



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C08L 21/00 (2006.01)*C08L* 9/00 (2006.01)*C08K* 3/06 (2006.01)*C08K* 3/34 (2006.01)*C08K* 5/548 (2006.01)*B60C* 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011130528/05, 18.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.12.2008 FR 0858928

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2013 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 20.02.2015 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2002/0115767 A1, 22.08.2002. WO 2008/153876 A1, 18.12.2008. US 2007/142552 A1, 21.06.2007. US 2006/161015 A1, 20.07.2006. US 20060183866 A1, 17.08.2006. EP 958298 B1, 07.05.2003. RU 2323230 C2, 27.04.2008. RU 2267493 C2, 10.01.2006. US 20080161475 A1, 03.07.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 22.07.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2009/067550 (18.12.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/072682 (01.07.2010)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

БЕЛЭН Лор (FR),
ЛОНГШАМБОН Карин (FR),
АРАУХО ДА СИЛЬВА Хосе Карлос (FR)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) КАУЧУКОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ, СОДЕРЖАЩАЯ БЛОКИРОВАННЫЙ МЕРКАПТОСИЛАН В КАЧЕСТВЕ СВЯЗЫВАЮЩЕГО АГЕНТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к каучуковой композиции из диеновых каучуков, не содержащей цинк или содержащей меньше 0,5 мас.% цинка в расчете на эластомер и приемлемой для изготовления пневматических шин и протекторов шин. Каучуковая композиция содержит диеновый эластомер, сшивающую систему на основе серы, неорганического наполнителя в качестве активного наполнителя, блокированного

меркаптосилана общей формулы (I): $(R^3O)R^2R^1-Si-Z-S-C(=O)-A$, где R^1 и R^2 , являющиеся одинаковыми или различающимися, представляют собой одновалентные углеводородные группы, выбранные из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих 1-18 атомов углерода; R^3 представляет собой одновалентную

углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, содержащих 1-4 атомов углерода; А представляет собой водород или одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих 1-18 атомов углерода; и Z представляет собой

двухвалентную связывающую группу, содержащую 1-18 атомов углерода. Изобретение позволяет снизить токсичность каучуковых композиций и шин из них при сохранении стойкости каучуковых композиций к подвулканизации. 4 н. и 16 з.п. ф-лы, 2 табл., 3 пр.

R U 2 5 4 2 2 2 8 C 2

R U 2 5 4 2 2 2 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 21/00 (2006.01)*C08L* 9/00 (2006.01)*C08K* 3/06 (2006.01)*C08K* 3/34 (2006.01)*C08K* 5/548 (2006.01)*B60C* 1/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011130528/05, 18.12.2009

(24) Effective date for property rights:
18.12.2009

Priority:

(30) Convention priority:
22.12.2008 FR 0858928

(43) Application published: 27.01.2013 Bull. № 3

(45) Date of publication: 20.02.2015 Bull. № 5

(85) Commencement of national phase: 22.07.2011

(86) PCT application:
EP 2009/067550 (18.12.2009)(87) PCT publication:
WO 2010/072682 (01.07.2010)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

BELEhN Lor (FR),
LONGShAMBON Karin (FR),
ARAUKhO DA SIL'VA Khose Karlos (FR)

(73) Proprietor(s):

KOMPANI ZhENERAL' DEZ
EhTABLISSMAN MISHLEN (FR),
MISHLEN REShERSh Eh TEKNIK S.A. (CH)(54) **CAOUTCHOUC COMPOSITION, CONTAINING BLOCKED MERCAPTOSILANE AS BINDING AGENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a caoutchouc composition from diene caoutcoucs, which does not contain zinc or contains less than 0.5 wt.p. of zinc, counted per an elastomer, and suitable for manufacturing pneumatic tyres and tyre treads. The caoutchouc composition contains a diene elastomer, a cross-linking sulphur-based system, one inorganic filling agent as an active filling agent, a blocked mercaptosilane of the general formula (I): $(R^3O)R^2R^1-Si-Z-S-C(=O)-A$, where R^1 and R^2 , being similar or different, represent monovalent hydrocarbon groups, selected from linear or branched alkyls,

cycloalkyls or aryls, containing 1-18 carbon atoms; R^3 represents a monovalent hydrocarbon group, selected from linear or branched alkyls, containing 1-4 carbon atoms; A represents hydrogen or a monovalent hydrocarbon group, selected from linear or branched alkyls, cycloalkyls or aryls, containing 1-18 carbon atoms; and Z represents a bivalent binding group, containing 1-18 carbon atoms.

EFFECT: invention makes it possible to reduce the toxicity of caoutchouc compositions and tyres made from them with the preservation of the caoutchouc compositions resistance to subvulcanisation.

20 cl, 2 tbl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к композициям из диеновых каучуков, упрочненным неорганическим наполнителем, таким как диоксид кремния, и приемлемым, в частности, для изготовления пневматических шин или полуфабрикатов для пневматических шин, таких как протекторы шин.

5 Вулканизацию диеновых эластомеров серой широко используют в резинотехнической промышленности, в частности, в производстве пневматических шин. Для вулканизации диеновых эластомеров используют относительно сложную вулканизирующую систему, содержащую кроме серы различные ускорители вулканизации, а также один или несколько активаторов вулканизации, наиболее предпочтительно производные цинка, 10 такие как оксид цинка (ZnO), цинковые соли жирных кислот, такие как стеарат цинка.

Среднесрочная цель производителей пневматических шин состоит в устранении цинка или его производных из рецептур резинотехнических изделий по причине относительно токсичного характера таких соединений, в частности, в отношении воды и водных организмов (класс R50 согласно европейской директиве 67/548/СЕ от 9 15 декабря 1996 года).

Тем не менее оказывается, что устранение оксида цинка, особенно из каучуковых композиций, упрочняемых неорганическим наполнителем, таким как диоксид кремния, очень сильно ухудшает технологические характеристики ("перерабатываемость") каучуковых композиций в сыром состоянии с уменьшением времени подвулканизации, 20 что является неустраняемым недостатком в производственном отношении. Следует напомнить, что феномен, называемый "подвулканизация", в ходе приготовления каучуковых композиций в смесителе закрытого типа быстро приводит к преждевременной вулканизации ("скорчинг"), к очень высокой вязкости в сыром состоянии и, в конечном счете, к каучуковым композициям, почти неприемлемым для 25 обработки и использования промышленным образом.

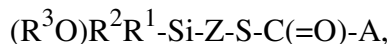
В качестве ответа на проблему устранения цинка было предложено заменять оксид цинка другим оксидом металла, например MgO, или также солью или оксидом переходного металла, принадлежащего к группам IIА, IVА, VА, VIА, VIIА или VIIIА периодической системы элементов, в частности кобальта или никеля (см. US 6506827 30 и WO 2003/054081).

Такие решения, помимо того что они не удовлетворяют требованиям в отношении каучуковых композиций, упрочняемых неорганическим наполнителем, по меньшей мере в отношении некоторых из них, не являются действительно приемлемыми в долгосрочном плане в отношении "долгосрочного внедрения" и защиты окружающей 35 среды в той мере, что в них предлагается заменять один металл другим, который также со временем будет рассеян в природе с продуктами износа пневматических шин, в частности протекторов шин, неизбежно образующимися при истирании, обусловленном в основном усилиями при торможении, ускорении и поворотах.

Среди многочисленных существующих связывающих агентов для осуществления 40 связывания между активным неорганическим наполнителем и диеновым эластомером заявителями неожиданным образом найдено, что некоторые специфические связывающие агенты позволяют в очень значительной степени уменьшить содержание цинка в рецептурах резинотехнических изделий, упрочняемых неорганическим наполнителем, таким как диоксид кремния, и даже полностью устранить цинк без замены его другим 45 металлом, при этом предохраняя каучуковые композиции от проблемы преждевременной подвулканизации при их промышленном использовании.

Таким образом, первым объектом настоящего изобретения является каучуковая композиция, используемая для изготовления пневматических шин, причем данная

композиция отличается тем, что она не содержит или почти не содержит цинк (то есть содержит меньше 0,5 масс.% цинка в расчете на эластомер) и представляет собой композицию на основе по меньшей мере одного диенового эластомера, активного наполнителя, состоящего преобладающим образом из неорганического наполнителя, сшивающей системы на основе серы и связывающего агента, представляющего собой блокированный меркаптосилан приведенной далее общей формулы I:



где

- R^1 и R^2 , являющиеся одинаковыми или различающимися, представляют собой одновалентные углеводородные группы, выбранные из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^3 представляет собой одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода;

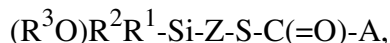
- A представляет собой водород или одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную связывающую группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода.

Диеновый эластомер предпочтительно выбирают из группы, в которую входят полибутадиены, синтетические полиизопрены, натуральный каучук, бутадиеновые сополимеры, изопреновые сополимеры и смеси данных эластомеров.

Активный неорганический наполнитель предпочтительно представляет собой преобладающий активный наполнитель и более предпочтительно представляет собой силикатный или глиноземистый наполнитель.

Изобретение относится также к способу получения композиции, не содержащей цинк или содержащей меньше 0,5 масс.% цинка в расчете на эластомер, отличающемуся тем, что по меньшей мере перемешиванием вводят по меньшей мере (i) диеновый эластомер, (ii) неорганический наполнитель в качестве активного наполнителя, (iii) блокированный меркаптосилан приведенной далее общей формулы I:



где

- R^1 и R^2 , являющиеся одинаковыми или различающимися, представляют собой одновалентные углеводородные группы, выбранные из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^3 представляет собой одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода;

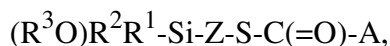
- A представляет собой водород или одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

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

и (iv) вулканизующую систему на основе серы.

Настоящее изобретение относится также к пневматической шине или полуфабрикату, в частности к протектору шины, содержащему каучуковую композицию, отличающуюся тем, что она не содержит или почти не содержит цинк и представляет собой композицию на основе по меньшей мере одного диенового эластомера, активного наполнителя,

состоящего преобладающим образом из неорганического наполнителя, сшивающей системы на основе серы и связывающего агента, представляющего собой блокированный меркаптосилан приведенной далее общей формулы I:



где

- R^1 и R^2 , являющиеся одинаковыми или различающимися, представляют собой одновалентные углеводородные группы, выбранные из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^3 представляет собой одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода;

- A представляет собой водород или одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную связывающую группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода.

I. ОСУЩЕСТВЛЯЕМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ И ИСПЫТАНИЯ

Для каучуковых композиций до и после вулканизации определяют характеристики соответственно приведенному далее.

I-1. Вязкость по Муни

Используют осциллирующий консистометр, аналогичный консистометру, описанному во французском стандарте NF T 43-005 (1991). Измерение вязкости по Муни осуществляют следующим образом: композицию в сыром состоянии (т.е. до вулканизации) формуют в цилиндрической камере, нагретой до 100°C. После предварительного нагревания в течение минуты ротор вращают в массе образца со скоростью 2 об/мин и измеряют крутящий момент, необходимый для поддержания такого движения через 4 минуты вращения. Вязкость по Муни (ML 1+4) выражают в "единицах Муни" (UM, где 1 UM=0,83 Н·м).

I-2. Время подвулканизации

Измерения осуществляют при 130°C соответственно французскому стандарту NF T 43-005. Изменение индекса консистенции в зависимости от времени позволяет определить время подвулканизации каучуковых композиций, оцениваемое соответственно упомянутому стандарту по параметру T5 (в случае большого ротора) в пересчете на минуты и определяемое как время, необходимое для достижения увеличения индекса консистенции (выраженного в UM) на 5 единиц больше минимального значения, измеренного для данного индекса.

I-3. Испытания на растяжение

Данные испытания на растяжение позволяют определить напряжения эластичности и характеристики на разрыв. Если не указано иное, испытания осуществляют соответственно французскому стандарту NF T 46-002 от сентября 1988 года. При этом при удлинении измеряют номинальные модули по сечению (или кажущиеся напряжения в МПа) при 10%-ном удлинении (обозначено как M10), 100%-ном удлинении (обозначено как M100) и 300%-ном удлинении (обозначено как M300). Также измеряют напряжения при разрыве (в МПа) и удлинения при разрыве (в %).

I-4. Динамические характеристики

Динамические характеристики ΔG^* и $\tan(\delta)_{\max}$ определяют вискозиметром-анализатором (MetraVib VA4000) по стандарту ASTM D 5992-96. Записывают ответ образца вулканизированной композиции (цилиндрического образца толщиной 4 мм и

сечением 400 мм²), подвергнутого воздействию синусоидального знакопеременного простого касательного напряжения с частотой 10 Гц в нормальных условиях по температуре (при 23°C) по стандарту ASTM D 1349-99. Осуществляют запись с амплитудой деформации от 0,1 до 50% (прямой цикл) и затем от 50 до 0,1% (обратный цикл). Полученные результаты представляют собой динамический модуль сдвига (G^*) и фактор потери ($\tan \delta$). Для обратного цикла указывают максимальное значение наблюдаемого $\tan \delta$ ($\tan(\delta)_{\max}$), а также разность между значениями динамического модуля (ΔG^*) при деформации 0,1 и 50% (эффект Пейна).

II. ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Таким образом, композиции по настоящему изобретению представляют собой композиции на основе по меньшей мере: (i) (по меньшей мере одного) диенового эластомера, (ii) (по меньшей мере одного) неорганического наполнителя в качестве активного наполнителя, (iii) (по меньшей мере одного) блокированного меркаптосилана, определяемого общей формулой (I), в качестве связывающего агента смеси "неорганический наполнитель/диеновый эластомер" (масс.% в расчете на эластомер = число частей на сто частей эластомера по массе).

Под выражением "композиция на основе" в настоящей заявке следует понимать композицию, содержащую смесь и/или продукт реакции различных используемых компонентов, причем некоторые такие компоненты основы (например, связывающий агент) способны или предназначены взаимодействовать между собой, по меньшей мере частично, во время различных стадий получения композиции, в частности, в ходе ее вулканизации (варки).

В настоящем описании, если в явном виде не указано иное, все значения, приведенные в процентах (%), означают значения в масс.%.

II-1. Диеновый эластомер

Под "диеновым" эластомером или каучуком в общем случае понимают эластомер, получаемый по меньшей мере частично (т.е. гомополимер или сополимер) из диеновых мономеров (мономеров, имеющих две двойные связи "углерод-углерод", которые обязательно являются сопряженными).

Диеновые эластомеры известным образом могут быть разделены на две категории: "по существу ненасыщенные" эластомеры и "по существу насыщенные" эластомеры. Под "по существу ненасыщенным" диеновым эластомером понимают диеновый эластомер, получаемый по меньшей мере частично из сопряженных диеновых мономеров и содержащий звенья или мотивы диеновой природы (сопряженные диены) в количестве, превышающем 15% (мол.%). При этом, например, диеновые эластомеры, такие как бутилкаучуки или сополимеры диенов и альфа-олефинов типа EPDM, не подпадают под данное определение и могут быть квалифицированы как отличающиеся от "по существу насыщенных" диеновых эластомеров (содержание звеньев диеновой природы низкое или очень низкое и во всех случаях меньше 15%). В категории "по существу ненасыщенных" диеновых эластомеров под "сильноненасыщенным" диеновым эластомером понимают, в частности, диеновый эластомер, содержащий звенья диеновой природы (сопряженные диены) в количестве, превышающем 50%.

С учетом приведенных определений под диеновым эластомером, приемлемым для использования в композициях по настоящему изобретению, более предпочтительно понимают:

- (a) - любой гомополимер, полученный полимеризацией сопряженного диенового мономера, содержащего от 4 до 12 атомов углерода;
- (b) - любой сополимер, полученный сополимеризацией одного или нескольких

сопряженных диенов между собой или с одним или несколькими винилароматическими соединениями, содержащими от 8 до 20 атомов углерода;

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

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

Хотя настоящее изобретение относится к диеновому эластомеру любого типа, специалистам в области пневматических шин понятно, что настоящее изобретение предпочтительно осуществляют с по существу ненасыщенными диеновыми эластомерами предпочтительно упомянутых ранее типов (a) или (b).

В качестве сопряженных диенов приемлемыми являются, в частности, бутадиен-1,3, 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, 2,4-гексадиен. В качестве винилароматических соединений приемлемыми являются, например, стирол, орто-, мета-, пара-метилстирол, товарная "винилтолуольная" смесь, пара-трет-бутилстирол, метоксистиролы, хлорстиролы, винилмезитилен, дивинилбензол, винилнафталин.

Сополимеры могут содержать от 99 до 20 масс.% диеновых звеньев и от 1 до 80 масс.% винилароматических звеньев. Эластомеры могут иметь любую микроструктуру, зависящую от принятых условий полимеризации, в частности, от присутствия или отсутствия модифицирующего и/или рандомизирующего агента и используемого количества модифицирующего и/или рандомизирующего агента. Эластомеры могут представлять собой, например, блочные эластомеры, статистические эластомеры, эластомеры, содержащие последовательности и микропоследовательности, и могут быть получены в виде дисперсии или в растворе; они могут быть связаны и/или перекрестно сшиты или также функционализированы агентом связывания и/или перекрестного сшивания или функционализации. В случае связывания с сажей можно упомянуть, например, функциональные группы, содержащие связь C-Sn, или аминогруппы, такие как, например, бензофенон; в случае связывания с неорганическим активным наполнителем, таким как диоксид кремния можно упомянуть, например, силанольные или полисилоксановые группы, содержащие на одном из концов силанольные группы (такие как описанные, например, в FR 2740778 или US 6013718), алкоксисилановые группы (такие как описанные, например, в FR 2765882 или US 5977238), карбоксигруппы (такие как описанные, например, в WO 01/92402 или US 6815473, WO 2004/096865 или US 2006/0089445) или также группы простых полиэфиров (такие как описанные, например, в EP 1127909 или US 6503973). В качестве других примеров функционализированных эластомеров можно упомянуть также эластомеры типа эпоксидов (такие как эластомеры SBR, BR, NR или IR).

Приемлемыми являются полибутадиены и предпочтительно полибутадиены, в которых содержание (в мол.%) 1,2-звеньев находится в интервале от 4 до 80%, или полибутадиены, в которых содержание (в мол.%) цис-1,4-звеньев больше 80%, полиизопрены, бутадиен-стирольные сополимеры и предпочтительно сополимеры, которые имеют T_g (температуру стеклования T_g, измеренную по ASTM D3418) в интервале от 0 до -70°C и более предпочтительно в интервале от -10 до -60°C и в которых

содержание стирола находится в интервале от 5 до 60 масс.% и более предпочтительно в интервале от 20 до 50%, содержание (в мол.%) 1,2-связей в бутадиеновой части находится в интервале от 4 до 75%, содержание (в мол.%) транс-1,4-связей находится в интервале от 10 до 80%, изопрен-бутадиеновые сополимеры и предпочтительно сополимеры, в которых содержание изопрена находится в интервале от 5 до 90 масс.%, а Tg находится в интервале от -40 до -80°C, изопрен-стирольные сополимеры и предпочтительно сополимеры, в которых содержание стирола находится в интервале от 5 до 50 масс.%, а Tg находится в интервале от -25 до -50°C. В случае бутадиен-изопрен-стирольных сополимеров предпочтительно приемлемыми являются сополимеры, в которых содержание стирола находится в интервале от 5 до 50 масс.% и более предпочтительно в интервале от 10 до 40%, содержание изопрена находится в интервале от 15 до 60 масс.% и более предпочтительно в интервале от 20 до 50%, содержание бутадиена находится в интервале от 5 до 50 масс.% и более предпочтительно в интервале от 20 до 40%, содержание (в мол.%) 1,2-звеньев в бутадиеновой части находится в интервале от 4 до 85%, содержание (в мол.%) транс-1,4-звеньев в бутадиеновой части находится в интервале от 6 до 80%, суммарное содержание (в мол.%) 1,2- и 3,4-звеньев в изопреновой части находится в интервале от 5 до 70%, а содержание (в мол.%) транс-1,4-звеньев в изопреновой части находится в интервале от 10 до 50%, и в более общем случае любой бутадиен-изопрен-стирольный сополимер, имеющий Tg в интервале от -20 до -70°C.

В общем случае диеновый эластомер для композиции по настоящему изобретению наиболее предпочтительно выбирают из группы диеновых (сильноненасыщенных) эластомеров, в которую входят полибутадиены (BR), синтетические полиизопрены (IR), натуральный каучук (NR), бутадиеновые сополимеры, изопреновые сополимеры и смеси данных эластомеров. Такие сополимеры более предпочтительно выбирают из группы, в которую входят бутадиен-стирольные сополимеры (SBR), изопрен-бутадиеновые сополимеры (BIR), изопрен-стирольные сополимеры (SIR) и бутадиен-изопрен-стирольные сополимеры (SBIR) и смеси данных сополимеров.

В предпочтительном варианте осуществления диеновый эластомер представляет собой преобладающим образом (т.е. в количестве больше 50 масс.% в расчете на эластомер) эластомер SBR, при этом речь идет о эластомере SBR, получаемом в эмульсии ("ESBR"), или эластомере SBR, получаемом в растворе ("SSBR"), или о сочетании (смеси) эластомеров SBR/BR, SBR/NR (или SBR/IR), BR/NR (или BR/IR), или также SBR/BR/NR (или SBR/BR/IR). В случае эластомера SBR (ESBR или SSBR) используют предпочтительно эластомер SBR, который имеет среднее содержание стирола, например, в интервале от 20 до 35 масс.%, или высокое содержание стирола, например, от 35 до 45%, и в котором доля виниловых связей в бутадиеновой части находится в интервале от 15 до 70%, содержание (в мол.%) транс-1,4-связей находится в интервале от 15 до 75%, а Tg находится в интервале от -10 до -55°C; такой эластомер SBR может быть предпочтительно использован в смеси с эластомером BR, содержащим предпочтительно больше 90% (в мол.%) цис-1,4-связей.

В другом предпочтительном варианте осуществления диеновый эластомер представляет собой преобладающим образом (в количестве больше 50 масс.% в расчете на эластомер) изопреновый эластомер. Данный вариант предпочтителен в случае, когда композиции по настоящему изобретению предназначены для изготовления, в случае пневматических шин, каучуковых матриц некоторых протекторов шин (например, для промышленных транспортных средств), верхних армирующих слоев (например, рабочих, защитных или бандажных слоев), каркасных армирующих слоев, боковин покрышек,

валиков, протекторов, подстилающих слоев, каучуковых блоков и других внутренних резиновых элементов, обеспечивающих взаимосвязь между упомянутыми элементами пневматических шин.

Под "изопреновым эластомером" известным образом понимают изопреновый гомополимер или сополимер, иначе говоря, диеновый эластомер, выбранный из группы, в которую входят натуральный каучук (NR), синтетические полиизопрены (IR), различные изопреновые сополимеры и смеси данных эластомеров. Среди изопреновых сополимеров можно упомянуть, в частности, изобутен-изопреновые (бутилкаучук - IR), изопрен-стирольные (SIR), изопрен-бутадиеновые (BIR) или изопрен-бутадиен-стирольные (SBIR) сополимеры. Данный изопреновый эластомер предпочтительно представляет собой натуральный каучук или синтетический цис-1,4-полиизопрен; среди таких синтетических полиизопренов предпочтительно используют полиизопрены, содержащие (в мол.%) цис-1,4-связи в количестве больше 90% и более предпочтительно больше 98%.

В другом предпочтительном варианте осуществления, в частности, когда композиция предназначена для боковин покрышек пневматических шин, внутренних уплотняющих резиновых элементов безкамерных шин (или иных элементов, непроницаемых для воздуха), композиция по настоящему изобретению может содержать по меньшей мере один по существу насыщенный диеновый эластомер, предпочтительно по меньшей мере один сополимер EPDM или бутилкаучук (при необходимости хлорированный или бромированный), причем такие сополимеры используют индивидуально или в смеси с сильно ненасыщенными диеновыми эластомерами, такими как, в частности, упомянутые ранее эластомеры NR или IR, BR или SBR.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения каучуковая композиция содержит смесь одного или нескольких диеновых эластомеров, называемых эластомерами с "высокой Tg" и имеющих Tg в интервале от -70 до 0°C, и одного или нескольких диеновых эластомеров, называемых эластомерами с "низкой Tg" и имеющих Tg в интервале от -110 до -80°C и более предпочтительно в интервале от -105 до -90°C. Эластомер с высокой Tg выбирают предпочтительно из группы, в которую входят эластомеры S-SBR, E-SBR, натуральный каучук, синтетические полиизопрены (содержащие (в мол.%) цис-1,4-звенья в количестве предпочтительно больше 95%), эластомеры BIR, SIR, SBIR и смеси данных эластомеров. Эластомер с низкой Tg предпочтительно содержит бутадиеновые звенья в количестве (в мол.%), равном по меньшей мере 70%; предпочтительно он содержит полибутадиен (BR), содержащий (в мол.%) цис-1,4-звенья в количестве больше 90%.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения каучуковая композиция содержит, например, эластомер с высокой Tg в количестве от 30 до 100 масс.% и предпочтительно от 50 до 100 масс.% в расчете на эластомер в смеси с эластомером с низкой Tg в количестве от 0 до 70 масс.% и предпочтительно от 0 до 50 масс.% в расчете на эластомер; согласно другому примеру композиция содержит один или несколько эластомеров SBR, полученных в растворе, в количестве 100 масс.% в расчете на эластомер.

В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения диеновый эластомер в композиции по настоящему изобретению содержит смесь эластомера BR (в качестве эластомера с низкой Tg), содержащего (в мол.%) цис-1,4-звенья в количестве больше 90%, с одним или несколькими эластомерами S-SBR или E-SBR (в качестве эластомеров с высокой Tg).

Композиции по настоящему изобретению могут содержать один диеновый эластомер

или смесь нескольких диеновых эластомеров, причем один или несколько диеновых эластомеров могут быть использованы в сочетании с синтетическим эластомером любого типа, отличающегося от диенового, и даже с полимерами, отличающимися от эластомеров, например, с термопластичными полимерами.

II-2. Неорганический активный наполнитель

Под "неорганическим активным наполнителем" в настоящей заявке известным образом следует понимать любой неорганический или минеральный наполнитель независимо от его цвета и происхождения (природного или синтетического), называемый также "белый" наполнитель, "светлый" наполнитель и "бессажевый" наполнитель ("non-black filler") по противопоставлению с сажевым наполнителем, причем данный неорганический наполнитель способен армировать сам по себе, без привлечения другого средства, такого как промежуточный связующий агент, каучуковую композицию, предназначенную для изготовления протекторов пневматических шин, иначе говоря, способен заменять в отношении функции армирования традиционную сажу для пневматических шин, в частности для протекторов шин; такой наполнитель известным образом характеризуется в общем случае наличием гидроксильных групп (-ОН) на своей поверхности.

Неорганический активный наполнитель предпочтительно представляет собой наполнитель силикатного или глиноземистого типа или смесь наполнителей обоих типов.

Применяемый диоксид кремния (SiO_2) может представлять собой любой активный диоксид кремния, известный специалистам в данной области техники, и предпочтительно любой осажденный или пирогенный диоксид кремния, имеющий как поверхность БЭТ, так и удельную поверхность СТАВ меньше $450 \text{ м}^2/\text{г}$ и предпочтительно от 30 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Высокодисперсный осажденный диоксид кремния (называемый "HDS") является предпочтительным, в частности, в случае реализации настоящего изобретения для изготовления пневматических шин, обладающих низким сопротивлением качению; в качестве примеров таких видов диоксида кремния, можно упомянуть диоксид кремния Ultrasil 7000 компании Degussa, диоксид кремния Zeosil 1165 MP, 1135 MP и 1115 MP компании Rhodia, диоксид кремния Hi-Sil EZ150G компании PPG, диоксид кремния Zeopol 8715, 8745 или 8755 компании Huber.

Оксид алюминия (Al_2O_3), предпочтительно используемый для упрочнения, представляет собой высокодисперсный оксид алюминия, имеющий поверхность БЭТ в интервале от 30 до $400 \text{ м}^2/\text{г}$ и более предпочтительно в интервале от 60 до $250 \text{ м}^2/\text{г}$ и средний размер частиц не более 500 нм и более предпочтительно не более 200 нм. В качестве неограничительных примеров таких активных оксидов алюминия можно упомянуть, в частности, оксиды алюминия "Baikalox A125" или "CR125" (компания Baïkowski), "APA-100RDX" (Condéa), "Aluminoxid C" (Degussa) или "AKP-G015" (Sumitomo Chemicals).

В качестве других примеров неорганических наполнителей, приемлемых для использования в каучуковых композициях для протекторов шин по настоящему изобретению, могут быть упомянуты также (оксид-)гидроксиды алюминия, алюмосиликаты, оксиды титана, карбиды или нитриды кремния, соответствующие наполнителям, описанным, например, в WO 99/28376, WO 00/73372, WO 02/053634, WO 2004/003067 и WO 2004/056915.

В случае, когда протекторы шин по настоящему изобретению предназначены для пневматических шин с низким сопротивлением качению, используемый неорганический

активный наполнитель (предпочтительно речь идет о диоксиде кремния)

предпочтительно имеет поверхность БЭТ в интервале от 60 до 350 м²/г. В одном из предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения применяют неорганический активный наполнитель, предпочтительно диоксид кремния, имеющий

5 высокую удельную поверхность БЭТ в интервале от 130 до 300 м²/г, по причине высокой упрочняющей способности, известной для таких наполнителей. В другом предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения можно использовать неорганический активный наполнитель, предпочтительно диоксид кремния,

10 имеющий удельную поверхность БЭТ меньше 130 м²/г и, в данном случае, предпочтительно в интервале от 60 до 130 м²/г (см., например, WO 03/002648 и WO 03/002649).

Физическая форма, в которой находится неорганический активный наполнитель, является несущественной, так что он может быть в виде порошка, микрошариков,

15 гранул, шариков или в любой другой приемлемой форме твердого тела. Под неорганическим активным наполнителем понимают также смеси различных неорганических активных наполнителей, в частности силикатных и/или глиноземистых высокодисперсных наполнителей, описанных ранее.

Специалисты в данной области техники могут подбирать состав неорганического

20 активного наполнителя в зависимости от природы используемого неорганического наполнителя и типа соответствующих пневматических шин, например пневматических шин для мотоциклов, легковых автомобилей или грузовых транспортных средств, таких как грузовые автомобили малой грузоподъемности или большегрузные автомобили. Содержание неорганического активного наполнителя предпочтительно следует

25 выбирать в интервале от 20 до 200%, более предпочтительно в интервале от 30 до 150 масс.%, предпочтительно больше 50 масс.% и более предпочтительно в интервале от 60 до 140 масс.% в расчете на эластомер.

В настоящем описании удельная поверхность БЭТ определена известным образом по адсорбции газа согласно методике Брунауэра-Эмметта-Теллера, описанной в "The

30 Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938, и более конкретно согласно французскому стандарту NF ISO 9277 от декабря 1996 года (волюмометрический многоточечный способ (5 точек): газ - азот; дегазация: в течение 1 ч при 160°C; диапазон относительного давления р/ро: от 0,05 до 0,17). Удельная

35 поверхность СТАВ представляет собой внешнюю поверхность, определяемую по французскому стандарту NF T 45-007 от ноября 1987 года (способ В).

В конечном счете, специалистам в данной области техники понятно, что в качестве наполнителя, эквивалентного неорганическому активному наполнителю, описанному в данном разделе, может быть использован активный наполнитель другой природы, в

40 частности органической природы, если такой активный наполнитель будет покрыт неорганическим слоем, таким как слой диоксида кремния, или также будет содержать на своей поверхности функциональные сайты, в частности гидроксильные сайты, требующие использовать связывающий агент для образования связи между

45 наполнителем и эластомером. В качестве примеров таких органических наполнителей можно упомянуть функционализированные поливинилароматические органические наполнители, такие как наполнители, описанные в WO 2006/069792 и WO 2006/069793.

Неорганический активный наполнитель может быть использован также в сочетании с органическим активным наполнителем, в частности, с сажей, например с сажей типа HAF, ISAF, SAF, традиционно используемой в пневматических шинах и предпочтительно

в протекторах шин (например, сажа марок N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375 или также, в зависимости от предусматриваемого применения, сажа более качественных марок, например, N660, N683, N772). Такие сажи могут быть использованы в виде индивидуальных веществ, реализуемых в коммерческой сети, или в любой другой

5 форме, например в виде носителя некоторых добавок, используемых в резинотехнических изделиях. Сажи могут быть, например, уже введены в эластомер в виде маточной смеси (см., например, WO 97/36724 или WO 99/16600).

Количество сажи, содержащейся в общей массе активного наполнителя, может варьировать в широких пределах, однако неорганический активный наполнитель

10 предпочтительно представляет собой преобладающий активный наполнитель. Предпочтительно сажу используют в очень небольшом количестве с предпочтительным содержанием меньше 10 масс.% в расчете на эластомер. В указанных интервалах проявляется положительный эффект сажи от ее красящих свойств (как черного пигмента) и свойств по противодействию УФ-излучению при этом без ухудшения типичных

15 эксплуатационных характеристик, обеспечиваемых неорганическим активным наполнителем. Разумеется, в композиции по настоящему изобретению сажа может полностью отсутствовать.

II-3. Связывающий агент

Можно напомнить, что под "связывающим агентом", как известно, понимают агент,

20 способный образовывать достаточно прочную связь химической и/или физической природы между неорганическим наполнителем и диеновым эластомером; такой связывающий агент, являющийся по меньшей мере бифункциональным, соответствует, например, упрощенной общей формуле "Y-Z-X", в которой:

- Y означает группу (функциональную группу "Y"), способную связываться физически

25 и/или химически с неорганическим наполнителем, при этом такая связь может быть образована, например, между атомом кремния связывающего агента и гидроксильными группами (ОН) поверхности неорганического наполнителя (например, силанолами поверхности в случае, когда речь идет о диоксиде кремния);

- X означает группу (функциональную группу "X"), способную связываться физически

30 и/или химически с диеновым эластомером, например, посредством атома серы;

- Z означает двухвалентную группу, обеспечивающую связывание функциональных групп Y и X.

Связывающие агенты, в частности, для комбинации "диоксид кремния/диеновый эластомер" описаны во множестве документов, причем наиболее известны

35 бифункциональные органосиланы (согласно определению "алкоксисиланы"), содержащие алкоксильные группы в качестве функциональных групп "Y" и функциональные группы, способные реагировать с диеновым эластомером, такие как, например, полисульфидные группы, в качестве функциональных групп "X".

Среди известных алкоксисиланполисульфидных соединений следует предпочтительно

40 упомянуть бис-3-триэтоксисилилпропилтетрасульфид (сокращенно "TESPT") формулы $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$, реализуемый, в частности, компанией Degussa под названием "Si69" (или "X50S" в случае его нанесения в количестве 50 масс.% на сажу) в виде товарной смеси полисульфидов S_x со средним значением x, приблизительно равным 4.

TESPT, известный с давних времен, рассматривается даже в настоящее время как

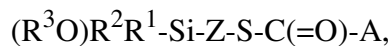
45 продукт, обеспечивающий наилучший компромисс в отношении предотвращения подвулканизации, гистерезиса и упрочняющей способности в случае каучуковых композиций, упрочняемых неорганическим активным наполнителем, таким как диоксид кремния. В данном качестве для специалистов в данной области техники он представляет

собой стандартный связывающий агент для пневматических шин с низким сопротивлением качению и с диоксидом кремния в качестве наполнителя, иногда квалифицируемых как "зеленые" шины из-за обеспечиваемой экономии энергии (или "energy-saving Green Tyres" (энергосберегающие экологичные шины)).

5 Поскольку связывающий агент TESPT неприемлем для композиций по настоящему изобретению, не содержащих или почти не содержащих цинк (то есть содержащих меньше 0,5 масс.% и предпочтительно меньше 0,3 масс.% цинка в расчете на эластомер), то в настоящем изобретении раскрывается, что такие композиции требуют применения специфического блокированного меркаптосилана.

10 Можно напомнить, что блокированные меркаптосиланы, хорошо известные специалистам в данной области техники, представляют собой предшественники силанов, способных образовывать меркаптосиланы в ходе получения каучуковых композиций (см., например, US 2002/0115767 A1 или международную заявку WO 02/48256). Молекулы таких предшественников силанов, называемых далее блокированные меркаптосиланы, 15 содержат блокирующую группировку вместо соответствующего атома водорода меркаптосилана. Блокированные меркаптосиланы могут быть деблокированы замещением блокирующей группировки атомом водорода в ходе смешивания и вулканизации с образованием более реакционноспособного меркаптосилана, определяемого как силан, в молекулярную структуру которого входит по меньшей 20 мере одна тиольная группа (-SH) (меркаптогруппа), связанная с атомом углерода и по меньшей мере с одним атомом кремния. Такие блокированные меркаптосиланы в качестве связывающих агентов могут быть использованы индивидуально или в сочетании с активатором блокированного меркаптосилана, роль которого состоит в иницировании, ускорении или усилении активности блокированного меркаптосилана.

25 Используют специфический блокированный меркаптосилан, соответствующий общей формуле (I):



где

30 - R^1 и R^2 , являющиеся одинаковыми или различающимися, представляют собой одновалентные углеводородные группы, выбранные из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^3 представляет собой одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода;

35 - A представляет собой водород или одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную связывающую группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода.

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

Предпочтительно:

- R^1 и R^2 выбирают из метила, этила, н-пропила и изопропила и предпочтительно из метила и этила;

45 - R^3 выбирают из метила и этила;

- A выбирают из алкилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода, и фенила;

- Z выбирают из алкиленов C_1-C_{18} и ариленов C_6-C_{12} .

В одном из вариантов осуществления Z выбирают из алкиленов C_1-C_{10} и более

предпочтительно Z выбирают из алкиленов C₁-C₄.

В другом варианте осуществления R¹ и R² представляют собой метил.

А предпочтительно выбирают из алкилов, содержащих от 1 до 7 атомов углерода, и фенила.

Особенно приемлемый связывающий агент представляет собой S-октаноилмеркаптопропилэтоксидиметилсилан, в формуле (I) которого R¹ и R² представляют собой метил, А означает гептил, R³ означает этил, а Z означает пропилен.

Такое соединение, соответствующее приведенной ранее общей формуле (I), известно в качестве связывающего агента для композиций, содержащих диоксид кремния в качестве активного наполнителя, а его синтез описан, в частности, в WO 2008/055986.

Специалисты в данной области техники могут регулировать количество заблокированного меркаптосилана формулы (I) в зависимости от особых вариантов осуществления настоящего изобретения, в частности от используемого количества неорганического активного наполнителя, предпочтительное количество которого составляет от 2 до 20 масс.% по отношению к количеству неорганического активного наполнителя; количество меньше 15% является более предпочтительным.

С учетом значений, приведенных ранее, в общем случае количество заблокированного меркаптосилана предпочтительно составляет от 2 до 15 масс.% в расчете на эластомер. При содержании меньше рекомендованного минимального значения эффект может быть недостаточным, а при содержании, превышающем рекомендованное максимальное значение, в общем случае дальнейшее улучшение не наблюдается, тогда как затраты на композицию возрастают; в силу двух таких разных причин содержание более предпочтительно составляет от 4 до 12 масс.% в расчете на эластомер.

II-5. Прочие добавки

Каучуковые композиции по настоящему изобретению могут включать в себя также всю совокупность или часть приемлемых добавок, традиционно используемых в композициях эластомеров, предназначенных для изготовления пневматических шин, в частности протекторов шин, таких как, например, пластификаторы или смягчители необязательно ароматической или неароматической природы, пигменты, защитные агенты, такие как воски-антиозонанты, химические антиозонанты, антиоксиданты, противоусталостные агенты, упрочняющие смолы, акцепторы (например, новолачная фенольная смола) или доноры метиленовых групп (например, НМТ или НЗМ), такие как описанные, например, в WO 02/10269, сшивающая система на основе как серы, так и доноров серы, и/или пероксида, и/или диимидов малеиновой кислоты, ускорители вулканизации, активаторы вулканизации, за исключением, разумеется, активаторов на основе цинка (или при соблюдении содержания в композиции меньше 0,5 масс.% и предпочтительно меньше 0,3 масс.% в расчете на эластомер).

Предпочтительно такие композиции содержат 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 MES, масла TDAE, сложные эфиры глицерина (в частности, триолеаты), пластифицирующие углеводородные смолы, имеющие высокую Tg и предпочтительно больше 30°C, и смеси таких соединений.

Такие композиции могут также содержать, в дополнение к связывающим агентам, активаторы связывания, покровные агенты (содержащие, например, только функциональную группу Y) неорганического активного наполнителя или в более общем случае технологические вспомогательные вещества, способные известным образом

благодаря улучшению диспергирования неорганического наполнителя в каучуковой матрице и уменьшению вязкости композиций улучшить перерабатываемость композиций в сыром состоянии, причем такие средства представляют собой, например, гидролизуемые силаны, такие как алкилалкоксисиланы (в частности, алкилтриэтоксисиланы), гидроксисиланы, полиолы, простые полиэфиры (например, полиэтиленгликоли), первичные, вторичные или третичные амины (например, триалканолламины), гидроксированные или гидролизуемые POS, например α,ω -дигидроксиполиорганосилоксаны (в частности, α,ω -дигидроксиполидиметилсилоксаны), жирные кислоты, такие как, например, стеариновая кислота.

II-6. Получение каучуковых композиций

Каучуковые композиции по настоящему изобретению получают в приемлемых смесителях, осуществляя согласно общей процедуре, хорошо известной специалистам в данной области техники, последовательные стадии, в числе которых первая стадия обработки или термомеханическая обработка перемешиванием (называемая иногда "непродуктивной" стадией) при высокой температуре до максимальной температуры в интервале от 130 до 200°C и предпочтительно в интервале от 145 до 185°C, вторая последующая стадия механической обработки (называемая иногда "продуктивной" стадией) при более низкой температуре, как правило, меньше 120°C, например в интервале от 60 до 100°C, и стадия окончательной отделки, в ходе которой вводят сшивающую или вулканизирующую систему.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения все основные компоненты композиции по настоящему изобретению, за исключением вулканизирующей системы, а именно неорганический активный наполнитель, связывающий агент формулы (I) и сажу вводят при перемешивании до достижения гомогенности в диеновый эластомер в ходе первой стадии, называемой непродуктивной, то есть вносят в смеситель и перемешивают термомеханически в один или несколько приемов по меньшей мере данные различные основные компоненты до достижения максимальной температуры в интервале от 130 до 200°C и предпочтительно в интервале от 145 до 185°C.

В качестве примера, первую (непродуктивную) стадию осуществляют как одну термомеханическую стадию, в ходе которой в приемлемый смеситель, такой как традиционный смеситель закрытого типа, вносят все необходимые компоненты, требуемые при необходимости покровные агенты или дополнительные технологические агенты и другие различные добавки, за исключением вулканизирующей системы. Общая продолжительность перемешивания на данной, непродуктивной, стадии составляет предпочтительно от 1 до 15 мин. Затем, после охлаждения смеси, полученной таким образом в ходе первой, непродуктивной, стадии, в общем случае в открытый смеситель, такой как валковый смеситель, при низкой температуре вносят вулканизирующую систему; далее смесь перемешивают (продуктивная стадия) в течение нескольких минут, например в течение от 2 до 15 мин.

В случае использования покровного агента, он может быть введен полностью в один прием в течение непродуктивной стадии одновременно с введением неорганического наполнителя или же полностью в один прием в течение продуктивной стадии одновременно с введением вулканизирующей системы или же порциями в ходе обеих последовательных стадий.

Следует заметить, что можно вводить все количество или часть покровного агента в виде слоя, нанесенного (нанесение на подложку, осуществляемое предварительно) на твердое вещество, совместимое с химическими структурами, соответствующими такому соединению. Например, при распределении между двумя упомянутыми ранее

последовательными стадиями может оказаться предпочтительным вводить вторую часть покровного агента в смесителе открытого типа после нанесения на подложку с целью облегчения его введения и диспергирования.

Собственно вулканизирующая система представляет собой систему на основе серы и первичного ускорителя вулканизации, в частности ускорителя типа сульфенамида. К данной вулканизирующей системе в ходе первой, непродуктивной, стадии и/или в ходе продуктивной стадии могут прибавляться различные известные вторичные ускорители или активаторы вулканизации (за исключением цинка и любых производных цинка, таких как ZnO, или цинк при соблюдении его содержания в композиции меньше 0,5 масс.% и предпочтительно меньше 0,3 масс.% в расчете на эластомер), такие как, например, жирные кислоты, такие как стеариновая кислота, гуанидиновые производные (в частности, дифенилгуанидин) и т.д. Содержание серы предпочтительно составляет от 0,5 до 3,0 масс.% в расчете на эластомер, а содержание первичного ускорителя составляет предпочтительно от 0,5 и 5,0 масс.% в расчете на эластомер.

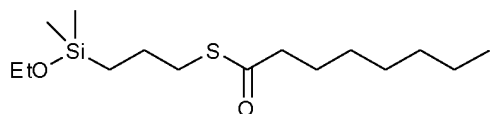
Затем конечную композицию, полученную таким образом, каландруют, например, в виде листа или пластины, в частности, для проведения лабораторных испытаний, или также экструдировать в виде каучукового профиля, приемлемого для использования, например, в качестве протектора пневматической шины для легкового автомобиля.

Вулканизацию (или варку) осуществляют известным образом при температуре в общем случае в интервале от 130 до 200°C в течение достаточного времени, которое может варьировать, например, в интервале от 5 до 90 мин в зависимости, в частности, от температуры вулканизации, принятой вулканизирующей системы и кинетики вулканизации соответствующей композиции.

Изобретение относится к описанным ранее каучуковым композициям как в состоянии, называемом "сырой каучук" (т.е. до вулканизации), так и в состоянии, называемом "вулканизат" или вулканизированный каучук (т.е. после сшивания или вулканизации). Композиции по настоящему изобретению могут быть использованы индивидуально или в сочетании (т.е. в смеси) с любой другой каучуковой композицией, приемлемой для изготовления пневматических шин.

III. ПРИМЕРЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

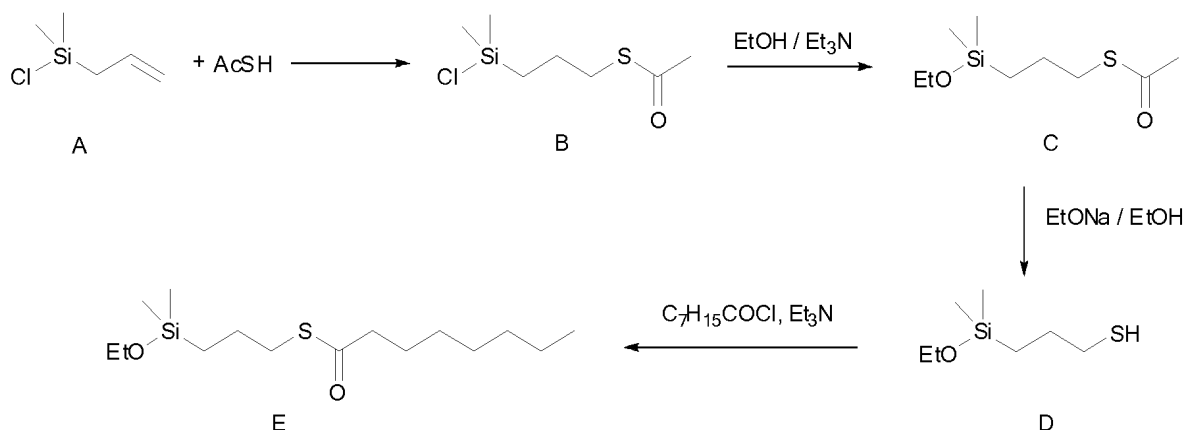
III-1. Синтез S-октаноилмеркаптопропилэтоксидиметилсилана, номер CAS [1024594-66-8]



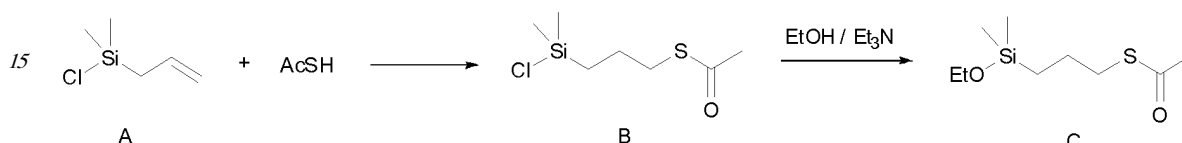
Синтез данного соединения описан в примере № 10 заявки FR 2908410 (WO 2008/055986 A2). Какие-либо указания о чистоте в данной методике не приведены (при этом заявителями описано маслоподобное вещество желтого цвета, тогда как продукт с чистотой 99,5% является бесцветным).

Данное соединение можно получать, используя методику, в которой применяют непосредственно хлорсилан, а не алкоксилан, как описано в предыдущей заявке. Конечный продукт возможно выделять с молярной чистотой 99,5%.

Общая схема



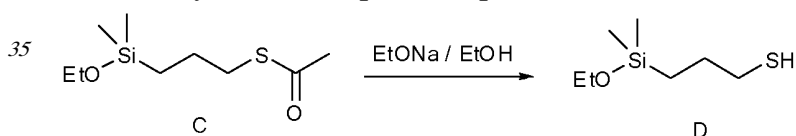
a) Синтез S-(этанойл)меркаптопропилэтоксидиметилсилана C, номер CAS [1024594-63-5]



К аллилдиметилхлорсилану А, номер CAS [4028-23-3], (45,1 г, 0,335 моль) при комнатной температуре в атмосфере аргона прибавляют тиоуксусную кислоту (25,5 г, 0,335 моль). Реакция является экзотермической. Реакционную смесь перемешивают в течение 3,5 часа при 85-95°C. После доведения температуры смеси до комнатной промежуточный силан В, без выделения, в атмосфере аргона при 0°C в течение 15-20 мин по каплям прибавляют к раствору триэтиламина (51,2 г, 0,506 моль) в абсолютном этаноле (200 мл). После перемешивания в течение 15 часов при комнатной температуре осадок гидрохлорида триэтиламина $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ отделяют фильтрованием. После выпаривания растворителей при 40°C и пониженном давлении полученную смесь снова растворяют в гептане (200 мл), а остаток $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ удаляют фильтрованием. После выпаривания растворителей при 45°C и пониженном давлении получают S-(этанойл) меркаптопропилэтоксидиметилсилан С, номер CAS [1024594-63-5], (47,2 г, 0,215 моль) с выходом 64%.

Анализ способом ЯМР подтверждает структуру полученного вещества с молярной чистотой 94%.

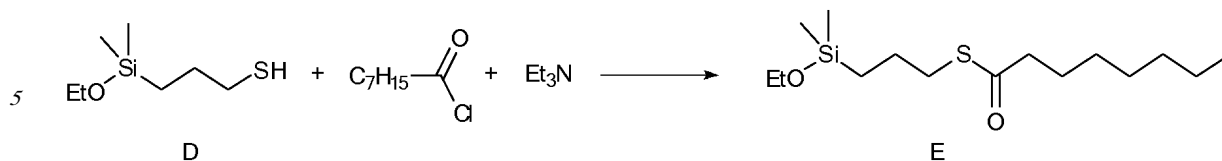
b) Получение 3-меркаптопропилэтоксидиметилсилана D, номер CAS [141137-15-7]



К раствору S-(этанойл)меркаптопропилэтоксидиметилсилана С (65,4 г, 0,297 моль) в абсолютном этаноле (230 мл) в атмосфере аргона при комнатной температуре прибавляют твердый этилат натрия (2,02 г, 0,030 моль). Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником в течение 2,5 часа. После доведения температуры смеси до комнатной осадок NaCl отделяют фильтрованием и промывают гептаном (350 мл). После выпаривания растворителей при 45°C и пониженном давлении полученное маслоподобное вещество очищают перегонкой в вакууме (60°C/10 мбар). Получают 3- меркаптопропилэтоксидиметилсилан D, номер CAS [141137-15-7], (34,7 г, 0,195 моль) с выходом 66%.

Анализ способом ЯМР подтверждает структуру полученного вещества с молярной чистотой 99,5%.

с) Получение S-октаноилмеркаптопропилэтоксидиметилсилан E, номер CAS [1024594-66-8]



К 3-меркаптопропилдиметилэтоксисилану (34,0 г, 0,191 моль) в виде раствора в триэтиламин (19,2 г, 0,191 моль) и циклогексане (400 мл) в атмосфере аргона при 5°C, в течение 15 минут при 8°C по каплям прибавляют октаноилхлорид (31,0 г, 0,191 моль). Реакционную смесь перемешивают в течение 15 часов при комнатной температуре. Осадок гидрохлорида триэтиламина $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ отделяют фильтрованием. Полученную смесь очищают флеш-хроматографией (элюент: петролейный эфир, 500-600 мл). После выпаривания растворителей при 24°C и пониженном давлении получают S-октаноилмеркаптопропилэтоксидиметилсилан E, номер CAS [1024594-66-8], (45,0 г, 0,148 моль) в виде бесцветной жидкости с выходом 78%.

Анализ способом ЯМР подтверждает структуру полученного вещества с молярной чистотой 99,5%.

III-2. Синтез октилметилдигидроксисилана

Данным примером поясняется получение октилметилдигидроксисилана формулы:



Синтез данного соединения (№ CAS 156218-16-5) осуществляли, адаптировав методику, описанную J.A. Cella и J.C. Carpenter в "Procedures for the preparation of silanols", Journal of Organometallic Chemistry, 480 (1994), 23-26, для получения диметилдигидроксисилана (или диметилсиландиола).

Схема синтеза приведена далее:



Все реагенты приобретены у компании Sigma Aldrich и использованы без дополнительной очистки.

Более конкретно синтез осуществляют соответственно описанному далее. В атмосфере азота из капельной воронки, предварительно высушенной в сушильном шкафу, дихлороктилметилсилан (№ CAS 14799-93-0) (50,0 г или 0,22 моль) в виде раствора в безводном диэтиловом эфире (300 мл) при 0°C по каплям вносят в колбу вместимостью 2 л, снабженную устройством механического перемешивания для получения гомогенной среды и содержащую раствор триэтиламина (45,4 г, 0,45 моль, 2,04 экв.), воду (8,6 г, 0,48 моль, 2,2 экв.), диэтиловый эфир (700 мл) и достаточное количество ацетона (приблизительно 70 мл). Прибавление дихлороктилметилсилана осуществляют в течение приблизительно 1 ч и полученную суспензию перемешивают еще в течение 30 мин при 0°C. Осадок гидрохлорида триэтиламина удаляют фильтрованием и промывают один раз эфиром (приблизительно 100 мл). Раствор сгущают в ротаторном испарителе при комнатной температуре приблизительно до одной десятой от его исходного объема. Прибавляют избыток пентана (приблизительно 50-100 мл) и выпаривают. Осадок отделяют фильтрованием и промывают два раза пентаном для удаления следов триэтиламина.

После выпаривания при пониженном давлении остаточного количества растворителей

получают твердое вещество белого цвета (31,7 г, 76%, температура плавления 58°C). Промывные воды снова упаривают и полученное твердое вещество промывают один раз пентаном. После удаления при пониженном давлении остаточного количества растворителей получают вторую порцию октилметилсиландиола (4,9 г, 12%, температура

5 плавления 57°C). Анализ способом ^1H -ЯМР и ^{29}Si показывает, что полученное вещество хорошо соответствует приведенной ранее формуле; в данном примере синтеза полученная чистота превышает 99% без осуществления дополнительной очистки.

III-3. Получение каучуковых композиций

Описанные далее опыты осуществляют следующим образом: в смеситель закрытого

10 типа, наполняемый на 70% и имеющий начальную температуру корпуса приблизительно 90°C, вносят диеновый эластомер (смесь эластомеров SBR и BR), диоксид кремния, дополненный небольшим количеством сажи, и связующий агент и далее после перемешивания в течение двух минут вносят различные другие ингредиенты за исключением вулканизующей системы. Затем осуществляют термомеханическую

15 обработку (непродуктивная стадия) в один прием (общая продолжительность перемешивания приблизительно равна 5 мин) до достижения максимальной температуры "скачка" приблизительно 165°C. Полученную таким образом смесь извлекают, охлаждают и затем в смесителе открытого типа (измельчитель-гомогенизатор) при 70°C прибавляют покровный агент (в случае его вхождения в композицию) и

20 вулканизующую систему (сера и сульфенамидный ускоритель), перемешивая смесь (продуктивная стадия) приблизительно в течение 5-6 мин.

Далее полученные таким образом композиции каландруют в виде каучуковых пластин (толщиной от 2 до 3 мм) или в виде тонких каучуковых листов для определения их

25 физических или механических характеристик или в виде профилей, приемлемых для непосредственного использования после резки и/или сборки до требуемых размеров, например, в качестве полуфабрикатов для пневматических шин, в частности в качестве протекторов пневматических шин.

III-4. Определение характеристик каучуковых композиций

Данное испытание предназначено для демонстрации улучшенных свойств каучуковой

30 композиции по настоящему изобретению, не содержащей цинк, по сравнению с каучуковыми композициями, которые не содержат цинк, но в которых используют связывающие агенты, традиционно используемые в каучуковых композициях для протекторов пневматических шин, содержащих диоксид кремния в качестве активного

35 наполнителя.

С этой целью получают приведенные далее 6 композиций на основе диенового эластомера (смесь эластомеров SBR/BR), упрочненных высокодисперсным диоксидом кремния (HDS), причем данные композиции существенно различаются техническими характеристиками:

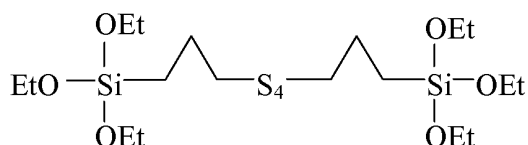
- композиция C1 представляет собой контрольную "традиционную" композицию, содержащую цинк (1,5 масс.% ZnO в расчете на эластомер) и соединение TESPT (торговое
- 40 название: "Si69") в качестве связывающего агента;
- композиция C2 соответствует композиции C1, но не содержит цинк;
- композиция C3 не содержит цинк и содержит в качестве связывающего агента соединение MESPT (торговое название: "RP74"), часто используемое в протекторах
- 45 пневматических шин;
- композиция C4 не содержит цинк и содержит в качестве связывающего агента блокированный меркаптосилан (торговое название: "Silane NXT"), отличающийся от применяемого по настоящему изобретению;

- композиция С5 по настоящему изобретению не содержит цинк и содержит S-октаноилмеркаптопропилэтоксидиметилсилан в качестве связывающего агента;
 - композиция С6 по настоящему изобретению не содержит цинк и содержит S-октаноилмеркаптопропилэтоксидиметилсилан в качестве связывающего агента, а также октилметилдигидроксисилан в качестве покровного агента.

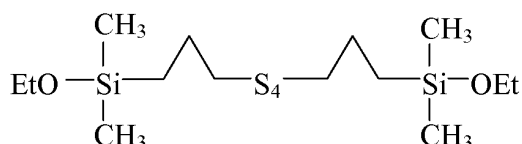
Таким образом, настоящему изобретению соответствуют только композиции С5 и С6.

Для того чтобы свойства данных композиций можно было бы сравнивать, связывающие агенты в композициях с С2 по С6 используют при изомолярном содержании кремния по сравнению с контрольной композицией С1.

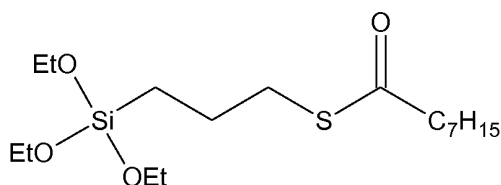
Традиционный связывающий агент, используемый в контрольной композиции С1, представляет собой TESPT. Можно напомнить, что TESPT представляет собой бис(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, имеющий структурную формулу (Et=этил):



Связывающий агент, используемый в композиции С3, представляет собой MESPT. Можно напомнить, что MESPT представляет собой бис(3-диметилэтоксисилилпропил)тетрасульфид, имеющий структурную формулу (Et=этил):



Связывающий агент, используемый в композиции С4, представляет собой Silane NXT. Можно напомнить, что NXT представляет собой S-октаноилмеркаптопропилтриэтоксисилан, имеющий структурную формулу (Et=этил):



В таблицах 1 и 2 приведены сведения о составах различных композиций (в таблице 1 приведено содержание различных веществ в масс.% в расчете на эластомер или в массовых частях на сто частей эластомера), а также их свойствах до и после вулканизации (приблизительно в течение 40 мин при 150°C); вулканизирующая система состоит из серы и сульфенамида.

Рассмотрение результатов, приведенных в таблице 2 и относящихся к свойствам до вулканизации, показывает прежде всего то, что только композиции С5 и С6 по настоящему изобретению, содержащие блокированный меркаптосилан общей формулы (I), по сравнению с контрольной композицией С1, содержащей цинк в традиционно используемом количестве, позволяют одновременно обеспечивать приемлемое время подвулканизации Т5 (близкое или идентичное значению для композиции С1), при этом заметным образом улучшая перерабатываемость композиции (вязкость по Муни существенно меньше, чем у композиции С1).

Другие композиции С2, С3 или С4 имеют свойства, препятствующие их применению в пневматических шинах как по причине слишком малого времени подвулканизации (С2 и С4), так и в силу их очень большой вязкости в сыром состоянии (композиция С3 имеет очень высокую вязкость по Муни).

В то же время, рассмотрение свойств данных композиций после вулканизации показывает сохранение индекса упрочнения (соотношение M300/M100) (что для специалистов в данной области техники является очевидным индикатором очень хорошей способности композиций по настоящему изобретению сопротивляться износу) в силу свойств композиций C5 и C6 по настоящему изобретению по сравнению с контрольной композицией C1 с четким улучшением удлинения при разрыве.

Кроме того, для композиций C5 и C6 по настоящему изобретению по сравнению с контрольной композицией C1 следует совершенно четко отметить заметное уменьшение гистерезиса, подтверждаемое в очень значительной степени уменьшенными значениями показателей $\tan(\delta)_{\max}$ и ΔG^* ; данный факт представляет собой признанный индикатор уменьшения сопротивления пневматических шин качению и, как следствие, уменьшения потребления энергии автотранспортными средствами, оснащенными такими пневматическими шинами; в большей степени это относится к композиции C6, содержащей одновременно связывающий агент по настоящему изобретению и покровный агент.

Можно отметить, что композиция C4, не соответствующая настоящему изобретению, также имеет гистерезис, пониженный по сравнению с композицией C1, однако данное свойство не может быть использовано в данном случае с учетом очень малого времени подвулканизации композиции C4, что делает ее неприемлемой для использования в пневматических шинах.

Из изложенного ясно следует, что композиция по настоящему изобретению, содержащая в качестве связывающего агента блокированный меркаптосилан формулы (I), позволяет получить свойства (перерабатываемость, удлинение при разрыве, гистерезис), которые являются эквивалентными и даже улучшенными по сравнению с контрольной традиционной композицией, при этом без применения цинка в противоположность композициям, содержащим другие связывающие агенты, включая блокированные меркаптосиланы, имеющие формулы, отличающиеся от формулы по настоящему изобретению.

В то же время можно отметить, что использование блокированного меркаптосилана по настоящему изобретению представляет особый интерес в отношении охраны окружающей среды. При этом одновременно обеспечивается смягчение проблем, возникающих вследствие устранения цинка, и уменьшение количества VOC ("volatile organic compounds" (летучие органические вещества)), выделяющихся как в ходе получения самих каучуковых композиций, так и при вулканизации изделий из каучука, содержащих такие композиции. Действительно, блокированный меркаптосилан по настоящему изобретению обладает только одной алкоксигруппой на атом кремния, тогда как TESPT содержит три алкоксигруппы на атом кремния; при этом данные функциональные группы способны высвобождать спирты, такие как этанол, в случае S-октаноилмеркаптопропилэтоксидиметилсилана и TESPT.

Таблица 1						
№ композиции	C1	C2	C3	C4	C5	C6
SBR (1)	70	70	70	70	70	70
BR (2)	30	30	30	30	30	30
Диоксид кремния (3)	80	80	80	80	80	80
Связывающий агент (4)	6,4	6,4	-	-	-	-
Связывающий агент (5)	-	-	4,9	-	-	-
Связывающий агент (6)	-	-	-	8,9	-	-
Связывающий агент (7)	-	-	-	-	7,4	7,4
Силан (8)	-	-	-	-	-	1

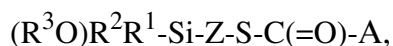
5	Сажа (9)	5	5	5	5	5
	Масло MES (10)	6	6	6	6	6
	Пластифицирующая смола (11)	20	20	20	20	20
	DPG (12)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Воск-антиозонант (13)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	ZnO (14)	1,5	-	-	-	-
	Антиоксидант (15)	2	2	2	2	2
	Стеариновая кислота (16)	2	2	2	2	2
	Сера	1	1	1	1	1
	Ускоритель (17)	2	2	2	2	2
10	(1) SBR с содержанием 25% стирола, 59% 1,2-полибутадиеновых звеньев и 20% транс-1,4-полибутадиеновых звеньев (Tg=-24°C); содержание в пересчете на сухой SBR (SBR, разбавленный 9% масла MES, или сумма SBR+масло в количестве 76 масс.% в расчете на эластомер);					
15	(2) BR (Nd) с содержанием 0,7% 1,2-звеньев, 1,7% транс-1,4-звеньев и 98% цис-1,4-звеньев (Tg=-105°C);					
	(3) диоксид кремния "ZEOSIL 1165 MP" от компании Rhodia в виде микрошариков (БЭТ и СТАВ: приблизительно 150-160 м ² /г);					
	(4) TESPT ("SI69" от компании Degussa);					
	(5) MESPT ("RP74" от компании Rhodia);					
	(6) S-октаноилмеркаптопропилтриэтоксисилан ("Silane NXT™" от компании GE Silicones);					
	(7) S-октаноилмеркаптопропилэтоксидиметилсилан (синтезированный продукт);					
	(8) октилметилдигидроксисилан (синтезированный продукт);					
	(9) N234 (компания Degussa);					
	(10) масло MES ("Catenex SNR" от компании Shell);					
	(11) полилимоненовая смола ("Dercolyte L120" от компании DRT);					
20	(12) дифенилгуанидин (Perkacit DPG от компании Flexsys);					
20	(13) смесь макро- и микрокристаллических восков-антиозонантов;					
	(14) оксид цинка (технического качества, от компании Umicore);					
	(15) N-1,3-диметилбутил-N-фенилпарафенилендиамин ("Santoflex 6-PPD" от компании Flexsys);					
	(16) стеарин ("Pristerene 4931" от компании Uniqema);					
	(17) N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид ("Santocure CBS" от компании Flexsys).					

Таблица 2						
№ композиции	C1	C2	C3	C4	C5	C6
<u>Свойства до вулканизации</u>						
Вязкость по Муни (UM)	92	93	100	73	75	69
T5 (мин)	20	12	17	13	20	19
<u>Свойства после вулканизации</u>						
M300/M100	1,3	1,5	1,5	1,3	1,3	1,3
Напряжение при разрыве (МПа)	22,0	23,5	22,9	21,1	21,5	21,8
Удлинение при разрыве (%)	578	514	525	601	762	800
ΔG* (МПа)	5,21	4,56	3,02	2,69	2,33	1,80
tan(δ) _{max}	0,358	0,360	0,327	0,305	0,309	0,288

Формула изобретения

1. Каучуковая композиция, не содержащая цинк или содержащая меньше 0,5 мас. % цинка в расчете на эластомер, приемлемая для изготовления пневматических шин, на основе по меньшей мере:

- диенового эластомера;
- сшивающей системы на основе серы;
- неорганического наполнителя в качестве активного наполнителя;
- блокированного меркаптосилана приведенной далее общей формулы I:



где

- R¹ и R², являющиеся одинаковыми или различающимися, представляют собой одновалентные углеводородные группы, выбранные из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R³ представляет собой одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода;

- A представляет собой водород или одновалентную углеводородную группу,

выбранную из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- Z представляет собой двухвалентную связывающую группу, содержащую от 1 до 18 атомов углерода.

2. Композиция по п.1, в которой Z содержит один или несколько гетероатомов, выбранных из O, S и N.

3. Композиция по п.1 или 2, в которой:

- R^1 и R^2 выбраны из метила, этила, н-пропила и изопропила и предпочтительно из метила и этила;

- R^3 выбран из метила и этила;

- A выбран из алкилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода, и фенила;

- Z выбран из алкиленов C_1-C_{18} и ариленов C_6-C_{12} .

4. Композиция по п. 3, в которой Z выбран из алкиленов C_1-C_{10} .

5. Композиция по п. 4, в которой Z выбран из алкиленов C_1-C_4 .

6. Композиция по п. 3, в которой R^1 и R^2 представляют собой метил.

7. Композиция по п.3, в которой A выбран из алкилов, содержащих от 1 до 7 атомов углерода, и фенила.

8. Композиция по п.3, в которой R^1 и R^2 представляют собой метил, A означает гептил, R^3 означает этил, а Z означает пропилен.

9. Композиция по п.1, в которой диеновый эластомер выбран из группы, в которую входят полибутадиены, синтетические полиизопрены, натуральный каучук, бутадиеновые сополимеры, изопреновые сополимеры и смеси данных эластомеров.

10. Композиция по п.1, в которой неорганический активный наполнитель представляет собой преобладающий активный наполнитель.

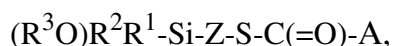
11. Композиция по п.1, в которой неорганический активный наполнитель представляет собой силикатный или глиноземистый наполнитель.

12. Композиция по п.1, в которой количество неорганического активного наполнителя составляет больше 50 мас. % и предпочтительно от 60 до 140 мас. % в расчете на эластомер.

13. Композиция по п.1, в которой содержание связывающего агента составляет от 2 до 20 мас. % по отношению к количеству неорганического активного наполнителя и предпочтительно меньше 15%.

14. Композиция по п.1, в которой содержание связывающего агента составляет от 2 до 15 мас. % и предпочтительно от 4 до 12 мас. % в расчете на эластомер.

15. Способ получения композиции, не содержащей цинк или содержащей меньше 0,5 мас. % цинка в расчете на эластомер, отличающийся тем, что по меньшей мере перемешиванием вводят по меньшей мере (i) диеновый эластомер, (ii) неорганический наполнитель в качестве активного наполнителя, (iii) блокированный меркаптосилан приведенной далее общей формулы I:



где

- R^1 и R^2 , являющиеся одинаковыми или различающимися, представляют собой одновалентные углеводородные группы, выбранные из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

- R^3 представляет собой одновалентную углеводородную группу, выбранную из

линейных или разветвленных алкилов, содержащих от 1 до 4 атомов углерода;

- А представляет собой водород или одновалентную углеводородную группу, выбранную из линейных или разветвленных алкилов, циклоалкилов или арилов, содержащих от 1 до 18 атомов углерода;

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

и (iv) вулканизирующую систему на основе серы.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что он включает в себя следующие стадии, на которых:

10 - на первой стадии в диеновый эластомер в смесителе вводят активный наполнитель и блокированный меркаптосилан, термомеханически перемешивая смесь в один или несколько приемов до достижения максимальной температуры в интервале от 130 до 200°C;

- смесь охлаждают до температуры ниже 100°C;

15 - затем на второй стадии вводят вулканизирующую систему;

- перемешивают смесь до максимальной температуры не выше 120°C;

- экструдируют или каландруют полученную таким образом каучуковую композицию.

17. Способ по п.16, в котором дополнительно вводят покровный агент, полностью
20 в один прием или порциями, в течение первой стадии.

18. Способ по п.16, в котором дополнительно вводят покровный агент, полностью в один прием или порциями, в течение второй стадии.

19. Пневматическая шина или полуфабрикат, содержащий каучуковую композицию по любому из пп.1-14.

25 20. Протектор пневматической шины, содержащий каучуковую композицию по любому из пп.1-14.

30

35

40

45