



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21), (22) Заявка: 2004107514/04, 13.08.2002

(30) Приоритет: 13.08.2001 FR 01/10871

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2005 Бюл. № 28

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 15.03.2004

(86) Заявка РСТ:
EP 02/09069 (13.08.2002)(87) Публикация РСТ:
WO 03/016387 (27.02.2003)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Г.Б. Егоровой

(71) Заявитель(и):
СОСЬЕТЕ ДЕ ТЕКНОЛОЖИ МИШЛЕН (FR),
МИШЛЕН РЕШЕРШ ТЕКНИК С.А. (СН)(72) Автор(ы):
ДЮРЕЛЬ Оливье (FR),
ЛАПРА Арно (FR),
ЭРНАНДЕ Жюльен (FR),
ВАЛЕРО Реми (FR)(74) Патентный поверенный:
Егорова Галина Борисовна(54) **КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ДИЕНОВОВОГО КАУЧУКА ДЛЯ ПНЕВМАТИЧЕСКИХ ШИН, ВКЛЮЧАЮЩАЯ ОСОБЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ УСИЛИВАЮЩЕГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Формула изобретения

1. Композиция на основе диенового каучука для пневматических шин на основе из по меньшей мере (i) одного диенового эластомера, (ii) усиливающего неорганического наполнителя и (iii) связывающего агента, обеспечивающего связывание неорганического наполнителя с эластомером, при этом вышеуказанный неорганический наполнитель содержит по меньшей мере один диоксид кремния, который получен согласно способу, в котором осуществлено взаимодействие силиката и подкисляющего агента с получением суспензии диоксида кремния, затем разделение и высушивание этой суспензии, отличающаяся тем, что взаимодействие силиката и подкисляющего агента осуществлено согласно следующим последовательным операциям:

- (α) получение водного исходного раствора, имеющего значение pH от 2 до 5;
- (β) одновременное введение в полученный исходный раствор силиката и подкисляющего агента для поддержания значения pH реакционной среды от 2 до 5;
- (γ) прекращение введения подкисляющего агента при продолжении введения силиката в реакционную среду до достижения значения pH реакционной среды от 7 до 10;
- (δ) одновременное введение в реакционную среду силиката и подкисляющего агента для поддержания значения pH реакционной среды от 7 до 10;
- (ε) прекращение введения силиката при продолжении введения подкисляющего агента в реакционную среду до достижения значения pH реакционной среды ниже 6.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что между стадией (γ) и стадией (δ) осуществлена стадия созревания.

3. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что стадия созревания осуществлена после окончания стадии (ε).

4. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что на стадии (ε) прекращения введения силиката введение подкисляющего агента в реакционную среду продолжают до достижения значения pH реакционной среды от 3 до 5,5, например от 3 до 5.

5. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что между стадией (γ) и стадией (δ) в реакционную среду введен подкисляющий агент, при этом значение pH реакционной среды после окончания этого введения составило от 7 до 9,5, предпочтительно от 7,5 до 9,5.

6. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что все реакции силиката с подкисляющим агентом осуществляли при температуре от 70 до 95°C, предпочтительно от 75 до 90°C.

7. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что все реакции силиката с подкисляющим агентом осуществляли при постоянной температуре.

8. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что на стадии (α) добавлен подкисляющий агент в воду для достижения значения pH исходного раствора от 2 до 6, предпочтительно от 2,5 до 5, в частности от 3,0 до 4,5.

9. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что на стадии (α) добавлен подкисляющий агент в смесь воды с силикатом для достижения значения pH исходного раствора от 2 до 6, предпочтительно от 2,5 до 5, в частности от 3,0 до 4,5.

10. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что на стадии (α) добавлен подкисляющий агент в исходный раствор, содержащий предварительно сформованные частицы диоксида кремния, при pH выше 7, для достижения значения pH исходного раствора от 2 до 6, предпочтительно от 2,5 до 5, в частности от 3,0 до 4,5.

11. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что высушивание осуществляли путем распыления.

12. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что разделение осуществляли фильтрацией, осуществляемой с помощью пресс-фильтра.

13. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что высушивание осуществляли с помощью распылителя с форсунками.

14. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что разделение включало фильтрацию, осуществляемую с помощью вакуум-фильтра.

15. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что высушивание осуществляли с помощью турбинного распылителя.

16. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что диоксид кремния имеет удельную поверхность по BET от 45 до 400 м²/г, предпочтительно от 80 до 300 м²/г; удельную поверхность СТАВ от 40 до 380 м²/г, предпочтительно от 70 до 280 м²/г; и средний (по массе) размер частиц, обозначаемый через d_w , от 20 до 300 нм.

17. Композиция на основе диенового каучука для пневматических шин на основе по меньшей мере (i) одного диенового эластомера, (ii) усиливающего неорганического наполнителя и (iii) связывающего агента, обеспечивающего связывание неорганического наполнителя и эластомера, отличающаяся тем, что вышеуказанный неорганический наполнитель включает по меньшей мере один особый диоксид кремния, имеющий следующие характеристики:

(a) удельную поверхность по BET от 45 до 400 м²/г и предпочтительно от 80 до 300 м²/г;

(b) удельную поверхность СТАВ от 40 до 380 м²/г и предпочтительно от 70 до 280 м²/г;

(c) средний (по массе) размер частиц, обозначаемый через d_w , от 20 до 300 нм;

и по меньшей мере одну из следующих трех характеристик:

(d) распределение размеров частиц, соответствующее

$d_w \geq (16500/\text{СТАВ}) - 30$;

(e) пористость, контролируемую согласно критерию

$L/IF \geq -0,0025 \text{ СТАВ} + 0,85$;

(f) содержание силанольных групп на единицу поверхности, обозначаемое как $N_{\text{SiOH/нм}^2}$,

$$N_{\text{SiOH/нм}}^2 \leq -0,027 \text{ СТАВ} + 10,5.$$

18. Композиция по п.17, отличающаяся тем, что неорганический наполнитель включает по меньшей мере один особый диоксид кремния, обладающий совокупностью следующих характеристик:

- (а) удельной поверхностью по BET от 45 до 400 м²/г и предпочтительно от 80 до 300 м²/г;
- (б) удельной поверхностью СТАВ от 40 до 380 м²/г и предпочтительно от 70 до 280 м²/г;
- (с) средним (по массе) размером частиц, обозначаемым через d_W, от 20 до 300 нм;
- (д) распределением размеров частиц, соответствующим d_W ≥ (16500/СТАВ) - 30;
- (е) пористостью, контролируемой согласно критерию L/IF ≥ -0,0025 СТАВ + 0,85;
- (ф) содержанием силанольных групп на единицу поверхности, обозначаемым

как $N_{\text{SiOH/нм}}^2$,

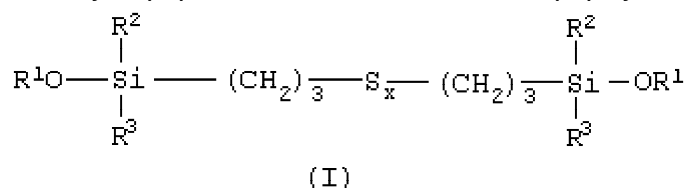
$$N_{\text{SiOH/нм}}^2 \leq -0,027 \text{ СТАВ} + 10,5.$$

19. Композиция по п.17 или 18, отличающаяся тем, что особый диоксид кремния имеет скорость измельчения, обозначаемую как α, определяемую с помощью теста на измельчение ультразвуком в пульсирующем режиме (или 1 с - включение, 1 с - выключение) при 100% мощности ультразвукового зонда на 600 Вт по меньшей мере 0,0035 мкм⁻¹.мин⁻¹.

20. Композиция по п.18, отличающаяся тем, что диоксид кремния имеет

- (а) удельную поверхность по BET от 130 до 300 м²/г;
- (б) удельную поверхность СТАВ от 120 до 280 м²/г.

21. Композиция по п.17, отличающаяся тем, что связывающий агент выбирают из полисульфированных алкоксисиланов формулы (I)

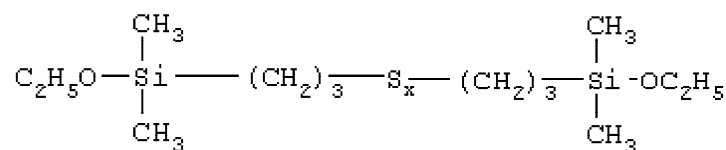
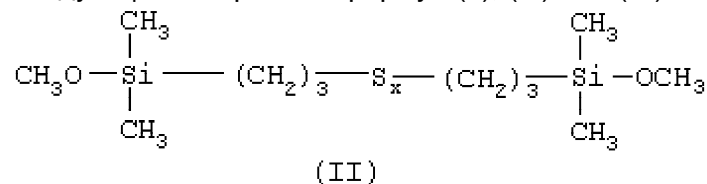


в которой символы R¹, одинаковые или разные, означают каждый одновалентную углеводородную группу, выбираемую из линейных или разветвленных алкилов с 1-4 атомами углерода и линейных или разветвленных алкоксиалкилов с 2-8 атомами углерода;

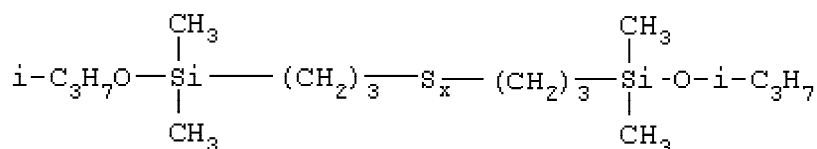
символы R² и R³, одинаковые или разные, означают каждый одновалентную углеводородную группу, выбираемую из линейных или разветвленных алкилов с 1-6 атомами углерода и фенила;

x означает целое или дробное число от 3 до 5.

22. Композиция по п.21, отличающаяся тем, что связывающий агент выбран из агентов следующих конкретных формул (II), (III) или (IV)



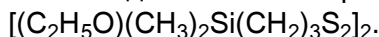
(III) (сокращено MESPT)



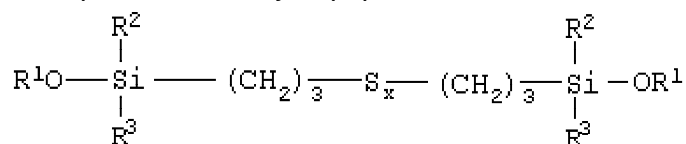
(IV)

в которых символ x означает целое или дробное число от 3 до 5, предпочтительно в области от 3,5 до 4,5, еще более предпочтительно в области от 3,8 до 4,2.

23. Композиция по п.22, отличающаяся тем, что связывающим агентом является моноэтоксидиметилсилилпропилтетрасульфид формулы



24. Композиция по любому из пп.1 и 2, отличающаяся тем, что связывающий агент выбирают из полисульфированных алкоксисиланов формулы (I)



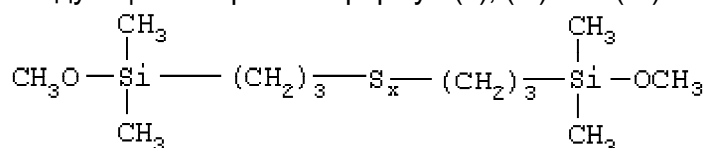
(I)

в которой символы R¹, одинаковые или разные, означают, каждый, одновалентную углеводородную группу, выбираемую из линейных или разветвленных алкилов с 1-4 атомами углерода и линейных или разветвленных алкоксиалкилов с 2-8 атомами углерода;

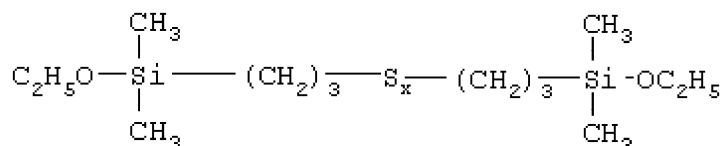
символы R² и R³, одинаковые или разные, означают каждый одновалентную углеводородную группу, выбираемую из линейных или разветвленных алкилов с 1-6 атомами углерода и фенила;

x означает целое или дробное число от 3 до 5.

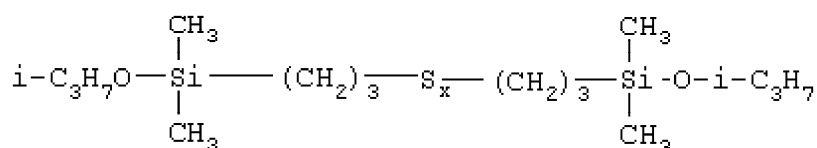
25. Композиция по п.24, отличающаяся тем, что связывающий агент выбран из агентов следующих конкретных формул (II), (III) или (IV)



(II)



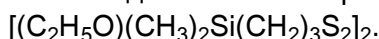
(III) (сокращено MESPT)



(IV)

в которых символ x означает целое или дробное число от 3 до 5, предпочтительно в области от 3,5 до 4,5, еще более предпочтительно в области от 3,8 до 4,2.

26. Композиция по п.25, отличающаяся тем, что связывающим агентом является моноэтоксидиметилсилилпропилтетрасульфид формулы



27. Способ получения композиции на основе диенового каучука для пневматических шин на основе по меньшей мере одного диенового эластомера, усиливающего неорганического наполнителя, связывающего агента, обеспечивающего связывание неорганического наполнителя и эластомера, включающий следующие стадии:

i) в диеновый эластомер во время первой фазы, называемой "непродуктивной", вводят усиливающий наполнитель и связывающий агент, обеспечивающий связывание

неорганического наполнителя и диенового эластомера;

ii) перемешивают термомеханически всю смесь, один или несколько раз, до достижения максимальной температуры от 110 до 190°C;

iii) охлаждают полученную смесь до температуры ниже 100°C;

iv) затем во время второй фазы, называемой "продуктивной", вводят систему сшивки или вулканизации;

v) полученный продукт перемешивают до достижения максимальной температуры ниже 110°C,

отличающийся тем, что в качестве усиливающего наполнителя вводят неорганический наполнитель, состоящий полностью или частично из диоксида кремния, описанного в любом из пп.1-20.

28. Способ по п.27, отличающийся тем, что связывающий агент, введенный в эластомерную матрицу на стадии (i), представляет собой полностью или частично по меньшей мере один полисульфированный силан, описанный в любом из пп.21-23.

29. Применение композиции на основе диенового каучука по любому из пп.1-26 для изготовления пневматических шин или полуфабрикатов, предназначенных для пневматических шин.

30. Полуфабрикат из каучука для пневматической шины на основе композиции на основе диенового каучука по любому из пп.1-26.

31. Пневматическая шина, включающая полуфабрикат из каучука, описанный по п.30.

32. Протектор пневматической шины на основе композиции на основе диенового каучука по любому из пп.1-26.

33. Пневматическая шина, включающая протектор, описанный в п.31.

34. Способ усиления композиции на основе диенового каучука, предназначенной для изготовления пневматических шин, отличающийся тем, что в указанную композицию, находящуюся в сыром состоянии, путем термомеханического смешивания вводят диоксид кремния, описанный в любом из пп.1-20.