадиен/стирольные сополимеры (SBIR). Данным изопреновым эластомером предпочтительно является натуральный каучук или синтетический цис-1,4-полиизопрен; в числе данных синтетических полиизопренов предпочтительно используются полиизопрены, характеризующиеся уровнем содержания (% (моль))
 10 цис-1,4-связей, превышающим 90%, более предпочтительно превышающим даже 98%.

В соответствии с еще одним конкретным вариантом реализации если полимер, в частности, предназначается для изготовления боковины шины или воздухо непроницаемого внутреннего резинового элемента в бескамерной шине (или
 15 другого элемента, непроницаемого для воздуха), то тогда резиновая композиция, соответствующая 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 использоваться индивидуально
 20 или в смеси с высоконенасыщенными диеновыми эластомерами, такими как упомянутые ранее, в частности NR или IR, BR или SBR.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом реализации изобретения резиновая композиция содержит смесь определенного (одного или нескольких) диенового эластомера, называемого «характеризующийся высоким значением Tg»,
 25 характеризующегося значением Tg в диапазоне от -65°C до -10°C, и определенного (одного или нескольких) диенового эластомера, называемого «характеризующийся низким значением Tg» в диапазоне от -110°C до -80°C, более предпочтительно от -105°C до -90°C. Эластомер, «характеризующийся высоким значением Tg»,
 30 предпочтительно выбирают из числа представителей, входящих в группу, состоящую из S-SBR, E-SBR, натурального каучука, синтетических полиизопренов (характеризующихся уровнем содержания цис-1,4-связей, предпочтительно превышающим 95%), BIR, SIR, SBIR и смесей данных эластомеров. Эластомер, «характеризующийся низким значением Tg», предпочтительно содержит бутадиеновые
 35 звенья в количестве, по меньшей мере, равном 70%; предпочтительно он состоит из полибутадиена (BR), характеризующегося уровнем содержания цис-1,4-связей, превышающим 90%.

В соответствии со специфическим вариантом реализации изобретения резиновая композиция содержит, например, от 40 до 100 phr, в частности, от 50 до 100 phr,
 40 эластомера, характеризующегося высоким значением Tg, в смеси при уровне содержания эластомера, характеризующегося низким значением Tg, в диапазоне от 0 до 60 phr, в частности, от 0 до 50 phr; в соответствии с еще одним вариантом реализации она содержит, например, 100 phr одного или нескольких сополимеров
 45 стирола и бутадиена, полученных в растворе.

В соответствии с еще одним специфическим вариантом реализации резиновая композиция в качестве эластомера, характеризующегося высоким значением Tg, содержит, по меньшей мере, S-SBR, характеризующийся значением Tg в диапазоне
 50 от -50°C до -15°C, или, по меньшей мере, E-SBR, характеризующийся значением Tg в диапазоне от -65°C до -30°C.

В соответствии с еще одним специфическим вариантом реализации изобретения диеновый эластомер резиновой композиции, соответствующей изобретению, содержит

смесь BR (в качестве эластомера, характеризующегося низким значением Tg), характеризующегося уровнем содержания цис-1,4-связей, превышающим 90%, и S-SBR или E-SBR (в качестве эластомера, характеризующегося высоким значением Tg).

Резиновые композиции изобретения могут содержать один диеновый эластомер или смесь нескольких диеновых эластомеров, при этом для диеновых эластомеров (эластомера) возможно использование в сочетании с любым типом синтетического эластомера, отличного от диенового эластомера, или даже с полимерами, отличными от эластомеров, например с термопластичными полимерами.

II-2. Армирующий наполнитель

Возможно использование любого типа армирующего наполнителя, известного своей способностью армировать резиновую композицию, подходящую для использования при изготовлении шин, например, органического наполнителя, такого как технический углерод, или в альтернативном варианте армирующего неорганического наполнителя, такого как диоксид кремния, с которым ассоциируется связующее вещество.

Подходящими марками технического углерода являются все марки технического углерода, в особенности, сажи, относящиеся к типу HAF, ISAF и SAF, обычно используемые в шинах (которые называют сажами шинных марок). Говоря более конкретно, в том, что касается последних, ссылка будет сделана на марки армирующего технического углерода, относящиеся к сериям 100, 200 или 300 (марки ASTM), такие как, например, сажи N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, или в альтернативном варианте, в зависимости от предполагаемых сфер применения, сажи более высоких серий (например, N660, N683, N772).

«Армирующий неорганический наполнитель» в данном случае необходимо понимать известным образом в качестве обозначения любого неорганического или минерального наполнителя вне зависимости от его окраски и его происхождения (природного или синтетического), также называемого «светлым» наполнителем, «бесцветным» наполнителем или в альтернативном варианте «бессажевым» наполнителем в противоположность техническому углероду, который сам по себе, без использования любых других средств, отличных от промежуточного связующего вещества, способен обеспечить армирование резиновой смеси, предназначенной для изготовления шин, другими словами, который способен замещать обычно используемый технический углерод шинной марки в его функции армирования; такой наполнитель в общем случае известным образом характеризуется наличием на своей поверхности гидроксильных групп (-ОН).

Физическое состояние, в котором находится армирующий неорганический наполнитель, существенного значения не имеет, он может иметься в форме порошка, микрогранул, гранул, шариков или любой другой подходящей уплотненной форме. Само собой разумеется, что «армирующий неорганический наполнитель» также понимается в качестве обозначения смесей различных армирующих неорганических наполнителей, в частности, высокодиспергируемых кремний- и/или алюминийсодержащих наполнителей, таких как описанные в настоящем документе далее.

Подходящими армирующими неорганическими наполнителями являются, в частности, минеральные наполнители, относящиеся к кремнийсодержащему типу, в частности, диоксид кремния (SiO_2), или к алюминийсодержащему типу, в частности, оксид алюминия (Al_2O_3). Используемым диоксидом кремния может быть любой армирующий диоксид кремния, известный специалисту в соответствующей области, в

частности, любой осажденный или коллоидальный диоксид кремния, характеризующийся площадью удельной поверхности, определенной по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера), и площадью удельной поверхности, определенной с использованием СТАВ (бромацетилтриметиламмония), из которых обе составляют

5 величину, меньшую $450 \text{ м}^2/\text{г}$, предпочтительно находятся в диапазоне от 30 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$. В качестве марок высокодиспергируемого осажденного диоксида кремния (обозначаемых как “HD” (высокая диспергируемость)) будут упомянуты, например, марки диоксида кремния Ultrasil 7000 и Ultrasil 7005 от компании Degussa, марки

10 диоксида кремния Zeosil 1165MP, 1135MP и 1115 MP от компании Rhodia, марка диоксида кремния Hi-Sil EZ150G от компании PPG, марки диоксида кремния Zeopol 8715, 8745 и 8755 от компании Huber, марки диоксида кремния, такие как описанные в заявке WO 03/016387. Примерами марок армирующего оксида алюминия являются

15 марки оксида алюминия “Baikalox” “A125” или “CR125” от компании Bankowski, “APA-100RDX” от компании Condea, “Aluminoxid C” от компании Degussa или “AKP-G015” от компании Sumitomo Chemicals.

В качестве других примеров неорганического наполнителя, способного использоваться в резиновых композициях изобретения, также можно упомянуть

20 (оксид-)гидроксиды алюминия, алюмосиликаты, марки диоксида титана, марки карбида или нитрида кремния, из которых все относятся к армирующему типу, такие как описанные в заявках WO 99/28376, WO 00/73372, WO 02/053634, WO 2004/003067 и WO 2004/056915.

Специалист в соответствующей области будет понимать, что в качестве

25 наполнителя, эквивалентного вышеупомянутому армирующему неорганическому наполнителю, может быть использован и армирующий наполнитель другой природы, в частности органический, если данный армирующий наполнитель будет иметь покрытие в виде неорганического слоя, такого как из диоксида кремния, или в

30 альтернативном варианте будет иметь на своей поверхности функциональные центры, в частности, гидроксильные центры, что сделает необходимым использование связующего вещества для формирования сцепления между наполнителем и эластомером.

Если резиновые композиции изобретения будут предназначены для изготовления протекторов шин, характеризующихся низким сопротивлением качению, то тогда

35 используемый армирующий неорганический наполнитель, в частности, если им является диоксид кремния, предпочтительно будет характеризоваться площадью удельной поверхности, определенной по методу БЭТ, в диапазоне от 60 до $250 \text{ м}^2/\text{г}$,

40 например от 80 до $230 \text{ м}^2/\text{г}$.

Предпочтительно количество совокупного армирующего наполнителя (технического углерода и/или армирующего неорганического наполнителя) находится в диапазоне от 20 до 200 phr, более предпочтительно от 30 до 150 phr (массовых частей

45 на сто частей эластомера), при этом оптимум известным образом будет различаться в соответствии с предполагаемыми конкретными сферами применения: уровень армирования, предполагаемый для велосипедной шины, например, само собой разумеется, будет ниже в сопоставлении с тем, что потребуется для шины, способной

50 двигаться при установившейся высокой скорости, например мотоциклетной шины, шины пассажирского транспортного средства или шины транспортного средства общего назначения, такого как тяжелое транспортное средство.

Для связывания армирующего неорганического наполнителя с диеновым эластомером используют связующее вещество, которое является, по меньшей мере,

бифункциональным и которое предназначается для получения достаточного химического и/или физического соединения между неорганическим наполнителем (поверхностью его частиц) и диеновым эластомером, в частности, бифункциональные органосиланы или полиорганосилоксаны.

В частности используют полисульфурованные силаны, которые называются «симметричными» или «асимметричными» в зависимости от их специфической структуры, такие как описанные, например, в заявках WO 03/002648 и WO 03/002649.

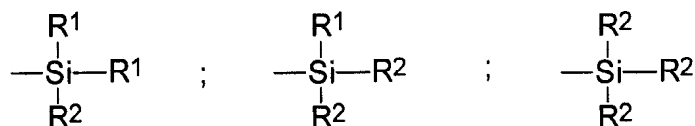
Не считая приведенное далее определяющим, можно сказать, что в особенности подходящими являются те из них, которые называются «симметричными» полисульфурованными силанами, которые описываются нижеследующей общей формулой (I):

(I) $Z-A-S_n-A-Z$, в которой:

- n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 8 (предпочтительно от 2 до 5);

- A представляет собой двухвалентный углеводородный радикал (предпочтительно C_1-C_{18} алкиленовые группы или C_6-C_{12} ариленовые группы, говоря более конкретно, C_1-C_{10} алкилены, а именно C_1-C_4 алкилены, в частности пропилен);

- Z описывается одной из приведенных далее формул:



в которых:

- радикалы R^1 , которые могут являться, а могут и не являться замещенными и могут быть идентичными или различными, представляют собой C_1-C_{18} алкильную группу, C_5-C_{18} циклоалкильную группу или C_6-C_{18} арильную группу (предпочтительно C_1-C_6 алкильные группы, циклогексил или фенил, в частности C_1-C_4 алкильные группы, говоря более конкретно, метил и/или этил),

- радикалы R^2 , которые могут являться, а могут и не являться замещенными и могут быть идентичными или различными, представляют собой гидроксильную группу, C_1-C_{18} алкоксильную группу или C_5-C_{18} циклоалкоксильную группу (предпочтительно группу, выбираемую из числа гидроксильных, C_1-C_6 алкоксильных и C_5-C_8 циклоалкоксильных, более предпочтительно еще группу, выбираемую из числа гидроксильных и C_1-C_4 алкоксильных, говоря более конкретно, гидроксил, метоксил и этоксил).

В случае смеси полисульфурованных алкоксисиланов, описываемых приведенной выше формулой (I), существуют, в частности, обычно используемые коммерчески доступные смеси, у которых среднее значение " n " является дробным числом, предпочтительно находящимся в диапазоне от 2 до 5, более предпочтительно близким к 4. Однако изобретение также можно с выгодой реализовать, например, и при использовании дисульфурованных алкоксисиланов ($n=2$).

Говоря более конкретно, в качестве примеров полисульфурованных силанов будут упомянуты полисульфиды (в частности, дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис((C_1-C_4)алкоксил(C_1-C_4)алкилсил(C_1-C_4)алкила), такие как, например, бис(3-метоксисилилпропил)- или

бис(3-триэтоксисилилпропил)полисульфиды. В числе данных соединений, в частности, используют бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, сокращенно обозначаемый как TESPT, описываемый формулой $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$, или

бис(триэтоксисилилпропил)дисульфид, сокращенно обозначаемый как TESPД, описываемый формулой $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. В качестве предпочтительных примеров также будут упомянуты полисульфиды (в частности, дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис(моно(C_1 - C_4)алкоксилди(C_1 - C_4)алкилсилилпропила), говоря более конкретно, бисмоноэтоксидиметилсилилпропилтетрасульфид или -дисульфид, описанные в патентной заявке WO 02/083782.

В качестве связующих веществ, отличных от полисульфурированного алкоксисилана, будут упомянуты, в частности, бифункциональные ПОС (полиорганосилоксаны) или в альтернативном варианте

гидроксисиланполисульфиды ($R^2=OH$ в приведенной выше формуле I), такие как описанные в патентных заявках WO 02/30939 и WO 02/31041.

В резиновых композициях, соответствующих изобретению, уровень содержания связующего вещества предпочтительно находится в диапазоне от 2 до 15 phr, более предпочтительно от 4 до 12 phr (например, от 3 до 8 phr). Однако в общем случае желательно им пользоваться по возможности в меньшей степени. При расчете на массу армирующего неорганического наполнителя количество связующего вещества обычно представляет собой величину в диапазоне от 0,5 до 15% (масс.) от количества армирующего неорганического наполнителя. В случае, например, протекторов шин для пассажирских транспортных средств связующее вещество используют в предпочтительном количестве, меньшем 12% или даже меньшем 10% (масс.) при расчете на данное количество армирующего неорганического наполнителя.

Связующее вещество можно прививать к диеновому эластомеру или на армирующий неорганический наполнитель предварительно. Однако, в частности, по причинам, обусловленным лучшей переработкой резиновых композиций в вулканизованном состоянии, предпочтается использовать связующее вещество либо привитым на армирующий неорганический наполнитель, либо в свободном (то есть, непривитом) состоянии.

II-3. Пластифицирующая система

Резиновые композиции изобретения характеризуются существенным признаком, заключающимся в использовании пластифицирующей системы, содержащей, по меньшей мере:

- от 5 до 35 phr масла MES или TDAE;
- от 5 до 35 phr полилимоненовой смолы.

Масла MES и TDAE хорошо известны специалисту в соответствующей области: ссылка будет сделана, например, на недавнюю публикацию KGK (Kautschuk Gummi Kunststoffe) 52. Jahrgang, Nr. 12/99, pp. 799-805, озаглавленную «Safe Process Oils for Tires with Low Environmental Impact». Патентными заявками, описывающими использование таких масел в качестве заместителей обычно используемых ароматических масел, являются, например, EP-A-1179560 (или US2002/0045697) или EP-A-1270657.

Полилимонен по определению представляет собой гомополимер лимонена или 4-изопропенил-1-метилциклогексена. Он известным образом существует в виде трех возможных изомеров: L-лимонен (левовращающий энантиомер), D-лимонен (правовращающий энантиомер) или в альтернативном варианте дипентен - рацемат

правовращающего и левовращающего энантиомеров.

Полилимоненовые смолы (следует напомнить, что по определению обозначение «смола» относится к твердому соединению) по существу известны в связи с их использованием в качестве клеев в промышленности по переработке продуктов

питания. Количество полилимоненовой смолы должно [находиться] в диапазоне от 5 до 35 phr. Ниже указанного минимума желательный технический эффект окажется неудовлетворительным, в то время как за пределами 35 phr адгезионная прочность резиновых композиций в невулканизованном состоянии на смесительных приспособлениях становится критической с промышленной точки зрения. По этой причине количество полилимоненовой смолы предпочтительно находится в диапазоне от 5 до 25 phr, более предпочтительно от 5 до 20 phr.

Количество масла MES или TDAE предпочтительно находится в диапазоне от 10 до 30 phr, более предпочтительно от 10 до 25 phr, в то время как количество совокупной пластифицирующей системы изобретения, содержащей масло MES и/или TDAE и полилимоненовую смолу, в соответствии с предпочтительным вариантом реализации находится в диапазоне от 15 до 45 phr, более предпочтительно от 20 до 40 phr.

Используемая полилимоненовая смола обнаруживает наличие, по меньшей мере, одной (более предпочтительно всех) из нижеследующих предпочтительных характеристик:

- значение T_g , большее 40°C (говоря более конкретно, большее 50°C);
- среднечисленная молекулярная масса (M_n) в диапазоне от 400 до 2000 г/моль;
- показатель полидисперсности (I_p), меньший 2 (в порядке напоминания: $I_p = M_w/M_n$, где M_w = среднемассовая молекулярная масса).

Еще более предпочтительно полилимоненовая смола обнаруживает наличие, по меньшей мере, одной (более предпочтительно всех) из нижеследующих предпочтительных характеристик:

- значение T_g в диапазоне от 50°C до 120°C (говоря более конкретно, от 60°C до 100°C);
- молекулярная масса M_n в диапазоне от 500 до 1000 г/моль;
- показатель полидисперсности, меньший 1,8.

Температуру стеклования T_g измеряют известным образом по методу ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) в соответствии с документом Standard ASTM D3418 (1999). Макроструктуру (M_w и M_n) полилимонена определяют по методу пространственно-эксклюзионной хроматографии при температуре 35°C (растворитель тетрагидрофуран при скорости течения 1 мл/мин; концентрация 1 г/л; калибровка по массе полистирола; детектор, состоящий из дифференциального рефрактометра).

Полилимоненовые смолы являются коммерчески доступными, например, продаваемыми:

- компанией DRT под наименованием “Dercolyte L120” ($M_n=625$ г/моль; $M_w=1010$ г/моль; $I_p=1,6$; $T_g=72^\circ\text{C}$);
- компанией ARIZONA под наименованием “Sylvagum TR7125C” ($M_n=630$ г/моль; $M_w=950$ г/моль; $I_p=1,5$; $T_g=70^\circ\text{C}$).

Их также можно получать при использовании известных способов, например, нижеследующих:

0,42 г AlCl_3 , которые помещали в колбу “Steinie” в атмосфере азота, отвешивали в

перчаточном боксе в инертной атмосфере. После этого в данную колбу вводили 50 мл безводного толуола, а затем 50 мл чистого D-лимонена (правовращающего энантиомера), после чего содержимое колбы в течение 4 часов перемешивали на бане, термостатируемой при 25°C. Реакцию прекращали, используя 3 мл ацетилацетона, а смолу извлекали в результате коагуляции в метаноле после добавления 0,4 phr фенольного антиоксиданта ("Etyl702"). После высушивания в сушильном шкафу получали желтую светлую полупрозрачную смолу (средний выход 67%), состоящую исключительно из лимоненовых звеньев ($M_n=585$ г/моль; $M_w=866$ г/моль; $I_p=1,5$; $T_g=68^\circ\text{C}$).

В соответствии с предпочтительным вариантом реализации изобретения, в частности, если резиновая композиция изобретения будет предназначена для изготовления протектора шины, то тогда пластифицирующая система изобретения дополнительно будет содержать от 5 до 35 phr (более предпочтительно от 10 до 30 phr) сложного триэфира, полученного из ненасыщенной (C_{12} - C_{22}) жирной кислоты и глицерина, в частности, глицеринтриолеата (полученного из олеиновой кислоты и глицерина), существующего, например, в виде растительных подсолнечного масла или рапсового масла. Такой сложный триэфир делает возможным сведение к минимуму в упомянутом протекторе, с одной стороны, выпотевания во время движения при поездке в результате выдавливания совокупной пластифицирующей системы и, с другой стороны, миграции упомянутого пластификатора в направлении смесей, расположенных по соседству с протектором. Это в результате приводит к уплотнению и затвердеванию, которые также сводятся к минимуму для протектора, и, следовательно, к сохранению характеристик сцепления в течение времени. В таком случае жирная кислота (или все жирные кислоты, если их присутствует несколько) предпочтительно включает олеиновую кислоту с массовой долей, по меньшей мере, равной 60%.

Кроме того, было отмечено, что использование упомянутого сложного триэфира, полученного из ненасыщенной (C_{12} - C_{22}) жирной кислоты и глицерина, говоря очень конкретно, в предпочтительном количестве в диапазоне от 10 до 20 phr делает возможными не только улучшение сцепления для протектора, но, что неожиданно, также еще и дополнительное увеличение его стойкости к выкрашиванию. В порядке примера можно сказать, что данный предпочтительный вариант реализации является в особенности подходящим для изготовления протекторов шин для пассажирских транспортных средств или сельскохозяйственных транспортных средств, в частности, шин для пассажирских транспортных средств «зимнего» типа, предназначенных для дорог, покрытых снегом или льдом.

Если пластифицирующая система изобретения будет содержать такой сложный триэфир, полученный из глицерина и жирной кислоты, в дополнение к маслу MES или TDAE и полилимоненовой смоле, то тогда общее количество пластифицирующей системы в резиновой смеси изобретения предпочтительно будет находиться в диапазоне от 20 до 70 phr, более предпочтительно от 30 до 60 phr.

II-4. Различные добавки

Резиновые композиции, соответствующие изобретению, также содержат все или некоторые типичные добавки, обычно используемые в эластомерных резиновых композициях, предназначенных для изготовления шин, в частности протекторов, такие как, например, пигменты, стабилизаторы, такие как противоозоновые воска, химические противоозонотарители, антиоксиданты, вещества, повышающие динамическую прочность, армирующие смолы, метиленовые акцепторы (например,

новолачная фенольная смола) или доноры (например, НМТ (гексаметилентетраамин) или НЗМ (гекса(метоксиметил)меламин)), такие как описанные, например, в заявке WO 02/10269, сшивающая система на основе либо серы, либо серы и/или пероксида и/или бисмалеимидных доноров, ускорители вулканизации и активаторы вулканизации.

Данные резиновые композиции в дополнение к связующим веществам также могут содержать активаторы связывания, добавки для формирования покрытий на неорганических наполнителях или в более общем случае технологические добавки, способные благодаря улучшению диспергирования наполнителя в резиновой матрице и уменьшению вязкости резиновых смесей известным образом обеспечить улучшение их способности к переработке в неотвержденном состоянии, при этом данные добавки представляют собой, например, гидролизуемые силаны, такие как алкилалкоксисиланы, полиолы, простые полиэфиры, первичные, вторичные или третичные амины или гидроксильированные или гидролизуемые полиорганосилоксаны.

II-5. Получение резиновых композиций

Резиновые композиции получают в подходящих смесителях при использовании двух последовательных фаз получения, хорошо известных специалистам в соответствующей области: первая фаза термомеханической переработки или пластицирование (называемая «непроизводительной» фазой) при высокой температуре, доходящей вплоть до максимальной температуры в диапазоне от 110°C до 190°C, предпочтительно от 130°C до 180°C, с последующей второй фазой механической переработки (называемой «производительной» фазой) при пониженной температуре, обычно меньшей 110°C, например, находящейся в диапазоне от 40°C до 100°C, где во время данной заключительной фазы производят введение сшивающей системы.

Соответствующий изобретению способ получения резиновой композиции, обладающей улучшенной стойкостью к истиранию и к порезам, включает нижеследующие стадии:

- включение в диеновый эластомер во время первой стадии (называемой «непроизводительной»), по меньшей мере, одного армирующего наполнителя и пластифицирующей системы в результате термомеханического пластицирования всей смеси в один или несколько этапов до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура в диапазоне от 110°C до 190°C;
- охлаждение всей смеси до температуры, меньшей 100°C;
- после этого включение во время второй стадии (называемой «производительной») сшивающей системы;
- замешивание всей смеси до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура, меньшая 110°C, и характеризуется тем, что упомянутая пластифицирующая система содержит:
 - от 5 до 35 phr масла MES или TDAE;
 - от 5 до 35 phr полилимоненовой смолы.

В порядке примера можно сказать, что непроизводительную фазу реализуют в одну термомеханическую стадию, во время которой в подходящий смеситель, такой как обычно используемый закрытый резиносмеситель, вводят на первой фазе все необходимые ингредиенты основы (диеновый эластомер, армирующий наполнитель и связующее вещество в случае необходимости, пластифицирующую систему), а после этого на второй фазе, например, по истечении от одной до двух минут замешивания, другие добавки, любые дополнительные добавки для формирования покрытий или технологические добавки, за исключением сшивающей системы. Совокупная

продолжительность пластицирования на данной непроизводительной фазе предпочтительно находится в диапазоне от 1 до 15 минут.

После охлаждения таким образом полученной смеси затем в открытом смесителе, таком как открытые вальцы, выдерживаемые при низкой температуре (например, в диапазоне от 40°C до 100°C), производят введение сшивающей системы. Всю смесь после этого перемешивают (производительная фаза) в течение нескольких минут, например, от 2 до 15 мин.

Сшивающей системой предпочтительно является вулканизирующая система на основе серы и ускорителя. Возможно использование любого соединения, способного выступать в роли ускорителя вулканизации для диеновых эластомеров в присутствии серы, в частности, тех, которые выбирают из числа представителей, входящих в группу, состоящую из 2-меркаптобензотиазилдисульфида (сокращенно обозначаемого как "MBTS"), N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамида (сокращенно обозначаемого как "CBS"), N,N-дициклогексил-2-бензотиазилсульфенамида (сокращенно обозначаемого как "DCBS"), N-трет-бутил-2-бензотиазилсульфенамида (сокращенно обозначаемого как "TBBS"), N-трет-бутил-2-бензотиазилсульфенимида (сокращенно обозначаемого как "TBSI") и смесей данных соединений. Предпочтительно использование первичного ускорителя сульфенамидного типа.

В данную вулканизирующую систему можно вводить, включать во время первой непроизводительной фазы и/или во время производительной фазы различные известные вторичные ускорители или активаторы вулканизации, такие как оксид цинка, стеариновая кислота, производные гуанидина (в частности, дифенилгуанидин) и тому подобное. В случае резиновой композиции изобретения, используемой в протекторе шины, количество серы находится, например, в диапазоне от 0,5 до 3,0 phr, а количество первичного ускорителя - в диапазоне от 0,5 до 5,0 phr.

Таким образом полученную конечную резиновую композицию после этого можно каландровать, например, в форме пленки или листа или в альтернативном варианте экструдировать, например, для того, чтобы получить резиновый профилированный элемент, используемый при изготовлении полуфабриката для шин, такого как протекторы, слои или другие ленты, подслои, различные резиновые накладки, либо армированные, либо неармированные текстильными или металлическими армирующими нитями, предназначенного для формирования части структуры шины.

После этого известным образом можно провести вулканизацию при температуре в общем случае в диапазоне от 130°C до 200°C, предпочтительно под давлением, в течение достаточного времени, которое может варьироваться, например, в диапазоне от 5 до 90 мин в соответствии, в частности, с температурой отверждения, используемой вулканизационной системой и кинетикой вулканизации для рассматриваемой резиновой композиции.

Изобретение относится к описанным выше резиновым смесям, находящимся как в «невулканизованном» состоянии (то есть до вулканизации), так и в «вулканизованном» состоянии (то есть после вулканизации).

III. ПРИМЕРЫ ВАРИАНТА РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

III-1. Получение резиновых композиций

При проведении нижеследующих испытаний методика представляла собой следующее: диеновый эластомер (или смесь диеновых эластомеров там, где это будет уместно), пластифицирующую систему (или ее остаток, если часть ее уже была введена в диеновый эластомер в качестве масла для наполнения), армирующий наполнитель (плюс связующее вещество или даже добавка для формирования покрытий в случае

армирующего неорганического наполнителя, такого как диоксид кремния), после этого, по истечении от одной до двух минут замешивания, различные другие ингредиенты за исключением вулканизационной системы вводили в обычно используемый закрытый лопастной резиносмеситель, относящийся к типу "Banbury", при заполнении до 70% и начальной температуре емкости, которая приблизительно была равна 60°C.

После этого в одну стадию проводили термомеханическую переработку (непроизводительная фаза) (совокупная продолжительность пластицирования равна приблизительно 5 минутам) до тех пор, пока не достигали максимальной температуры «каплепадения», равной приблизительно 160°C. Таким образом полученную смесь извлекали, охлаждали, а после этого на открытом смесителе (гомогенизирующем финишере) при 40°C добавляли вулканизирующую систему, проводя перемешивание всей смеси (производительная фаза) в течение от 3 до 4 минут на данных открытых вальцах.

Таким образом полученные резиновые композиции после этого каландровали в форме листов (с толщиной в диапазоне от 2 до 3 мм) или тонких пленок резины для того, чтобы измерить их свойства, или экструдировали с получением профилированных элементов, которые после резки и/или сборки до получения желательных размеров можно было использовать непосредственно в качестве протекторов шин.

III-2. Испытания для получения характеристик - результаты

Испытание 1

Целью данного испытания является демонстрация улучшенной стойкости к выкрашиванию для соответствующей изобретению резиновой композиции, образующей протектор шины для пассажирского транспортного средства.

Данную резиновую композицию, соответствующую изобретению, (C-3) сопоставляли с двумя другими контрольными резиновыми композициями (C-1 и C-2), при этом три подвергнутые испытанию резиновые композиции являлись идентичными, за исключением наличия следующих далее различий:

- C-1: контрольный образец, соответствующий предшествующему уровню техники, содержащий ароматическое масло (в качестве реперной точки);
- C-2: контрольный образец, содержащий только масло MES;
- C-3: резиновая композиция, содержащая пластифицирующую систему, соответствующую изобретению (комбинацию масла MES и полилимоненовой смолы).

Таблицы 1 и 2 демонстрируют состав для различных резиновых композиций (таблица 1 - количества различных продуктов, выраженные в phr) и их обычные свойства до и после отверждения.

Резиновые композиции C-1 и C-2 составляли при использовании равного объема пластифицирующего масла, что объясняет несколько меньшее количество масла MES (меньшая плотность) для резиновой композиции C-2. В сопоставлении с резиновой композицией C-2 в резиновой композиции C-3, соответствующей изобретению, приблизительно 2/3 масла MES заменили полилимоненовой смолой (20 phr).

Использованная полилимоненовая смола отличалась наличием всех нижеследующих предпочтительных характеристик:

- Tg в диапазоне от 60°C до 100°C;
- молекулярная масса Mw в диапазоне от 500 до 1000 г/моль;
- показатель полидисперсности, меньший 1,8.

После ознакомления с таблицей 2 следует обратить внимание на то, что обычные свойства резиновых композиций до и после вулканизации являются по существу

идентичными: равные значения пластичности по Муни, времени подвулканизации и твердости по Шору.

Однако именно в испытании на выкрашивание продемонстрировали полное преимущество резиновой композиции, соответствующей изобретению, в сопоставлении с контрольными резиновыми композициями.

Резиновые композиции С-1, С-2 и С-3 использовали в качестве протекторов шин с радиальным каркасом для пассажирских транспортных средств с размером 195/65 R15 (индекс скорости Н), изготавливаемых обычным способом и идентичных по всем позициям за исключением резиновой композиции, образующей протектор. Данные шины обозначали, соответственно, как Р-1, Р-2 и Р-3 и их устанавливали на пассажирском транспортном средстве для того, чтобы подвергнуть испытанию на долговечность, описанному в приведенном выше разделе I-4. Конкретные условия в испытании представляли собой нижеследующее: транспортное средство: Citroën "C5" (давление в передней и задней шине: 2,2 бар); подвергаемые испытанию шины устанавливали на транспортном средстве в качестве передних шин; температура окружающей среды 25°C.

Результаты испытания на стойкость к выкрашиванию приведены в таблице 3 в относительных единицах, при этом базовое значение 100 использовали для контрольной шины Р1, протектор которой содержал обычно используемое ароматическое масло.

Прежде всего, необходимо отметить то, что замещение ароматического масла на масло MES (шины Р-2 в сопоставлении с шинами Р-1) в результате приводит к значительному, кроме того, и неожиданному уменьшению стойкости к выкрашиванию на 15%, что абсолютно однозначно заслуживает упоминания и может рассматриваться в качестве критического момента для определенных сфер применения шин.

С другой стороны, замещение части масла MES на полилимоненовую смолу в результате приводит, как это ни удивительно, к очевидному улучшению эксплуатационных характеристик (+ 40% для шин Р-3 в сопоставлении с шинами Р-2), при этом стойкость, наблюдаемая для шин Р-3 изобретения, еще на 15% превышает стойкость для шин Р-1, составляющих исходную реперную точку.

Испытание 2

Описанное выше испытание 1 воспроизвели при замещении диоксида кремния HD в качестве армирующего наполнителя техническим углеродом.

Соответствующие резиновые композиции, обозначаемые как С-4, С-5 и С-6, использовали в качестве протекторов шин (Р-4, Р-5 и Р-6, соответственно), идентичные предыдущим, и подвергали тем же самым ходовым испытаниям.

В таблицах 4 и 5 продемонстрированы состав различных резиновых композиций (таблица 5 - количества различных продуктов, выраженные в phr) и их свойства до и после отверждения. В единственной резиновой композиции С-6, соответствующей изобретению, приблизительно 1/3 масла MES замещали полилимоненовой смолой (8 phr) в сопоставлении с резиновой композицией С-5.

Результаты испытания на стойкость к выкрашиванию приведены в таблице 6 в относительных единицах, при этом базовое значение 100 использовали для шин Р4, протектор которых содержал обычно используемое ароматическое масло.

Данные результаты ясно подтверждают результаты приведенного выше испытания 1 (таблица 3), а именно то, что получения наилучшей стойкости добивались тогда, когда часть смолы MES замещали полилимоненовой смолой (шины Р-6), даже

если величина эффекта, по-видимому, была и несколько менее выражена в сопоставлении с предыдущими резиновыми смесями, армированными неорганическим наполнителем.

5

Таблица 1			
№ резиновой композиции	C-1	C-2	C-3
S-SBR (1)	70	70	70
BR (2)	30	30	30
Диоксид кремния (3)	81	81	81
Связующее вещество (4)	6,5	6,5	6,5
Технический углерод (5)	10	10	10
Ароматическое масло (6)	37	-	-
Масло MES (7)	-	31,5	11,5
Полиимоненовая смола (8)	-	-	20
ZnO (9)	1,5	1,5	1,5
Стеариновая кислота (10)	2	2	2
Антиоксидант (11)	1,9	1,9	1,9
DPG (12)	1,5	1,5	1,5
Сера	1	1	1
Ускоритель (13)	2	2	2

20

(1) растворный SBR, наполненный маслом (количество, выраженное при расчете на количество сухого SBR); 25% стирольных, 58% 1,2-полибутадиеновых звеньев и 23% транс-1,4-полибутадиеновых звеньев ($T_g = -24^\circ\text{C}$);

25

(2) BR при содержании 4,3% 1-2; 2,7% транс; 93% цис-1,4 ($T_g = -106^\circ\text{C}$);

(3) диоксид кремния “Zeosil 1165MP” от компании Rhodia, тип “HD” (БЭТ и СТАВ: приблизительно $160 \text{ м}^2/\text{г}$);

(4) связующее вещество TESPT (“Si69” от компании Degussa);

(5) технический углерод N234 (марка ASTM);

30

(6) совокупное ароматическое масло (в том числе масло для наполнения для SBR);

(7) совокупное масло MES (в том числе масло для наполнения для SBR);

(8) смола “Dercolyte L120” от компании DRT;

(9) оксид цинка (техническая марка - от компании Umicore);

35

(10) стеарин (“Pristerene 4931” - от компании Uniquema);

(11) N-1,3-диметилбутил-N-фенилпарафенилендиамин (Santoflex 6-PPD от компании Flexsys);

(12) дифенилгуанидин (Perkacit DPG от компании Flexsys);

(13) N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид (Santocure CBS - от

40

компании Flexsys).

Таблица 2			
№ резиновой композиции	C-1	C-2	C-3
Свойства до вулканизации:			
Пластичность по Муни (MU)	57	56	58
T5 (мин)	12	12	12
Свойства после вулканизации:			
Твердость по Шору	67	68	67

50

Таблица 3			
№ шины	P-1	P-2	P-3
Стойкость к выкрашиванию	100	85	115
(Обратите внимание: значение, превышающее 100, свидетельствует о наличии эксплуатационных характеристик, которые являются улучшенными в сопоставлении с базовым значением 100 для контрольного образца).			

Таблица 4			
№ резиновой композиции	C-4	C-5	C-6
Е-SBR (1)	80	80	80
BR (2)	20	20	20
Технический углерод (3)	66	66	66
Ароматическое масло (4)	29	-	-
Масло MES (5)	-	25	17
Полиимоненовая смола (6)	-	-	8
ZnO (7)	1,5	1,5	1,5
Стеариновая кислота (8)	2	2	2
Антиоксидант (9)	1,9	1,9	1,9
Сера	1	1	1
Ускоритель (10)	2	2	2

(1) эмульсионный SBR, наполненный маслом (с выражением при расчете на количество сухого SBR); 24% стирольных, 15% 1,2-полибутадиеновых звеньев и 78% транс-1,4-полибутадиеновых звеньев ($T_g = -48^\circ\text{C}$);

(2) BR при содержании 4,3% 1-2; 2,7% транс; 93% цис-1,4 ($T_g = -106^\circ\text{C}$);

(3) технический углерод N234 (марка ASTM);

(4) совокупное ароматическое масло (в том числе масло для наполнения для SBR);

(5) совокупное масло MES (в том числе масло для наполнения для SBR);

(6) смола "Dercolyte L120" от компании DRT;

(7) оксид цинка (техническая марка - от компании Umicore);

(8) стеарин ("Pristerene 4931" - от компании Uniquema);

(9) N-1,3-диметилбутил-N-фенилпарафенилендиамин (Santoflex 6-PPD от компании Flexsys);

(10) N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид (Santocure CBS от компании Flexsys).

Таблица 5			
№ резиновой композиции	C-4	C-5	C-6
Свойства до вулканизации:			
Пластичность по Муни (MU)	87	86	90
T5 (мин)	24	20	23
Свойства после вулканизации:			
Твердость по Шору	66	67	67

Таблица 6			
№ шины:	P-4	P-5	P-6
Стойкость к выкрашиванию	100	90	110
(Обратите внимание: значение, превышающее 100, свидетельствует о наличии эксплуатационных характеристик, которые являются улучшенными в сопоставлении с базовым значением 100 для контрольного образца).			

Формула изобретения

1. Резиновая композиция на основе, по меньшей мере, диенового эластомера, армирующего наполнителя, пластифицирующей системы и сшивающей системы, отличающаяся тем, что упомянутая пластифицирующая система содержит, phr (массовые части на сто частей эластомера):

от 5 до 35 phr масла MES (средних экстрагированных сольватов) или TDAE (модифицированных дистиллированных ароматических экстрактов);

от 5 до 35 phr полиимоненовой смолы.

2. Резиновая композиция по п.1, где количество полилимоненовой смолы находится в диапазоне от 5 до 25 phr.

3. Резиновая композиция по п.2, где количество полилимоненовой смолы находится в диапазоне от 5 до 20 phr.

4. Резиновая композиция по п.1, где температура стеклования (T_g) полилимоненовой смолы превышает 40°C .

5. Резиновая композиция по п.4, где T_g превышает 50°C .

6. Резиновая композиция по п.1, где среднечисленная молекулярная масса (M_n) полилимоненовой смолы находится в диапазоне от 400 до 2000 г/моль.

7. Резиновая композиция по п.6, где M_n находится в диапазоне от 500 до 1000 г/моль.

8. Резиновая композиция по п.1, где количество масла MES или TDAE находится в диапазоне от 10 до 30 phr.

9. Резиновая композиция по п.8, где количество масла MES или TDAE находится в диапазоне от 10 до 25 phr.

10. Резиновая композиция по п.1, где количество совокупной пластифицирующей системы находится в диапазоне от 15 до 45 phr.

11. Резиновая композиция по п.10, где количество совокупной пластифицирующей системы находится в диапазоне от 20 до 40 phr.

12. Резиновая композиция по п.1, где пластифицирующая система дополнительно содержит сложный триэфир, полученный из ненасыщенной (C_{12} - C_{22}) жирной кислоты и глицерина.

13. Резиновая композиция по п.12, где сложным триэфиром является глицеринтриолеат.

14. Резиновая композиция по п.13, где глицеринтриолеат присутствует в виде растительных подсолнечного масла или рапсового масла.

15. Резиновая композиция по п.12, где количество сложного триэфира находится в диапазоне от 5 до 35 phr.

16. Резиновая композиция по п.12, где количество совокупной пластифицирующей системы находится в диапазоне от 20 до 70 phr.

17. Резиновая композиция по п.16, где количество совокупной пластифицирующей системы находится в диапазоне от 30 до 60 phr.

18. Резиновая композиция по п.1, где диеновый эластомер выбирают из числа представителей, входящих в группу, состоящую из полибутадиенов, натурального каучука, синтетических полиизопренов, бутадиеновых сополимеров, изопреновых сополимеров и смесей данных эластомеров.

19. Резиновая композиция по п.1, где количество армирующего наполнителя находится в диапазоне от 20 до 200 phr.

20. Резиновая композиция по п.19, где количество армирующего наполнителя находится в диапазоне от 30 до 150 phr.

21. Резиновая композиция по п.19 или 20, где армирующий наполнитель главным образом включает неорганический наполнитель.

22. Резиновая композиция по п.21, где неорганическим армирующим наполнителем является диоксид кремния.

23. Резиновая композиция по п.19 или 20, где армирующий наполнитель главным образом включает органический наполнитель.

24. Резиновая композиция по п.23, где армирующим органическим наполнителем является технический углерод.

25. Способ получения резиновой композиции, обладающей улучшенной стойкостью

к истиранию и к порезам, где данная резиновая композиция имеет в своей основе диеновый эластомер, армирующий наполнитель, пластифицирующую систему и сшивающую систему, включающий нижеследующие стадии:

- 5 введение в диеновый эластомер во время первой стадии, называемой «непроизводительной», по меньшей мере, армирующего наполнителя и пластифицирующей системы в результате термомеханического пластицирования всей смеси в один или несколько этапов до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура в диапазоне от 110 до 190°C;
- 10 охлаждение всей смеси до температуры, меньшей 100°C;
- после этого включение во время второй стадии, называемой «производительной», сшивающей системы;
- пластицирования всей композиции до тех пор, пока не будет достигнута максимальная температура, меньшая 110°C,
- 15 и отличающийся тем, что упомянутая пластифицирующая система содержит:
 - от 5 до 35 phr масла MES или TDAE;
 - от 5 до 35 phr полилимоненовой смолы.
26. Способ по п.25, где количество полилимоненовой смолы находится в диапазоне
- 20 от 5 до 25 phr.
27. Способ по п.26, где количество полилимоненовой смолы находится в диапазоне от 5 до 20 phr.
28. Способ по п.25, где температура стеклования (T_g) полилимоненовой смолы превышает 40°C.
- 25 29. Способ по п.25, где среднечисленная молекулярная масса (M_n) полилимоненовой смолы находится в диапазоне от 400 до 2000 г/моль.
30. Способ по п.25, где количество масла MES или TDAE находится в диапазоне от 10 до 30 phr.
- 30 31. Способ по п.25, где количество совокупной пластифицирующей системы находится в диапазоне от 15 до 45 phr.
32. Способ по п.25, где пластифицирующая система дополнительно содержит сложный триэфир, полученный из ненасыщенной (C₁₂-C₂₂) жирной кислоты и глицерина.
- 35 33. Способ по п.32, где сложным триэфиром является глицеринтриолеат.
34. Способ по п.33, где глицеринтриолеат присутствует в виде растительных подсолнечного масла или рапсового масла.
35. Способ по п.32, где количество сложного триэфира находится в диапазоне от 5
- 40 до 35 phr.
36. Способ по п.32, где количество совокупной пластифицирующей системы находится в диапазоне от 20 до 70 phr.
37. Способ по п.25, где диеновый эластомер выбирают из числа представителей, входящих в группу, состоящую из полибутадиенов, натурального каучука,
- 45 синтетических полиизопренов, бутадиеновых сополимеров, изопреновых сополимеров и смесей данных эластомеров.
38. Способ по п.25, где количество армирующего наполнителя находится в диапазоне от 20 до 200 phr.
- 50 39. Протектор зимней шины, содержащий резиновую композицию по п.12.
40. Пластифицирующая система, подходящая для использования при пластицировании диеновой резиновой композиции, отличающаяся тем, что она содержит масло MES или TDAE и полилимоненовую смолу.

41. Пластифицирующая система по п.40, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит сложный триэфир, полученный из ненасыщенной (C_{12} - C_{22}) жирной кислоты и глицерина.

5 42. Пластифицирующая система по п.41, где сложным триэфиром является глицеринтриолеат.

43. Пластифицирующая система по п.42, где глицеринтриолеат присутствует в виде растительных подсолнечного масла или рапсового масла.

10 44. Применение пластифицирующей системы по п.40 для пластицирования диеновой резиновой композиции.

15

20

25

30

35

40

45

50