



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 012 132 T2 2009.03.05**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 677 977 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 012 132.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/028105**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 782 559.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/044557**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.08.2004**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **19.05.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.07.2006**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.03.2009**

(51) Int Cl.⁸: **B32B 25/04 (2006.01)**
B60C 1/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

514697 P 27.10.2003 US

(73) Patentinhaber:

**ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,
US**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(72) Erfinder:

**DIAS, Anthony Jay, Houston, TX 77062, US;
BRANT, Patrick, Seabrook, TX 77586, US; TSOU,
Andy Haishung, Houston, TX 77059, US; ZHAO,
Rui, Houston, TX 77059, US; DUVDEVANI, Ilan,
Houston, TX 77098, US**

(54) Bezeichnung: **MIKROSCHUTZVERBUNDE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mikroschichtverbunde, die aus Gemischen von elastomeren Zusammensetzungen und thermoplastischen Harzen mit hoher Barrierewirkung hergestellt sind, zur Verwendung in Luftbarrieren, wie als Zwischenlagen für Reifen. Die Erfindung liefert auch Verfahren zur Herstellung der Mikroschichtverbunde, wie durch Verwendung von Mikroschichtcoextrusion.

Hintergrund

[0002] Die Coextrusion von Lagen und anderen Gegenständen, in denen die individuellen Schichtdicken in der Größenordnung von Mikrometern liegen, ist bekannt. W. J. Schrenk und T. Alfrey, Jr., Some Physical Properties of Multilayered Films, 9 POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 393–99 (1969), und US 3,557,265, US 3,565,985, US 3,687,589, US 3,759,647, US 3,773,882, US 3,884,606, US 5,094,793, US 5,094,788 und US 5,389,324 offenbaren beispielsweise Vorrichtungen und Verfahren zur Herstellung von Verbunden unter Verwendung von coextrudierten thermoplastischen polymeren Materialien mit im Wesentlichen gleichförmigen Schichtdicken. Mikroschichtcoextrusion ist von konventioneller Mehrschichtcoextrusion zu unterscheiden, die in der Regel die Produktion von weniger als etwa fünfzehn Schichten beinhaltet. Diese Geräte und Verfahren sind in vielen verschiedenen Gebieten von Klebstoffen bis Folien eingesetzt worden. Siehe beispielsweise US 3,711,176, US 6,379,791, US 6,630,239, die US-Patentanmeldung 2002/0132925, WO 00/76765 A1 und WO 00/15067 A1. Diese Vorrichtungen und Verfahren sind jedoch bislang auf alle Bereiche angewendet worden, in denen sie für ihre Endanwendungen erwünschte Eigenschaften verleihen können.

[0003] Zu weiteren Hintergrunddruckschriften gehören US 4,874,568, US 6,127,026, US 6,586,354, die US-Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer 2002/187289 A1, 2003/031837 A1, WO 03/011917 und EP-A-0 857 761.

[0004] US-B1-6,586,354 offenbart atmungsaktive thermoplastische Multimikroschicht-Folienstrukturen und Verfahren zur Herstellung derselben, z. B. zur Verwendung in Einwegwindeln. Die Folie hat eine abbaubare Polymerschicht und eine thermoplastische Elastomerschicht und enthält gegebenenfalls Füllstoffe. Die Multimikroschicht-Folien können in einem Coextrusionsverfahren hergestellt werden.

[0005] EP-A1-0 857 761 offenbart einen Luftreifen mit einer das Durchdringen von Luft verhindernden Schicht, die eine thermoplastische Elastomerzusammensetzung mit niedriger Durchlässigkeit enthält, die ein thermoplastisches Elastomer mit einer thermoplastischen Harzzusammensetzung als kontinuierliche Phase und einer Kautschukzusammensetzung als dispergierte Phase enthält. Multi- oder Mikroschichtzusammensetzungen werden nicht offenbart.

[0006] Die Erfindung deckt somit diesen Bedarf, indem sie Mikroschichtverbunde zur Verwendung in Luftbarrieren bereitstellt, die aus Gemischen aus elastomeren Zusammensetzungen und thermoplastischen Harzen mit hoher Barrierewirkung hergestellt sind. Die Erfindung liefert in ihren verschiedenen Ausführungsformen mindestens eine von erwünschter Luftdurchlässigkeit, Wärmebeständigkeit, Ozon- und Bewitterungsbeständigkeit, Vibrationsdämpfung, Feuchtigkeitsbeständigkeit und/oder chemischer Beständigkeit. Die Erfindung liefert auch Verfahren zur Herstellung der Mikroschichtverbunde, die aus Gemischen von elastomeren Zusammensetzungen und thermoplastischen Harzen mit hoher Barrierewirkung hergestellt sind.

Zusammenfassung

[0007] Die Erfindung liefert in einer Ausführungsform einen Mikroschichtverbund, der (a) eine elastomere Zusammensetzung und (b) thermoplastisches Harz mit hoher Barrierewirkung enthält.

[0008] Der Mikroschichtverbund kann in jeglicher der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen mindestens 25 Schichten enthalten.

[0009] Der Mikroschichtverbund kann in jeglicher der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen mindestens 400 Schichten enthalten.

[0010] Der Mikroschichtverbund kann in jeglicher der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen mindestens 800 Schichten enthalten.

- [0011]** Der Mikroschichtverbund kann in jeglicher der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen mindestens 1.600 Schichten enthalten.
- [0012]** Der Mikroschichtverbund kann in jeglicher der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen mindestens 3.200 Schichten enthalten.
- [0013]** Der Mikroschichtverbund kann in jeglicher der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen mindestens 6.400 Schichten enthalten.
- [0014]** Der Mikroschichtverbund kann in jeder der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen mehrere Schichten enthalten, wobei die Schichten eine Dicke von weniger als 2 µm haben.
- [0015]** In jeder der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen enthält die elastomere Zusammensetzung Einheiten ausgewählt aus Isobutylen, Isobuten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 1-Buten, 2-Buten, Methylvinylether, Inden, Vinyltrimethylsilan, Hexen, 4-Methyl-1-penten, Isopren, Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Myrcen, 6,6-Dimethylfulven, Hexadien, Cyclopentadien, Piperilen, Styrol, Chlorstyrol, Methoxystyrol, Inden und Indenderivaten, α-Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol und p-Methylstyrol, und p-tert-Butylstyrol.
- [0016]** In jeder der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen kann die elastomere Zusammensetzung von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten enthalten.
- [0017]** In jeder der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen kann die elastomere Zusammensetzung halogenierte von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten enthalten.
- [0018]** In jeder der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen kann die elastomere Zusammensetzung von Alkylstyrol abgeleitete Einheiten enthalten.
- [0019]** In jeder der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen kann die elastomere Zusammensetzung von einem Terpolymer abgeleitete Einheiten enthalten.
- [0020]** In jeder der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen kann die elastomere Zusammensetzung von Ethylen/Propylen-Kautschuk abgeleitete Einheiten enthalten.
- [0021]** Die elastomere Zusammensetzungen kann in beliebigen der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen Einheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien und Dicyclopentadien enthalten.
- [0022]** Die elastomere Zusammensetzung kann in beliebigen der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen ferner Einheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Naturkautschuken, Polyisoprenkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Polybutadienkautschuk, Isopren-Butadien-Kautschuk (IBR), Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk (SIBR), Ethylen-Propylen-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), maleiertem EPDM, Polysulfid, Nitrilkautschuk, Propylenoxidpolymeren, Poly(isobutylen-co-p-methylstyrol), halogeniertem Poly(isobutylen-co-p-methylstyrol), Poly(isobutylen-co-cyclopentadien), halogeniertem Poly(isobutylen-co-cyclopentadien), Poly(isobutylen-co-isopren-co-p-methylstyrol), halogeniertem Poly(isobutylen-co-isopren-co-p-methylstyrol), Poly(isobutylen-co-isopren-co-styrol), halogeniertem Poly(isobutylen-co-isopren-co-styrol), Poly(isobutylen-co-isopren-co-α-methylstyrol), halogeniertem Poly(isobutylen-co-isopren-co-α-methylstyrol) und Mischungen davon enthalten.
- [0023]** Das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung kann in jeglicher der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Polycaprolactam (Nylon-6), Poly-lauryllactam (Nylon-12), Polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6), Polyhexamethylenazelaamid (Nylon-6,9), Polyhexamethylensebacamid (Nylon-6,10), Polyhexamethylenisophthalamid (Nylon-6, IP) und dem Kondensationsprodukt von 11-Aminoundecansäure (Nylon-11) sowie Mischungen davon ausgewählt sein.
- [0024]** In jeglicher der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen kann das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Polyester, Poly(vinylalkohol), Poly(vinylchlorid) und Polyamid.
- [0025]** Die Durchlässigkeit der thermoplastischen Harze mit hoher Barrierewirkung kann in beliebigen der in

diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen um einen Faktor von 3 bis 1000 unter derjenigen der elastomeren Zusammensetzung liegen.

[0026] Das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung ist in beliebigen der in diesem Abschnitt beschriebenen Ausführungsformen aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Poly(trans-1,4-cyclohexylen), Poly(trans-1,4-cyclohexylensuccinat), Poly(trans-1,4-cyclohexylenadipat), Poly(cis-1,4-cyclohexandimethylen)oxalat, Poly-(cis-1,4-cyclohexandimethylen)succinat, Polyethylterephthalat, Polytetramethylen-terephthalat und Polytetramethylenisophthalat sowie Mischungen davon ausgewählt.

[0027] Eine Luftbarriere kann in anderen Ausführungsformen die oben beschriebenen Mikroschichtverbünde enthalten. Die Luftbarriere kann eine Zwischenlage, ein Innenschlauch oder eine Lufthülle sein. Ein Reifen kann die Luftbarriere nach irgendeiner der vorhergehenden Ausführungsform enthalten.

[0028] Die Erfindung liefert in einer anderen Ausführungsform eine Luftbarriere, die einen Mikroschichtverbund enthält, der (a) eine elastomere Zusammensetzung und (b) ein thermoplastisches Harz mit hoher Barrierewirkung enthält, wobei die elastomere Zusammensetzung und das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung in Mikroschichten coextrudiert sind, um den Mikroschichtverbund zu produzieren.

[0029] Die Erfindung liefert auch Verfahren zur Herstellung von beliebigen der vorhergehenden Ausführungsformen. Die Erfindung liefert in einer speziellen Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundgegenstands, bei dem in Stufen eine elastomere Zusammensetzung und ein thermoplastisches Harz mit hoher Barrierewirkung unter Bildung eines Gemisches gemischt werden, das Gemisch schmelzverarbeitet wird und das Gemisch in Mikroschichten coextrudiert wird, um den Verbundgegenstand zu bilden.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0030] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung eines Mikroschicht-Coextrusionsverfahrens.

[0031] [Fig. 2](#) ist eine Darstellung einer Vorderansicht eines Zuführungsblocks.

[0032] [Fig. 3](#) ist eine Darstellung einer Seitenansicht eines Zuführungsblocks.

Detaillierte Beschreibung

[0033] Verschiedene spezielle Ausführungsformen, Versionen und Beispiele der Erfindung einschließlich beispielhafter Ausführungsformen und Definitionen, die hier zu Zwecken der Erläuterung der beanspruchten Erfindung aufgenommen werden, werden nun beschrieben. Hinsichtlich der Bestimmung von Verletzung bezieht sich der Schutzzumfang der "Erfindung" auf die angefügten Ansprüche einschließlich ihrer Äquivalente und Elemente oder Beschränkungen, die zu den genannten äquivalent sind. Jegliche Bezugnahme auf die "Erfindung" kann sich auf eine oder mehrere, jedoch nicht notwendigerweise alle der durch die Ansprüche definierten Erfindungen beziehen. Bezugnahmen auf spezielle "Ausführungsformen" sollen den Ansprüchen entsprechen, die diese Ausführungsformen abdecken, jedoch nicht notwendigerweise Ansprüchen, die mehr als jene Ausführungsformen abdecken.

[0034] Der Begriff "phr" bedeutet Teile auf 100 Teile Kautschuk und ist ein in der Technik gebräuchliches Maß, wobei Komponenten einer Zusammensetzung relativ zu einer Hauptelastomerkomponente gemessen werden, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Elastomers oder der Elastomere, oder bezogen auf 100 Gewichtsteile des Elastomers plus des Sekundärkautschuks, falls enthalten.

[0035] Es wird hier in Bezug auf die "Gruppen" des Periodensystems das neue Nummerierungsschema für die Gruppen des Periodensystems verwendet, wie im HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY 852 (13. Auflage, 1997).

[0036] Der Begriff "Elastomer(e)" oder "elastomere Zusammensetzung(en)" bezieht sich hier auf jedes Polymer oder jede Zusammensetzung von Polymeren, die in Übereinstimmung mit der ASTM D1566 Definition sind. Die Begriffe können austauschbar mit dem Begriff "Kautschuk" verwendet werden, wie er hier verwendet wird.

[0037] Der Begriff "Alkyl" bezieht sich hier auf eine paraffinische Kohlenwasserstoffgruppe, die von einem Alkan abgeleitet werden kann, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome aus der Formel weggelassen werden,

wie beispielsweise eine Methylgruppe (CH₃) oder eine Ethylgruppe (CH₃CH₂).

[0038] Der Begriff "Alkenyl" bezieht sich hier auf eine ungesättigte paraffinische Kohlenwasserstoffgruppe, die von einem Alken abgeleitet werden kann, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome aus der Formel weggelassen werden, wie beispielsweise eine Ethenylgruppe, CH₂=CH, und eine Propenylgruppe, oder CH₃CH=CH.

[0039] Der Begriff "Aryl" bezieht sich hier auf eine Kohlenwasserstoffgruppe, die eine Ringstruktur bildet, die für aromatische Verbindungen charakteristisch ist, wie beispielsweise Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, und in der Regel alternierende Doppelbindung ("Ungesättigtheit") in ihrer Struktur besitzt. Eine Arylgruppe ist somit eine Gruppe, die von einer aromatischen Verbindung abgeleitet wird, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome aus der Formel weggelassen werden, beispielsweise Phenyl oder C₆H₅.

[0040] Mit "substituiert" ist die Substitution mindestens einer Wasserstoffgruppe durch mindestens einen Substituenten ausgewählt aus beispielsweise Halogen (Chlor, Brom, Fluor oder Iod), Amino, Nitro, Sulfoxy (Sulfonat oder Alkylsulfonate), Thiol, Alkylthiol und Hydroxy; Alkyl, geradkettige oder verzweigte Kette mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wozu Methyl, Ethyl, Propyl, tert-Butyl, Isopropyl, Isobutyl gehören; Alkoxy, geradkettiges oder verzweigtes Alkoxy mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wozu beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec. Butoxy, tert. Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy und Decyloxy gehören; Halogenalkyl, was geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet, das mit mindestens einem Halogen substituiert ist und beispielsweise Chlormethyl, Brommethyl, Fluormethyl, Iodmethyl, 2-Chlorethyl, 2-Brommethyl, 2-Fluorethyl, 3-Chlorpropyl, 3-Brompropyl, 3-Fluorpropyl, 4-Chlorbutyl, 4-Fluorbutyl, Dichlormethyl, Dibrommethyl, Difluormethyl, Diiodmethyl, 2,2-Dichlorethyl, 2,2-Dibrommethyl, 2,2-Difluorethyl, 3,3-Dichlorpropyl, 3,3-Difluorpropyl, 4,4-Dichlorbutyl, 4,4-Difluorbutyl, Trichlormethyl, 4,4-Difluorbutyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2,3,3-Trifluorpropyl, 1,1,2,2-Tetrafluorethyl und 2,2,3,3-Tetrafluorpropyl einschließt, gemeint. Eine "substituierte Styroleinheit" schließt somit beispielsweise p-Methylstyrol, p-Ethylstyrol ein.

[0041] Molekulargewichte (durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel); M_n), durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel), M_w) und durchschnittliches Molekulargewicht (Z-Mittel), M_z) sind gemäß Größenausschlusschromatographie unter Verwendung eines Waters 150 Gelpermeationschromatographen angegeben, der mit einem Differentialbrechungsindexdetektor ausgestattet war und mit Polystyrolstandards kalibriert wurde. Die Proben wurden in Tetrahydrofuran (THF) bei einer Temperatur von 45°C laufen gelassen. Die Molekulargewichte sind gemäß Polystyroläquivalent-Molekulargewichten angegeben und werden allgemein in g/Mol gemessen.

[0042] Der Aromatengehalt und Olefingehalt werden hier gemäß ¹H-NMR gemessen, wie direkt aus dem ¹H-NMR-Spektrum mit einem Spektrometer mit einer Feldstärke größer als 300 MHz, alternativ 400 MHz (Frequenzäquivalent), gemessen wird. Der Aromatengehalt ist die Integration der aromatischen Protonen gegen die Gesamtanzahl der Protonen. Olefinprotonen- oder olefinischer Protonengehalt ist die Integration der olefinischen Protonen gegen die Gesamtanzahl der Protonen.

[0043] "Mikroschichtverbund" bezieht sich hier auf jegliches Produkt, das aus mehreren Schichten, allgemein mehr als 15 Schichten hergestellt ist, die Dicken in der Größenordnung von Nanometern bis Mikrometern haben.

[0044] "Thermoplastisches Harz/thermoplastische Harze mit hoher Barrierewirkung" bezieht sich auf Thermoplaste, deren Durchlässigkeit um einen Faktor von 3 bis 1000 unter derjenigen des Elastomers oder der elastomeren Zusammensetzung liegt.

Detaillierte Beschreibung

Elastomer

[0045] Die hier offenbarten elastomeren Zusammensetzungen enthalten mindestens ein Elastomer. Das Elastomer enthält in bestimmten Ausführungsformen von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten. Diese Polymere sind allgemein Homopolymere oder statistische Copolymere der von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleiteten Einheiten. Die von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleiteten Einheiten können ausgewählt sein aus Isobutylen, Isobuten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 1-Buten, 2-Buten, Methylvinylether, Inden, Vinyltrimethylsilan, Hexen und 4-Methyl-1-penten. Das Elastomer kann auch von Multiolefin abgeleitete Einheiten

enthalten, die ausgewählt sind aus Isopren, Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Myrcen, 6,6-Dimethylfulven, Hexadien, Cyclopentadien und Piperilen. Das Elastomer kann auch von Styrol abgeleitete Einheiten ausgewählt aus Styrol und substituierten Styrolen enthalten, wobei nicht einschränkende Beispiele hierfür Chlorstyrol, Methoxystyrol, Inden und Indenderivate, α -Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol und p-Methylstyrol und p-tert.-Butylstyrol einschließen. Das Elastomer kann auch halogeniert sein.

[0046] Das Elastomer kann auch ein Kautschuk vom Butyltyp oder Kautschuk vom verzweigten Butyltyp einschließlich halogenerter Varianten dieser Elastomere sein. Brauchbare Elastomere sind ungesättigte Butylkautschuke, wie Homopolymere und Copolymere von Olefinen oder Isoolefinen und Multiolefinen, oder Homopolymere von Multiolefinen. Diese und andere Typen von Elastomeren, die erfindungsgemäß geeignet sind, sind wohl bekannt und in RUBBER TECHNOLOGY 209–581 (Herausgeber Maurice Morton, Chapman & Hall 1995), THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 105–122 (Herausgeber Robert F. Ohm, R. T. Vanderbilt Co., Inc. 1990), und Edward Kresge und H. C. Wang in 8 KIRK-OTHEMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 934–955 (John Wiley & Sons, Inc. 4. Auflage 1993) beschrieben. Nicht einschränkende Beispiele für ungesättigte Elastomere, die in dem Verfahren und der Zusammensetzung brauchbar sind, sind Poly(isobutylene-co-isopren), Polyisopren, Polybutadien, Poly(styrol-co-butadien), Naturkautschuk, sternförmig verzweigter Butylkautschuk und Mischungen davon. Brauchbare erfindungsgemäße Elastomere können mit jedem geeigneten Mittel hergestellt werden, das in der Technik bekannt ist, und die Erfindung ist hier nicht durch das Verfahren der Herstellung des Elastomers begrenzt.

[0047] Die Butylkautschuke werden hergestellt, indem eine Mischung von Monomeren umgesetzt wird, wobei die Mischung mindestens (1) eine C₄- bis C₇-Isoolefinmonomerkomponente wie Isobutylene und (2) eine Multiolefinmonomerkomponente aufweist. Das Isoolefin liegt typischerweise im Bereich von 70 bis 99,5 Gew.-% der gesamten Monomermischung, und in einer anderen Ausführungsform 85 bis 99,5 Gew.-%. Die Multiolefinkomponente ist in 30 bis 0,5 Gew.-%, alternativ 25 bis 0,5 Gew.-%, alternativ 20 bis 0,5 Gew.-%, alternativ 15 bis 0,5 Gew.-%, alternativ 10 bis 0,5 Gew.-% und alternativ 8 bis 0,5 Gew.-% in der Monomermischung vorhanden.

[0048] Das Isoolefin ist eine C₄- bis C₇-Verbindung, nicht einschränkende Beispiele hierfür sind Verbindungen wie Isobutylene, Isobuten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 1-Buten, 2-Buten, Methylvinylether, Inden, Vinyltrimethylsilan, Hexen und 4-Methyl-1-penten. Das Multiolefin ist ein C₄- bis C₁₄-Multiolefin, wie Isopren, Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Myrcen, 6,6-Dimethylfulven, Hexadien, Cyclopentadien und Piperilen und andere Monomere, wie in EP-0 279 456 und US 5,506,316 und US 5,162,425 offenbart sind. Andere polymerisierbare Monomere, wie Styrol und Dichlorstyrol, sind für die Homopolymerisation oder Copolymerisation zu Butylkautschuken auch geeignet. Eine Ausführungsform des Butylkautschukpolymers kann erhalten werden, indem 95 bis 99,5 Gew.-% Isobutylene mit 0,5 bis 8 Gew.-% Isopren, alternativ 0,5 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% Isopren umgesetzt wird. Butylkautschuke und Verfahren zu ihrer Herstellung sind detailliert in beispielsweise US 2,356,128, US 3,968,076, US 4,474,924, US 4,068,051 und US 5,532,312 beschrieben.

[0049] Geeignete Butylkautschuke sind die EXXON[®] BUTYL-Sorten von Poly(isobutylene-co-isopren) mit einer Mooney-Viskosität von 32 ± 2 bis 51 ± 5 (ML 1 + 8 bei 125°C, ASTM D 1646). Ein weiterer geeigneter Kautschuk vom Butyltyp ist VISTANEX[™] Polyisobutylenekautschuk mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Viskositätsmittel) von 0,9 ± 0,15 × 10⁶ bis 2,11 ± 0,23 × 10⁶, (ExxonMobil Chemical Co, Baytown, TX, USA).

[0050] Der Butylkautschuk kann auch ein verzweigter oder "sternförmig verzweigter" Butylkautschuk sein. Diese Kautschuke sind beispielsweise in EP-B1-0 678 529, US 5,182,333 und US 5,071,913 beschrieben. In einer Ausführungsform ist der sternförmig verzweigte Butylkautschuk ("SBB") eine Zusammensetzung aus einem Butylkautschuk, der halogeniert ist oder nicht, und einem Polydien oder Blockcopolymer, das halogeniert ist oder nicht. Die Erfindung ist nicht durch das Verfahren zur Bildung des SBB eingeschränkt. Die Polydiene/das Blockcopolymer oder Verzweigungsmittel (anschließend "Polydiene") sind typischerweise kationisch reaktiv und während der Polymerisation von Butyl- oder halogeniertem Butylkautschuk vorhanden, oder können mit dem Butylkautschuk gemischt werden, um den SBB zu bilden. Das Verzweigungsmittel oder Polydien kann jedes geeignete Verzweigungsmittel sein, und die Erfindung ist nicht auf den zur Herstellung des SBB verwendeten Polydientyp begrenzt.

[0051] Der SBB ist typischerweise eine Zusammensetzung aus dem bereits beschriebenen Butyl- oder halogenierten Butylkautschuk und einem Copolymer von Polydien und partiell hydriertem Polydien ausgewählt aus der Gruppe, zu der Styrol, Polybutadien, Polyisopren, Polypiperilen, Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR), Styrol-Butadien-Styrol- und Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere gehören. Diese Polydiene sind, bezogen auf die Monomer-Gew.-%, in mehr als 0,3 Gew.-%, alternativ 0,3 bis 3 Gew.-% und alternativ 0,4 bis 2,7 Gew.-% vorhanden.

[0052] Ein geeigneter SBB ist SB Butyl 4266 (ExxonMobil Chemical Company, Baytown, TX, USA) mit einer Mooney-Viskosität (ML 1 + 8 bei 125°C, ASTM D 1646, modifiziert) von 34 bis 44. Die Härtingscharakteristika von SB Butyl 4266 sind ferner wie folgt: MH ist 69 ± 6 dN·m, ML ist $11,5 \pm 4,5$ dN·m (ASTM D2084).

[0053] Das Elastomer kann auch halogeniert sein. Halogenierter Butylkautschuk wird durch die Halogenierung des oben beschriebenen Butylkautschukprodukts hergestellt. Die Halogenierung kann beliebig durchgeführt werden, und das Halogenierungsverfahren schränkt die Erfindung nicht ein. Verfahren zum Halogenieren von Polymeren wie Butylpolymeren sind in US 2,631,984, US 3,099,644, US 4,554,326, US 4,681,921, US 4,650,831, US 4,384,072, US 4,513,116 und US 5,681,901 offenbart. In einer Ausführungsform wird der Butylkautschuk in Hexanverdünnungsmittel bei 4 bis 60°C unter Verwendung von Brom (Br₂) oder Chlor (Cl₂) als Halogenierungsmittel halogeniert. Der halogenierte Butylkautschuk hat eine Mooney-Viskosität von 20 bis 70 (ML 1 + 8 bei 125°C), alternativ 25 bis 55. Die Halogen-Gew.-% sind 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des halogenierten Butylkautschuks, alternativ 0,5 bis 5 Gew.-% und alternativ 1 bis 2,5 Gew.-%.

[0054] Ein geeigneter halogenierter Butylkautschuk ist Bromobutyl 2222 (ExxonMobil Chemical Company) mit einer Mooney-Viskosität von 27 bis 37 (ML 1 + 8 bei 125°C, ASTM 1646, modifiziert) und einem Bromgehalt von 1,8 bis 2,2 Gew.-%, relativ zu dem Bromobutyl 2222. Die Härtingscharakteristika von Bromobutyl 2222 sind ferner wie folgt: MH ist von 28 bis 40 dN·m, ML ist von 7 bis 18 dN·m (ASTM D2084). Ein weiterer geeigneter halogenierter Butylkautschuk ist Bromobutyl 2255 (ExxonMobil Chemical Company) mit einer Mooney-Viskosität von 41 bis 51 (ML 1 + 8 bei 125°C, ASTM 1646, modifiziert) und einem Bromgehalt von 1,8 bis 2,2 Gew.-%, relativ zu dem Bromobutyl 2. Die Härtingscharakteristika von Bromobutyl 2255 sind ferner wie folgt: MH ist von 34 bis 48 dN·m, ML ist von 11 bis 21 dN·m (ASTM D2084).

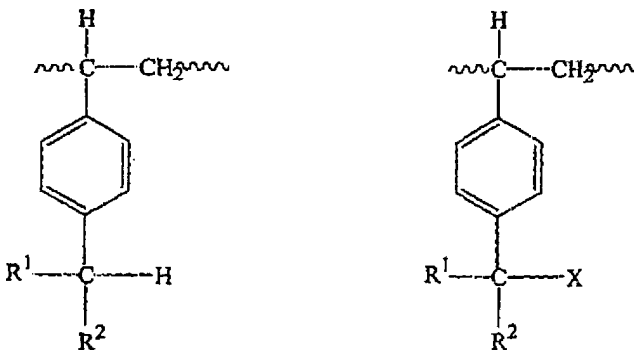
[0055] Das Elastomer kann auch ein verzweigter oder "sternförmig verzweigter" halogenierter Butylkautschuk sein. Der sternförmig verzweigte halogenierte Butylkautschuk kann eine Zusammensetzung von Butylkautschuk, der halogeniert ist oder nicht, und Polydien oder Blockcopolymer, das halogeniert ist oder nicht, sein. Das Halogenierungsverfahren ist detailliert in US 4,074,035, US 5,071,913, US 5,286,804, US 5,182,333 und US 6,228,978 beschrieben. Die Erfindung ist nicht durch das Verfahren zur Herstellung des halogenierten sternförmigen Butylkautschuks eingeschränkt. Die Polydiene/das Blockcopolymer oder Verzweigungsmittel (anschließend "Polydiene") sind typischerweise kationisch reaktiv und während der Polymerisation von Butyl- oder halogeniertem Butylkautschuk vorhanden, oder können mit dem Butyl- oder halogenierten Butylkautschuk gemischt werden, um den halogenierten, sternförmig verzweigten Butylkautschuk zu bilden. Das Verzweigungsmittel oder Polydien kann jedes geeignete Verzweigungsmittel sein, und die Erfindung ist nicht auf den zur Herstellung des halogenierten, sternförmig verzweigten Butylkautschuks verwendeten Polydientyp begrenzt.

[0056] Der halogenierte, sternförmig verzweigte Butylkautschuk ist typischerweise eine Zusammensetzung von dem Butyl- oder halogenierten Butylkautschuk wie bereits beschrieben und einem Copolymer von Polydiene und partiell hydriertem Polydien ausgewählt aus der Gruppe, zu der Styrol, Polybutadien, Polyisopren, Polypiperylen, Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Styrol-Butadien-Styrol- und Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere gehören. Diese Polydiene sind (bezogen auf die Monomer-Gew.-%) in mehr als 0,3 Gew.-%, alternativ 3 bis 3 Gew.-% und alternativ 0,4 bis 2,7 Gew.-% vorhanden.

[0057] Ein geeigneter halogenierter, sternförmig verzweigter Butylkautschuk ist Bromobutyl 6222 (ExxonMobil Chemical Company) mit einer Mooney-Viskosität (ML 1 + 8 bei 125°C, ASTM D 1646, modifiziert) von 27 bis 37 und einem Bromgehalt von 2,2 bis 2,6 Gew.-%, relativ zu dem halogenierten, sternförmig verzweigten Butylkautschuk. Die Härtingscharakteristika von Bromobutyl 6222 sind ferner wie folgt: MH ist von 24 bis 38 dN·m, ML ist von 6 bis 16 dN·m (ASTM D2084).

[0058] Das Elastomer kann auch von Styrolverbindungen abgeleitete Einheiten enthalten. Das Elastomer kann auch ein statistisches Copolymer sein, das von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten, wie von Isobutylen abgeleitete Einheiten, und styrolische Einheiten ausgewählt aus Styrol und substituierten Styrolen enthält, wie beispielsweise Chlorstyrol, Methoxystyrol, Inden und Indenderivate, α -Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol und p-Methylstyrol, p-Halogenmethylstyrol (auch einschließlich ortho- und meta-Halogenmethylstyrol) und p-tert.-Butylstyrol. In einer Ausführungsform ist die von Halogenmethylstyrol abgeleitete Einheit ein p-Halogenmethylstyrol, das mindestens 80 Gew.-%, alternativ mindestens 90 Gew.-% des para-Isomers enthält. Die "Halogen"-Gruppe kann jedes Halogen sein, wünschenswerterweise Chlor oder Brom. Das halogenierte Elastomer kann auch funktionalisierte Interpolymere einschließen, wobei mindestens einige der in den Styrolmonomereinheiten vorhandenen Alkylsubstituentengruppen benzylisches Halogen oder irgendeine andere funktionale Gruppe enthalten, die nachfolgend beschrieben wird.

[0059] Geeignete Materialien können als Terpolymere charakterisiert werden, die von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten und die folgenden Monomereinheiten statistisch entlang der Polymerkette beabstandet enthalten:



wobei R¹ und R² unabhängig Wasserstoff, niederes Alkyl, beispielsweise C₁- bis C₇-Alkyl und primäre oder sekundäre Alkylhalogenide sind und X eine funktionale Gruppe wie Halogen ist. R¹ und R² sind beispielsweise jeweils Wasserstoff. Bis zu 60 Mol.% des in der Elastomerstruktur vorhandenen para-substituierten Styrols können in einer Ausführungsform die obige funktionalisierte Struktur sein, und in einer anderen Ausführungsform 0,1 bis 5 Mol.%.

[0060] Die funktionale Gruppe X kann Halogen oder eine Kombination von Halogen und irgendeiner anderen funktionalen Gruppe sein, die durch nukleophile Substitution von benzylichem Halogen mit anderen Gruppen wie Carbonsäuren, Carboxysalzen, Carboxyestern, Amiden und Imiden, Hydroxy, Alkoxid, Phenoxid, Thiolat, Thioether, Xanthat, Cyanid, Cyanat, Amino und Mischungen davon eingebracht worden sein kann. Diese funktionalisierten Isoolefinopolymere, ihre Herstellungsverfahren, Funktionalisierungsverfahren und Härtung sind insbesondere in US 5,162,445 offenbart und sind insbesondere die funktionalisierten Amine wie oben beschrieben.

[0061] Ein geeignetes Elastomer ist Poly(isobutylen-co-p-methylstyrol) oder "XP-50" (ExxonMobil Chemical Company). Ein weiteres geeignetes Elastomer ist ein Terpolymer von Isobutylen und p-Methylstyrol, das 0,5 bis 20 Mol.% p-Methylstyrol enthält, wobei bis zu 60 Mol.% der an dem Benzylring vorhandenen Methylsubstituenten ein Brom- oder Chloratom enthalten, wie ein Bromatom (p-Brommethylstyrol), sowie eine Kombination von p-Brommethylstyrol und anderen funktionalen Gruppen, wie Ester und Ether. Diese halogenierten Elastomere sind im Handel als EXXPRO™ Elastomere (ExxonMobil Chemical Company) erhältlich und werden mit "BIMS" abgekürzt. Diese Isoolefinopolymere, ihr Herstellungsverfahren und ihre Härtung sind spezieller in US 5,162,445 offenbart. Diese Elastomere haben vorzugsweise eine im Wesentlichen homogene Zusammensetzungsverteilung, so dass mindestens 95 Gew.-% des Polymers einen p-Alkylstyrolgehalt innerhalb von 10% des durchschnittlichen p-Alkylstyrolgehalts des Polymers haben. Erwünschte Copolymere sind in einer Ausführungsform auch durch eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) zwischen 2 und 20 und in einer anderen Ausführungsform weniger als 10 und in einer anderen Ausführungsform weniger als 5 und in einer anderen Ausführungsform weniger als 2,5 und in einer anderen Ausführungsform größer als 2 gekennzeichnet, ein beispielhaftes durchschnittliches Molekulargewicht (Viskositätsmittel) liegt im Bereich von 200.000 bis 2.000.000 und alternativ liegt ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) im Bereich 25.000 bis 750.000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

[0062] Das Elastomer kann auch eine Zusammensetzung von einem oder mehreren desselben Elastomers mit unterschiedlichsten Molekulargewichten enthalten, um eine Zusammensetzung mit einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung zu ergeben. Diese bimodale Verteilung kann beispielsweise mit einer Komponente mit niedrigem Molekulargewicht in dem Elastomer erreicht werden. Dies kann bewirkt werden, indem zwei Polymere mit unterschiedlichem M_w physikalisch miteinander gemischt werden, oder durch in situ-Reaktormischen. Das Elastomer hat in einer Ausführungsform eine Komponente mit niedrigem Molekulargewicht (durchschnittliches Molekulargewicht (Gewichtsmittel)) mit einem M_w von 5000 bis 80.000 in einer Ausführungsform und M_w 10.000 bis 60.000 in einer anderen Ausführungsform, wobei die Komponente mit niedrigem Molekulargewicht in einer Ausführungsform 5 bis 40 Gew.-% der Zusammensetzung und in einer anderen Ausführungsform 10 bis 30 Gew.-% der Zusammensetzung ausmacht.

[0063] In einer Ausführungsform ist die Funktionalität so gewählt, dass sie mit in dem Matrixpolymer vorhandenen funktionalen Gruppen, beispielsweise Säure-, Amino- oder Hydroxy-funktionalen Gruppen, reagieren oder polare Bindungen bilden kann, wenn die Polymerkomponenten bei hohen Temperaturen gemischt wer-

den.

[0064] Die XP-50- und BIMS-Polymere können durch eine Aufschlammungspolymerisation der Monomermischung unter Verwendung von Lewisäurekatalysator und anschließende Halogenierung, vorzugsweise Bromierung, in Lösung in Gegenwart von Halogen und Radikalinitiator, wie Wärme und/oder Licht und/oder chemischem Initiator und gegebenenfalls anschließender elektrophiler Substitution von Brom durch eine andere funktionale Einheit hergestellt werden.

[0065] BIMS-Polymere sind bromierte Polymere, die allgemein 0,1 bis 5 Mol.%, alternativ 0,2 bis 3,0 Mol.%, alternativ 0,3 bis 2,8 Mol.%, alternativ 0,4 bis 2,5 Mol.% und alternativ 0,3 bis 2,0 Mol.% Brommethylstyrolgruppen enthalten, bezogen auf die Gesamtmenge der von Monomer abgeleiteten Einheiten in dem Polymer, wobei ein erwünschter Bereich jegliche Kombination von irgendeiner oberen Grenze mit irgendeiner unteren Grenze sein kann. Anders ausgedrückt enthalten bevorzugte Copolymere 0,2 bis 10 Gew.-% Brom, bezogen auf das Gewicht des Polymers, in einer anderen Ausführungsform 0,4 bis 6 Gew.-% Brom und in einer anderen Ausführungsform 0,6 bis 5,6 Gew.-% und sind im Wesentlichen frei (weniger als 0,10 Gew.-%) von Ringhalogen oder Halogen in der Polymergrundgerüstkette. Das Elastomer kann auch ein Copolymer von von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleiteten Einheiten (oder Isomonoolefin), von p-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten und von p-Halogenmethylstyrol abgeleiteten Einheiten sein, wobei die p-Halogenmethylstyroleinheiten in dem Interpolymer in 0,4 bis 3,0 Mol.% vorhanden sind, bezogen auf die Gesamtanzahl von p-Methylstyrol, und wobei die von para-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten in 3 bis 15 Gew.-%, alternativ 4 bis 10 Gew.-% vorhanden sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers. In einer anderen Ausführungsform ist das p-Halogenmethylstyrol p-Brommethylstyrol.

[0066] Beispiele für das Elastomer schließen ein Copolymer oder Terpolymer ein und enthalten Einheiten ausgewählt aus Isobutylen, Isobuten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 1-Buten, 2-Buten, Methylvinylether, Inden, Vinyltrimethylsilan, Hexen, 4-Methyl-1-penten, Isopren, Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Myrcen, 6,6-Dimethylfulven, Hexadien, Cyclopentadien, Piperlylen, Styrol, Chlorstyrol, Methoxystyrol, Inden und Indenderivaten, α -Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol und p-Methylstyrol, und p-tert-Butylstyrol. Das Copolymer oder Terpolymer kann auch halogeniert sein.

[0067] Das Elastomer enthält in anderen Ausführungsformen Kautschuke von Ethylenelastomeren. Zu Ethylenelastomeren gehören beispielsweise Kautschuke der von Ethylen und Propylen abgeleiteten Einheiten, wie EPR und EPDM. Beispiele für geeignete Comonomere zur Herstellung von EPDM sind Ethylidenornbornen, 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien sowie andere. Diese Kautschuke sind in RUBBER TECHNOLOGY 260–283 (1995) beschrieben. Ein geeigneter Ethylen-Propylen-Kautschuk ist im Handel als VISTALON™ (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX, USA) erhältlich. In einer Ausführungsform wird zur Durchführung der Erfindung maleiertes EPDM verwendet.

Sekundärkautschukkomponente

[0068] Eine Sekundärkautschukkomponente, mitunter als "Allzweckkautschuke bezeichnet", und ihre abgeleiteten Einheiten können in den elastomeren Zusammensetzungen, den Verbundgegenständen und ihren Endanwendungsgegenständen vorhanden sein. Diese Kautschuke können durch jedes geeignete Mittel mit dem Elastomer oder der elastomeren Zusammensetzung gemischt werden. Zu diesen Kautschuken gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Naturkautschuke, Polyisoprenkautschuk, Poly(styrol-co-butadien)-Kautschuk (SBR), Polybutadienkautschuk (BR), Poly(isopren-co-butadien)-Kautschuk (IBR), Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk (SIBR), Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Polysulfid, Nitrilkautschuk, Propylenoxidpolymere, sternförmig verzweigter Butylkautschuk und halogenierter sternförmig verzweigter Butylkautschuk, bromierter Butylkautschuk, chlorierter Butylkautschuk, sternförmig verzweigter Polyisobutylkautschuk, sternförmig verzweigter bromierter Butyl (polyisobutylen/isopren-Copolymer)-Kautschuk; Poly(isobutylen-co-p-methylstyrol) und halogeniertes Poly(isobutylen-co-p-methylstyrol), wie beispielsweise Terpolymer aus von Isobutylen abgeleiteten Einheiten, von p-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten und von p-Brommethylstyrol abgeleiteten Einheiten, Poly(isobutylen-co-isopren-co-p-methylstyrol), halogeniertes Poly(isobutylen-co-isopren-co-p-methylstyrol), Poly(isobutylen-co-isopren-co-styrol), halogeniertes Poly(isobutylen-co-isopren-co-styrol), Poly(isobutylen-co-isopren-co- α -methylstyrol), halogeniertes Poly(isobutylen-co-isopren-co- α -methylstyrol) und Mischungen davon.

[0069] Naturkautschuke sind detailliert von Subramaniam in RUBBER TECHNOLOGY 179–208 (Herausgeber Maurice Morton, Chapman & Hall 1995) beschrieben worden. Zu Beispielen für die Naturkautschuke gehören malaysischer Kautschuk, wie SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20 und SMR 50 und Mischungen davon,

wobei die Naturkautschuke eine Mooney-Viskosität bei 100°C (ML 1 + 4) von 30 bis 120, insbesondere 40 bis 65 haben. Der hier genannte Mooney-Viskositätstest ist gemäß ASTM D-1646. Der Naturkautschuk ist in einer Ausführungsform in 5 bis 40 phr, alternativ 5 bis 25 phr und alternativ 10 bis 20 phr in der Zusammensetzung enthalten, wobei der Naturkautschuk jede obere phr-Grenze in Kombination mit jeder unteren phr-Grenze wie hier beschrieben sein kann.

[0070] Polybutadien-(BR)-Kautschuk ist ein weiterer geeigneter Sekundärkautschuk. Die Mooney-Viskosität des Polybutadienkautschuks, gemessen bei 100°C (ML 1 + 4), kann im Bereich von 35 bis 70, 40 bis 65 oder 45 bis 60 liegen. Einige kommerzielle Beispiele für diese erfindungsgemäß brauchbaren synthetischen Kautschuke sind NATSYN™ (Goodyear Chemical Company) und BUDENE™ 1207 oder BR 1207 (Goodyear Chemical Company). Ein Beispiel ist Polybutadien mit hohem cis-Gehalt (cis-BR). Mit "cis-Polybutadien" oder "Polybutadien mit hohem cis-Gehalt" ist gemeint, dass 1,4-cis-Polybutadien verwendet wird, bei dem die Menge der cis-Komponente mindestens 95% beträgt. Ein Beispiel für Polybutadien mit hohem cis-Gehalt ist BUDENE™ 1207.

[0071] Kautschuke aus von Ethylen und Propylen abgeleiteten Einheiten, wie EPM und EPDM, sind in einigen Ausführungsformen auch als Sekundärkautschuke geeignet. Beispiele für geeignete Comonomere zur Herstellung von EPDM sind Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien und andere. Diese Kautschuke sind in RUBBER TECHNOLOGY 260–283 (1995) beschrieben. Ein geeigneter Ethylen-Propylen-Kautschuk ist als VISTALON™ (Exxon-Mobil Chemical Company) im Handel erhältlich.

[0072] Der Sekundärkautschuk kann auch ein halogenerter Kautschuk als Teil der elastomeren Zusammensetzung sein. Der halogenierte Butylkautschuk kann ein bromierter Butylkautschuk oder ein chlorierter Butylkautschuk sein. Die allgemeinen Eigenschaften und die Verarbeitung von halogenierten Butylkautschuken ist in THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 105–122 (Herausgeber Robert F. Ohm, R. T. Vanderbilt Co., Inc. 1990) und in RUBBER TECHNOLOGY 311–321 (1995) beschrieben. Butylkautschuke, halogenierte Butylkautschuke und sternförmig verzweigte Butylkautschuke sind von Edward Kresge und H. C. Wang in 8 KIRK-OTHEMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 934–955 (John Wiley & Sons, Inc. 4. Auflage 1993) beschrieben worden.

[0073] Zu der erfindungsgemäßen Sekundärkautschukkomponente können mindestens einer (eines) oder mehrere von bromiertem Butylkautschuk, chloriertem Butylkautschuk, sternförmig verzweigtem Polyisobutylenkautschuk, sternförmig verzweigtem bromiertem Butyl(polyisobutylen/isopren-copolymer)kautschuk, halogeniertem Poly(isobutylen/co-methylstyrol), wie beispielsweise Terpolymeren aus von Isobutylen abgeleiteten Einheiten, von p-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten und von α -Brommethylstyrol abgeleiteten Einheiten; halogenmethylierten aromatischen Interpolymeren, wie in US 5,162,445, US 4,074,035 und US 4,395,506; halogenierten Isopren- und halogenierten Isobutylen-copolymeren, Polychloropren und Mischungen von beliebigen der obigen gehören, ohne darauf beschränkt zu sein. Einige Ausführungsformen der halogenierten Kautschukkomponente sind auch in US 4,703,091 und US 4,632,963 beschrieben.

Elastomere Zusammensetzung

[0074] Die erfindungsgemäßen elastomeren Zusammensetzungen können durch konventionelle Misch- oder Vermischungstechniken hergestellt werden, einschließlich Kneten, Walzmahlen, Extrudermischen, Mischen mit dem Innenmischer (wie einem Banbury™- oder Brabender™-Mischer). Die verwendeten Mischsequenzen und Temperaturen sind dem versierten Kautschukcompoundierer wohl bekannt, wobei das Ziel die Dispersion von Füllstoffen, Aktivatoren und Härtungsmitteln in der Polymermatrix ohne übermäßige Wärmetönung ist. Ein brauchbares Mischverfahren verwendet einen Banbury™-Mischer, in den das Elastomer, der Sekundärkautschuk, Ruß, nicht-schwarze Füllstoffe sowie Weichmacher gegeben werden und wobei die Zusammensetzung die gewünschte Zeit oder auf eine spezielle Temperatur gemischt wird, um adäquate Dispersion der Bestandteile in dem Gemisch zu erreichen. Alternativ wird der Kautschuk und ein Teil des Rußes (z. B. ein Drittel bis zwei Drittel) für eine kurze Zeit (z. B. etwa 1 bis 3 Minuten) gemischt, gefolgt von dem Rest des Rußes und den Hilfsmitteln. Das Mischen wurde etwa 1 bis 10 Minuten mit hoher Rotorgeschwindigkeit fortgesetzt, wobei die gemischten Komponenten währenddessen eine Temperatur von etwa 140°C erreichen. Die Komponenten werden nach dem Abkühlen in einer zweiten Stufe auf einer Kautschukmühle oder in einem Banbury™-Mischer gemischt, während der das Härtungsmittel und die optionalen Beschleuniger bei relativ niedriger Temperatur, z. B. 80°C bis 105°C, gründlich und gleichförmig dispergiert werden, um vorzeitiges Härten der Zusammensetzung zu vermeiden. Fachleuten ergeben sich leicht Varianten des Mischens.

[0075] Das Elastomer kann in elastomeren Zusammensetzungen in 10 bis 100 phr in einer Ausführungsform

und 20 bis 80 phr in einer anderen Ausführungsform und 30 bis 70 phr in einer weiteren Ausführungsform und 40 bis 60 phr in einer weiteren Ausführungsform vorhanden sein, wobei ein erwünschter phr-Bereich für das Elastomer jede obere Grenze des phr in Kombination mit jeder unteren Grenze des phr wie hier beschrieben ist.

[0076] Die Sekundärkautschukkomponente der Elastomerzusammensetzung kann in einer Ausführungsform in einem Bereich von bis zu 90 phr, in einer anderen Ausführungsform von bis zu 50 phr, in einer anderen Ausführungsform von bis zu 40 phr und in einer anderen Ausführungsform in bis zu 30 phr vorhanden sein. In einer anderen Ausführungsform ist der Sekundärkautschuk von mindestens 2 phr und von mindestens 5 phr in einer anderen Ausführungsform und von mindestens 5 phr in einer anderen Ausführungsform und von mindestens 10 phr in einer anderen Ausführungsform vorhanden. Andere Bereiche können auch jegliche Kombination von jeglicher oberen phr-Grenze bis zu jeglicher unteren phr-Grenze einschließen. Der Sekundärkautschuk kann beispielsweise entweder individuell oder als Gemisch von Kautschuken, wie beispielsweise NR, in 5 phr bis 40 phr in einer Ausführungsform und 8 bis 30 phr in einer anderen Ausführungsform und 10 bis 25 phr in einer anderen Ausführungsform und 5 bis 25 phr in einer anderen Ausführungsform und 5 bis 15 phr in einer anderen Ausführungsform vorhanden sein, wobei ein erwünschter NR-Bereich jede Kombination jeder oberen phr-Grenze mit jeder unteren phr-Grenze sein kann.

Thermoplastische Harze mit hoher Barrierewirkung

[0077] Thermoplastische Harze mit hoher Barrierewirkung beziehen sich in bestimmten Ausführungsformen auf Thermoplaste, deren Durchlässigkeit um einen Faktor von 3 bis etwa 1000 unter derjenigen des Elastomers oder der elastomeren Zusammensetzung liegt. Typische thermoplastische Harze mit hoher Barrierewirkung schließen Polyester (wie Mylar, erhältlich von Dupont, Hopewell, VA, USA), Poly(vinylalkohol), Poly(vinylidenchlorid) und Polyamide (Nylons) ein, sind jedoch nicht auf diese begrenzt.

[0078] Geeignete Polyamide (Nylons) enthalten kristalline oder harzartige feste Polymere mit hohem Molekulargewicht einschließlich Copolymeren und Terpolymeren mit sich wiederholenden Amideinheiten innerhalb der Polymerkette. Polyamide können durch Polymerisation von einem oder mehreren ϵ -Lactamen hergestellt werden, wie Caprolactam, Pyrrolidon, Lauryllactam und Aminoundecansäurelactam oder Aminosäure, oder durch Kondensation von zweibasigen Säuren und Diaminen. Sowohl faserbildende Nylons als auch Nylons von Formungsqualität sind geeignet. Beispiele für derartige Polyamide sind Polycaprolactam (Nylon-6), Polylauryllactam (Nylon-12), Polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6) Polyhexamethylenazelaamid (Nylon-6,9), Polyhexamethylensebacamid (Nylon-6,10), Polyhexamethylenisophthalamid (Nylon-6, IP) und das Kondensationsprodukt von 11-Aminoundecansäure (Nylon-11). Weitere Beispiele für befriedigende Polyamide (insbesondere jene mit einem Erweichungspunkt unter 275°C) sind in Kirk-Othmer, 18 ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 406–435 (1982), 16 ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 1–105 (1968), CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING 748–761 (1990), und 10 ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY 392–414 (1969) (John Wiley & Sons) beschrieben. Im Handel erhältliche thermoplastische Polyamide können zur Durchführung dieser Erfindung verwendet werden, wobei lineare kristalline Polyamide mit einem Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt zwischen 160 und 260°C bevorzugt sind.

[0079] Geeignete Polyester schließen die Polymerreaktionsprodukte von einem oder einer Mischung von aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäureestern von Anhydriden und einem oder einer Mischung von Diolen ein. Zu Beispiele für befriedigende Polyester gehören Poly(trans-1,4-cyclohexylen), $C_{2,6}$ -Alkandicarboxylate wie Poly(trans-1,4-cyclohexylensuccinat) und Poly(trans-1,4-cyclohexylenadipat); Poly(cis- oder trans-1,4-cyclohexandimethylen)alkandicarboxylate wie Poly(cis-1,4-cyclohexan-di-methylen)oxalat und Poly-(cis-1,4-cyclohexan-di-methylen)succinat, Poly($C_{2,4}$ -alkylen-terephthalate) wie Polyethylenterephthalat und Polytetramethylen-terephthalat, Poly($C_{2,4}$ -alkylenisophthalate) wie Polyethylenisophthalat und Polytetramethylenisophthalat und ähnliche Materialien. Polyester schließen auch diejenigen ein, die sich von aromatischen Dicarbonsäuren, wie Naphthalin- oder Phthalsäuren und C_2 - bis C_4 -Diolen ableiten, wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat. Bevorzugte Polyester haben in bestimmten Ausführungsformen einen Schmelzpunkt im Bereich von 160°C bis 260°C.

[0080] Die thermoplastischen Harze mit hoher Barrierewirkung, die zur Durchführung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Die Harze sind in den Gemischen von 30 bis 90 Gew.-% des Gemisches in einer Ausführungsform und von 40 bis 80 Gew.-% in einer anderen Ausführungsform und von 50 bis 70 Gew.-% in einer anderen Ausführungsform vorhanden. In einer anderen Ausführungsform ist das Harz in einem Gehalt von mehr als 40 Gew.-% des Nanokomposits vorhanden, und

in einer anderen Ausführungsform mehr als 60 Gew.-%.

Verarbeitungshilfsmittel

[0081] Zur Durchführung der vorliegenden Erfindung kann ein Verarbeitungshilfsmittel verwendet werden. Das Verarbeitungshilfsmittel kann aus paraffinischen Ölen, aromatischen Ölen, naphthenischen Ölen und Polybutenen ausgewählt werden. Das Polybuten-Verarbeitungshilfsmittel ist in einer Ausführungsform ein Homopolymer mit niedrigem Molekulargewicht (M_n weniger als 15.000) oder Copolymer der von Olefin abgeleiteten Einheiten mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, alternativ 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. In einer anderen Ausführungsform ist das Polybuten ein Homopolymer oder Copolymer eines C_4 -Raffinats. Eine Ausführungsform dieser Polymere mit niedrigem Molekulargewicht, die als "Polybuten"-Polymere bezeichnet werden, ist beispielsweise in SYNTHETIC LUBRICANTS AND HIGH-PERFORMANCE FUNCTIONAL FLUIDS 357–392 (Herausgeber Leslie R. Rudnick & Ronald L. Shubkin, Marcel Dekker 1999) (nachfolgend "Polybuten-Verarbeitungshilfsmittel" oder "Polybuten") beschrieben.

[0082] Das Polybuten-Verarbeitungshilfsmittel kann ein Copolymer der von Isobutylen abgeleiteten Einheiten, von 1-Buten abgeleiteten Einheiten und von 2-Buten abgeleiteten Einheiten sein. Das Polybuten kann auch ein Homopolymer, Copolymer oder Terpolymer der drei Einheiten sein, wobei die von Isobutylen abgeleitete Einheiten 40 bis 100 Gew.-% des Copolymers sind, die von 1-Buten abgeleiteten Einheiten 0 bis 40 Gew.-% sind und die von 2-Buten abgeleiteten Einheiten 0 bis 40 Gew.-% des Copolymers sind. In einer Ausführungsform ist das Polybuten ein Copolymer oder Terpolymer der drei Einheiten, wobei die von Isobutylen abgeleitete Einheiten 40 bis 99 Gew.-% des Copolymers sind, die von 1-Buten abgeleiteten Einheiten 2 bis 40 Gew.-% des Copolymers sind und die von 2-Buten abgeleiteten Einheiten 0 bis 30 Gew.-% des Copolymers sind. In einer Ausführungsform ist das Polybuten ein Terpolymer der drei Einheiten, wobei die von Isobutylen abgeleitete Einheiten 40 bis 96 Gew.-% des Copolymers sind, die von 1-Buten abgeleiteten Einheiten 2 bis 40 Gew.-% sind und die von 2-Buten abgeleiteten Einheiten 2 bis 20 Gew.-% des Copolymers sind. In einer anderen Ausführungsform ist das Polybuten ein Homopolymer und Copolymer von Isobutylen und 1-Buten, wobei die von Isobutylen abgeleiteten Einheiten 65 bis 100 Gew.-% des Homopolymers oder Copolymers sind und die von 1-Buten abgeleiteten Einheiten 0 bis 35 Gew.-% des Copolymers sind.

[0083] Polybuten-Verarbeitungshilfsmittel haben in der Regel ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel, M_n) von weniger als 15.000, alternativ weniger als 14.000, alternativ weniger als 13.000, alternativ weniger als 12.000, alternativ weniger als 11.000, alternativ weniger als 10.000, alternativ weniger als 9000, alternativ weniger als 8000, alternativ weniger als 7000, alternativ weniger als 6000, alternativ weniger als 5000, alternativ weniger als 4000, alternativ weniger als 3000 und alternativ weniger als 2000. Das Polybuten-Hilfsmittel hat in einer Ausführungsform ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) größer als 400, alternativ größer als 500, alternativ größer als 600, alternativ größer als 700, alternativ größer als 800 und alternativ größer als 900. Ausführungsformen können hier Kombinationen von jeglicher unteren Molekulargewichtsgrenze mit jeder oberen Molekulargewichtsgrenze sein. In einer nicht-einschränkenden Ausführungsform des Polybutens hat das Polybuten beispielsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 400 bis 10.000, und in einer anderen Ausführungsform 700 bis 8000, und in einer anderen Ausführungsform 900 bis 3000. In einigen Ausführungsformen sind brauchbare Viskositäten des Polybuten-Verarbeitungshilfsmittels größer als 35 cSt bei 100°C, alternativ größer als 100 cSt bei 100°C, wie 10 bis 6000 cSt (centistokes) bei 100°C und alternativ 35 bis 5000 cSt bei 100°C.

[0084] Kommerzielle Beispiele für derartige Verarbeitungshilfsmittel sind die PARAPOL™-Reihen der Verarbeitungshilfsmittel (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX, USA), wie PARAPOL™ 450, 700, 950, 1300, 2400 und 2500. Die PARAPOL™-Reihen der Polybuten-Verarbeitungshilfsmittel sind typischerweise synthetische flüssige Polybutene, wobei jede individuelle Formulierung ein bestimmtes Molekulargewicht hat und alle Formulierungen davon in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können. Die Molekulargewichte der PARAPOL™-Hilfsmittel betragen 420 M_n (PARAPOL™ 450) bis 2700 M_n (PARAPOL™ 2500). Die MWD der PARAPOL™-Hilfsmittel liegt im Bereich von 1,8 bis 3, alternativ 2 bis 2,8. Die Dichte (g/ml) der PARAPOL™-Prozessöle variiert von etwa 0,85 (PARAPOL™ 450) bis 0,91 (PARAPOL™ 2500). Die Bromzahl (CG/G) für PARAPOL™-Hilfsmittel liegt im Bereich von 40 für das Verarbeitungshilfsmittel mit M_n von 450 bis 8 für das Verarbeitungshilfsmittel mit M_n von 2700.

[0085] Eine weitere geeignete Reihe von Verarbeitungshilfsmitteln ist die TPC™-Reihe der Verarbeitungshilfsmittel, die von Texas Petrochemicals, LP, Houston, TX, USA, im Handel erhältlich sind. Geeignete Beispiele sind TPC™ 150, 175, 1105, 1160 und 1285. Die TPC-Reihen der Polybuten-Verarbeitungshilfsmittel sind typischerweise synthetische flüssige Polybutene, wobei jede individuelle Formulierung ein bestimmtes Moleku-

largewicht hat und alle Formulierungen davon in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können.

[0086] Die folgende Tabelle 1 zeigt einige der Eigenschaften der hier beschriebenen TPC™-Hilfsmittel, wobei die Viskosität gemäß ASTM D445 bestimmt wurde.

Tabelle 1 Eigenschaften individueller TPC™-Sorten

Sorte	M _n	Viskosität bei 100°C (cSt)
150	500	13
175	750	85
1105	1000	220
1160	1600	662
1285	2900	3250

[0087] Die elastomere Zusammensetzung kann ein oder mehrere Polybutentypen als Mischung einschließen, die entweder vor der Zugabe zu dem Elastomer vermischt worden sind, oder mit dem Elastomer. Die Menge und Identität (z. B. Viskosität, M_n) der Polybuten-Verarbeitungshilfsmittelmischung kann auf diese Weise variiert werden. TPC™ 150 kann somit verwendet werden, wenn in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung niedrige Viskosität erwünscht ist, während TPC™ 1285 verwendet werden kann, wenn eine höhere Viskosität erwünscht ist, oder Zusammensetzungen davon, um irgendeine andere Viskosität zu erreichen, oder irgendein anderes Molekulargewicht. Die physikalischen Eigenschaften der Zusammensetzung können auf diese Weise gesteuert werden. Verarbeitungshilfsmittel kann hier ein einziges Hilfsmittel oder eine Zusammensetzung von zwei oder mehr Hilfsmitteln einschließen, die verwendet wird, um eine beliebige gewünschte Viskosität oder ein beliebiges gewünschtes Molekulargewicht (oder andere Eigenschaft) zu erhalten, wie in den nachfolgend offenbarten Bereichen spezifiziert wird.

[0088] Zu anderen geeigneten Verarbeitungshilfsmitteln gehören die SUNDEX™-Reihen der Hilfsmittel, erhältlich von Sunoco, Inc., insbesondere SUNDEX™ 750T, 790, 790T, 8125 und 8600T, und die CALSOL™-Reihen der Hilfsmittel von R. E. Carroll, insbesondere CALSOL™ 510, 5120, 5550, 804, 806 und 810. Die Eigenschaften dieser Hilfsmittel finden sich in THE BLUE BOOK: MATERIALS, COMPOUNDING INGREDIENTS, MACHINERY AND SERVICES FOR RUBBER (veröffentlicht vom Rubber World Magazin, einer Veröffentlichung von Lippincott & Peto, 1867 West Market St., Akron, Ohio, USA).

[0089] Das/die Verarbeitungsmittel ist/sind im Allgemeinen in 1 bis 60 phr, alternativ 2 bis 40 phr, alternativ 4 bis 35 phr, alternativ 5 bis 30 phr, alternativ 5 bis 25 phr, alternativ 5 bis 15, alternativ 6 bis 14, alternativ 8 bis 14, alternativ 2 bis 20 phr, alternativ 2 bis 10 phr in der elastomeren Zusammensetzung vorhanden, wobei ein Bereich des Verarbeitungshilfsmittels jede obere phr-Grenze in Kombination mit jeder unteren phr-Grenze wie hier beschrieben sein kann.

Additive

[0090] Die elastomere Zusammensetzung kann auch eine oder mehrere Füllstoffkomponenten aufweisen, wie beispielsweise Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Ton und andere Silikate, die exfoliert sein können oder nicht, Talkum, Titandioxid und Ruß. In einer Ausführungsform ist der Füllstoff Ruß oder modifizierter Ruß und Kombinationen davon. Der Füllstoff kann auch ein Gemisch aus Ruß und Siliciumdioxid sein. Ein beispielhafter Füllstoff für solche Gegenstände wie Reifenlaufflächen und Seitenwände ist Ruß von Verstärkungsqualität, der von 10 bis 100 phr, alternativ 20 bis 90 phr, alternativ 30 bis 80 phr, alternativ 40 bis 80 phr und alternativ 50 bis 80 phr vorhanden sein kann, wobei ein Rußbereich jede obere phr-Grenze in Kombination mit jeder unteren phr-Grenze wie hier beschrieben sein kann. Brauchbare Rußsorten, die in RUBBER TECHNOLOGY 59–85 beschrieben sind, liegen im Bereich von N110 bis N990. Besonders erwünschte Ausführungsformen des erfindungsgemäß beispielsweise in Reifenlaufflächen brauchbaren Rußes sind N229, N351, N339, N220, N234 und N110, bereitgestellt in ASTM (D3037, D1510 und D3765). Ausführungsformen von erfindungsgemäß beispielsweise in Seitenwänden von Reifen brauchbarem Ruß sind N330, N351, N550, N650, N660 und N762. Ruße, die für Zwischenlagen und andere Luftbarrieren geeignet sind, schließen N550, N660, N650, N762, N990 und Regal 85 ein.

[0091] Wenn Ton als Füllstoff vorhanden ist, kann es in einer Ausführungsform ein quellbarer Ton sein, der

ganz oder teilweise mit einem Exfolierungsmittel exfoliert worden oder nicht exfoliert sein kann. Zu geeigneten quellbaren Tonmaterialien gehören natürliche oder synthetische Phyllosilikate, insbesondere Smektitone, wie Montmorillonit, Nontronit, Beidellit, Volkonskoit, Laponit, Hectorit, Saponit, Sauconit, Magadit, Kenyait, Stevenit sowie Vermiculit, Halloysit, Aluminatoxide, Hydrotalkit. Diese quellbaren Tone enthalten allgemein Teilchen, die eine Vielzahl von Silikatplättchen mit einer Dicke von 8 bis 12 Å enthalten und austauschbare Kationen wie Na^+ , Ca^{+2} , K^+ oder Mg^{+2} enthalten, die an den Zwischenschichtoberflächen vorhanden sind. Sie können mit Interkalierungstensiden oder -materialien, wie Alkylammoniumsalzen, oberflächenbehandelt (oder modifiziert) worden sein.

[0092] Der quellbare Ton kann durch Behandlung mit organischen Molekülen (Quell- oder Exfolierungs-"Mitteln" oder "Additiven"), die Ionenaustauschreaktionen mit den an Zwischenschichtoberflächen vorhandenen Kationen des Schichten aufweisenden Silikats eingehen können, exfoliert werden. Zu geeigneten Exfolierungsmitteln gehören kationische Tenside, wie Ammonium, Alkylamine oder Alkylammonium-(primär, sekundär, tertiär oder quaternär), Phosphonium- oder Sulfoniumderivate von aliphatischen, aromatischen oder arylaliphatischen Aminen, Phosphinen und Sulfiden. Erwünschte Aminverbindungen (oder das entsprechende Ammoniumion) sind jene mit der Struktur $\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}$, wobei R^2 , R^3 und R^4 in einer Ausführungsform C_1 - bis C_{30} -Alkyle sind, in einer anderen Ausführungsform C_1 - bis C_{20} -Alkyle oder Alkene sind, die gleich oder verschieden sein können. In einer Ausführungsform ist das Exfolierungsmittel sogenanntes langkettiges tertiäres Amin, wobei mindestens R^2 C_{14} - bis C_{20} -Alkyl oder Alken ist.

[0093] Die Füllstoffe können eine beliebige Größe haben und liegen typischerweise zum Beispiel im Bereich von etwa 0,0001 μm bis etwa 100 μm . Siliciumdioxid soll sich hier auf Siliciumdioxid jedes Typs und jeder Teilchengröße oder anderes Kieselsäurederivat oder Kieselsäure beziehen, das/die durch Lösungs-, pyrogene oder ähnliche Verfahren behandelt worden ist und eine Oberfläche aufweist, einschließlich ausgefälltem unbehandeltem Siliciumdioxid, kristallinem Siliciumdioxid, kolloidalem Siliciumdioxid, Aluminium- oder Calciumsilikaten, pyrogener Kieselsäure und dergleichen.

[0094] In einigen Ausführungsformen werden in den elastomeren Zusammensetzungen ein oder mehrere Vernetzungsmittel verwendet, insbesondere wenn Siliciumdioxid der primäre Füllstoff ist oder in Kombination mit einem anderen Füllstoff vorhanden ist. Das Kopplungsmittel kann alternativ ein bifunktionales Organosilan-Vernetzungsmittel sein. Ein "Organosilan-Vernetzungsmittel" ist jeder Silan-gekoppelte Füllstoff und/oder Vernetzungsaktivator und/oder Silan-Verstärkungsmittel, das Fachleuten bekannt ist, einschließlich, aber nicht begrenzt auf Vinyl triethoxysilan, Vinyl-tris-(β -methoxyethoxy)silan, Methacryloylpropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltriethoxysilan (im Handel als A1100 von Witco erhältlich), γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan (A189 von Witco) und dergleichen sowie Mischungen davon. In einer Ausführungsform wird Bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (im Handel als Si69 von Degussa erhältlich) verwendet.

[0095] In der Zusammensetzung können auch andere Additive vorhanden sein. Zu anderen Additiven gehören, ohne darauf begrenzt zu sein, Weichmacher, Klebrigmacher, Streckungsmittel, chemische Konditionierungsmittel, Homogenisierungsmittel und Peptisierungsmittel, wie Mercaptane, Wachse, Harze, Baumharze und dergleichen.

[0096] Die Zusammensetzungen enthalten typischerweise andere Komponenten und Additive, die in Kautschukgemischen gebräuchlich verwendet werden, wie effektive Mengen anderer nicht verfärbter und nicht verfärbender Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Beschleuniger, Vernetzungs- und Härtungsmaterialien, Antioxidantien, Antiozonmittel. Zu allgemeinen Klassen von Beschleunigern gehören Amine, Diamine, Guanidine, Thioharnstoffe, Thiazole, Thiurame, Sulfenamide, Sulfenimide, Thiocarbamate, Xanthate und dergleichen. Vernetzungs- und Härtungsmittel beinhalten Schwefel, Zinkoxid und Fettsäuren. Es können auch Peroxid-Härtungssysteme verwendet werden. Die Komponenten und andere Härtungsmittel sind in der Regel in 0,1 bis 10 phr in der Zusammensetzung vorhanden.

[0097] Polymergemische, beispielsweise jene, die zur Reifenherstellung verwendet werden, sind allgemein vernetzt. Bekannt ist, dass die physikalischen Eigenschaften, Leistungscharakteristika und die Dauerhaftigkeit der vulkanisierten Kautschukkomponenten direkt mit der Anzahl (Vernetzungsdichte) und dem Typ der Vernetzungen in Beziehung stehen, die während der Vulkanisierungsreaktion gebildet werden. (Siehe z. B. Helt et al., The Post Vulcanization Stabilization for NR, RUBBER WORLD 18-23 (1991)). Polymergemische können allgemein durch Zusatz von Härtungsmolekülen, beispielsweise Schwefel, Metalloxiden, organometallischen Verbindungen, Radikalinitiatoren, und anschließendes Erwärmen vernetzt werden. Insbesondere die folgenden Metalloxide sind allgemein brauchbare Härtungsmittel: ZnO , CaO , MgO , Al_2O_3 , CrO_3 , FeO , Fe_2O_3 und NiO . Diese Metalloxide können allein oder zusammen mit dem entsprechenden Metall-Fettsäure-Komplex (z. B.

Zinkstearat, Calciumstearat) oder unter Zusatz der organischen und Fettsäuren allein, wie Stearinsäure, und gegebenenfalls anderen Härtungsmitteln, wie Schwefel oder einer Schwefelverbindung, einer Alkylperoxidverbindung, Diaminen oder Derivaten davon (z. B. DIAK-Produkten, angeboten von DuPont) verwendet werden. (Siehe auch Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals, RUBBER WORLD 25–30 (1993)). Dieses Verfahren zum Härten von Elastomeren kann beschleunigt werden und wird oft zur Vulkanisierung von Elastomerezusammensetzungen verwendet.

[0098] Die Beschleunigung des Härtungsprozesses kann bewirkt werden, indem der Zusammensetzung eine Menge eines Beschleunigers, oft eine organische Verbindung, zugefügt wird. Der Mechanismus zur beschleunigten Vulkanisation des Naturkautschuks beinhaltet komplexe Interaktionen zwischen dem Härtungsmittel, Beschleuniger, Aktivatoren und Polymeren. Idealerweise wird das gesamte Härtungsmittel zur Bildung effektiver Vernetzungen verbraucht, die zwei Polymerketten miteinander verbinden und die Gesamtfestigkeit der Polymermatrix erhöhen. In der Technik sind zahlreiche Beschleuniger bekannt und schließen die Folgenden ein, wenn auch nicht auf diese begrenzt: Stearinsäure, Diphenylguanidin (DPG), Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), 4,4'-Dithiodimorpholin (DTDM), Tetrabutylthiuramdisulfid (TBTD), 2,2'-Benzothiazylbisulfid (MBTS), Hexamethylen-1,6-bisthiosulfat-dinatriumsalzdihydrat (im Handel angeboten als DURALINK™ HTS von Flexsys), 2-(Morpholinthio)benzothiazol (MBS oder MOR), Zusammensetzungen von 90% MOR und 10% MBTS (MOR 90), N-tert.-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid (TBBS) und N-Oxydiethylthiocarbonyl-N-oxydiethylensulfonamid (OTOS), Zink-2-ethylhexanoat (ZEH) und "Thioharnstoffe".

[0099] Die Materialien werden durch konventionelle Mittel, die Fachleuten bekannt sind, in einer Einzelstufe oder in Stufen gemischt. Der Ruß wird in einer Ausführungsform in einer anderen Stufe als Zinkoxid und andere Härtungsaktivatoren und Beschleuniger zugefügt. In einer anderen Ausführungsform werden Antioxidantien, Antiozonmittel und Verarbeitungsmaterialien in einer Stufe zugefügt, nachdem der Ruß mit der elastomeren Zusammensetzung verarbeitet worden ist, und Zinkoxid wird in einer letzten Stufe zugegeben, um den Modul des Komposts zu maximieren. In einer Ausführungsform wird eine Verarbeitungssequenz aus zwei oder drei (oder mehr) Stufen verarbeitet. Weitere Stufen können inkrementelle Zugaben von Füllstoff und Verarbeitungshilfsmitteln beinhalten.

[0100] Die Zusammensetzungen können vulkanisiert werden, indem sie gemäß einem beliebigen konventionellen Vulkanisationsverfahren Wärme oder Strahlung ausgesetzt werden. Die Vulkanisation wird in einer Ausführungsform typischerweise bei einer Temperatur im Bereich von 100°C bis 250°C, in einer anderen Ausführungsform 150°C bis 200°C für etwa 1 bis 150 Minuten durchgeführt.

Mikroschichtverbund

[0101] Die erfindungsgemäßen Mikroschichtverbünde und -gegenstände können mit jedem Mittel hergestellt werden, das in der Technik bekannt ist, wie Laminierung, Beschichten, Binden, Adhäsion und Coextrusion.

[0102] Die Mikroschichtverbünde und -gegenstände können beispielsweise durch Coextrusion gefertigt werden. Derartige Verfahren und Vorrichtungen sind in der Technik bekannt. W. J. Schrenk und T. Alfrey, Jr., Some Physical Properties of Multilayered Films, 9 POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, 393–99 (1969), und US 3,557,265, US 3,565,985, US 3,687,589, US 3,759,647, US 3,773,882, US 3,884,606, US 4,965,135, US 5,094,793, US 5,094,788 und US 5,389,324 offenbaren beispielsweise Vorrichtungen und Verfahren, die zur Herstellung von coextrudierten mehrschichtigen Verbunden und Mikroschichtverbunden geeignet sind. Siehe für die allgemeinen Prinzipien auch US 3,711,176, US 6,379,791, US 6,630,239, die US-Patentanmeldung 2002/0132925, WO 00/76765 A1 und WO 00/15067 A1.

[0103] In einer Ausführungsform werden verschiedene geschmolzene Ströme zu einem Extrusionsdüsenauslass transportiert und in der Nähe des Auslasses miteinander verbunden. In einer Ausführungsform wird eine Multiplikationsdüse verwendet, wie die von Schrenk und Alfrey entworfene Multiplikationsdüse. Der genaue Extruder variiert in Abhängigkeit von der Endanwendung, und seine Auswahl ist für den Fachmann offensichtlich. Eine Reihe brauchbarer Extruder sind bekannt und schließen Ein- und Doppelschneckenextruder, Batch-Off-Extruder und dergleichen ein. Konventionelle Extruder sind im Handel von zahlreichen Anbietern erhältlich, wie von Berlyn Extruders (Worcester, Mass., USA), Bonnot Manufacturing (Uniontown, Ohio, USA), Killion Extruders (Cedai Grove, N. J., USA) und Leistritz Corp. (Sommerville, N. J., USA). Brauchbar ist ein Verfahren, das in bestimmten Ausführungsformen Verbunde mit mehreren stratifizierten Schichten mit Hunderten und mitunter Tausenden alternierender Schichten produziert. Die Schichten können in einigen Ausführungsformen eine Dicke von wenigen Mikrometern haben, wie 5 µm, 4 µm oder 5 µm bis weniger als 1 µm. Der Mikroschichtverbund kann in anderen Ausführungsformen eine Vielzahl von Schichten von 15 nm bis 2 µm,

alternativ 10 nm bis 2 µm und alternativ 1 nm bis 2 µm haben. Die Schichtdicke kann in Abhängigkeit von den gewünschten Eigenschaften für die Endanwendung entweder eine gleichförmige oder variable Dicke sein.

[0104] Die erfindungsgemäßen Mikroschichtverbunde und -gegenstände können mehrere Schichten aufweisen. Die Schichten können ein Einzelmaterial oder Gemische von Materialien sowie mehrere Schichten unterschiedlicher Materialien in jeder Einzelschicht aufweisen. Die Schichten können auch unterschiedliche Materialien in der Gesamtform des Mikroschichtverbunds und des Gegenstands enthalten.

[0105] In bestimmten Ausführungsformen können die Mikroschichtverbunde und -gegenstände beispielsweise sich wiederholende Schichten einer AB-Struktur enthalten. In einem anderen Beispiel können die Mikroschichtverbunde und -gegenstände beispielsweise sich wiederholende Schichten einer ABC-Struktur enthalten. In anderen Beispielen können die Mikroschichtverbunde und -gegenstände sich wiederholende Einheitsmuster aufweisen, wie ABCABC oder ABCBACB.

[0106] In anderen Beispielen können die Mikroschichtverbunde und Gegenstände eine $(AB)_n$ -Form aufweisen, wobei n eine ganze Zahl von 50 bis 50.000 ist, wobei entweder A- und/oder B-Schichten als äußerste Schichten vorliegen (z. B. $(AB)_nA$, $(BA)_nB$ oder $(AB)_n$), einschließlich, jedoch nicht begrenzt auf $A(BA)_nBA$ and $ACBC(ACBC)_nA$.

[0107] Die Zusammensetzung des Mikroschichtverbunds kann A, B, C oder mehr Schichten in jeglicher Proportion enthalten, wie durch ihre erwünschte Anwendung diktiert wird. Zur Verwendung in Reifenzwischenlagenanwendungen, wo die Materialien einen niedrigen Modul und eine hohe Elastizität haben, ist beispielsweise etwa $1 \cdot 10^6$ Pa bei 500% Verformung bis etwa $1 \cdot 10^5$ Pa bei 50% Verformung geeignet. Fachleute werden leicht die Zusammensetzungen erkennen, die einen niedrigen Modul und hohe Elastizität verleihen, um niedrige Volumenfraktionen des Thermoplasten mit hoher Barrierewirkung zu enthalten. Ein weiteres Beispiel kann weniger als 20% der thermoplastischen Phase mit hoher Barrierewirkung enthalten. Andere Beispiele schließen Zusammensetzungen ein, die weniger als etwa 10% der thermoplastischen Phase mit hoher Barrierewirkung enthalten. Weitere Beispiele schließen jene ein, die etwa 5% der thermoplastischen Phase mit hoher Barrierewirkung enthalten.

[0108] Eine weitere Überlegung bei einem Mikroschichtverbund, der in einer Reifenzwischenlage verwendet wird, ist die Reihenfolge der individuellen Schichten. Die Schichtstruktur ist in einer Ausführungsform so, dass die äußerste Schicht die größte Wechselwirkung mit der Innenseite des Reifens hat. Dies bedeutet im Allgemeinen, dass die äußerste Schicht in dem Verbund die Elastomerphase oder eine zusätzliche optionale Bindungsphase ist. Eine äußerste Elastomerphase ist beispielsweise eine Zusammensetzung, die ein halogeniertes Poly(isobutylen-co-isopren) oder ein bromiertes Poly(isobutylen-co-4-methylstyrol) enthält.

Industrielle Anwendbarkeit

[0109] Die erfindungsgemäßen Mikroschichtverbunde und -gegenstände werden in verschiedenen Luftbarriereanwendungen eingesetzt, wobei der Gegenstand in einer Ausführungsform ausgewählt ist aus Zwischenlagen, Innenschläuchen und Lufthüllen. Zu anderen brauchbaren Waren gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Dichtungen, Halterungen, Formwaren, Dichtungen, Ringstrukturen, Kabelgehäuse und andere Gegenstände, die in THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 637-772 (R. T. Vanderbilt Company, Inc. 1990) offenbart sind.

Prophetisches Beispiel

Prophetisches Beispiel zur Herstellung von Mikroschichtverbänden mit Parallelschichten

[0110] Zur Herstellung von Proben mit einem Zuführungsblock, der eine Struktur mit 24 alternierenden Schichten aus Elastomer und thermoplastischem Harz mit hoher Barrierewirkung produziert, kann das folgende Verfahren durchgeführt werden. Die primäre Coextrusionsanlage kann aus einem Einschneckenextruder mit 30 mm Durchmesser, Verhältnis von Länge zu Durchmesser (L/D) 24:1 für das Elastomer und einem Einschneckenextruder für das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung mit 19 mm Durchmesser, L/D 24:1, hergestellt werden. Diese Extruder können mit einem Zuführungsblock verbunden werden, der zur Herstellung der gewünschten Mikroschichtstruktur entworfen worden ist, die aus 10 thermoplastischem Harz mit hoher Barrierewirkung und 90% Elastomerschicht besteht. Bei einem typischen Versuch wird die Coextrusionsanlage für eine angegebene Zeit, wie mindestens dreißig Minuten, laufen gelassen, um zu gewährleisten, dass die Bedingungen im stationären Zustand erreicht worden sind. Eine normale Extrusionsgeschwindigkeit

ist ungefähr 3 kg/h. Die coextrudierten Strukturen können bei ungefähr 200°C extrudiert werden.

[0111] In [Fig. 1](#) ist ein Schemadiagramm einer Anordnung eines Zuführungsblocks und der Extruder gezeigt. [Fig. 1](#) zeigt insbesondere einen ersten Extruder **1** und einen zweiten Extruder **3** mit einem Zuführungsblock **5** zusammen mit Temperaturfühlern **7** mit variabler Tiefe. Indem die Zahl der Schichten erhöht wird, wird der Einfluss von Fehlern in jeder Schicht der zweischichtigen Struktur minimiert.

[0112] Das Erhöhen der Zahl der Schichten auf 256 erhöht außerdem die Gesamtausgewogenheit von mechanischen und Barriereigenschaften wesentlich. Es kann durch Konstruieren eines Zuführungsblocks erreicht werden, der coextrudierte Strukturen mit 256 alternierenden Schichten produzieren kann. Ein Schemadiagramm der Art von Einsatzmaterialblock, die zur Herstellung dieser Struktur verwendet wird, wird in [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) gezeigt. [Fig. 2](#) zeigt insbesondere eine Vorderansicht eines Einsatzmaterialblocks **5** mit einem Zufluss **11** und einem Abfluss **9**. [Fig. 3](#) zeigt eine Seitenansicht eines Zuführungsblocks **5** mit einem ersten Zufluss **13** und einem zweiten Zufluss **15** zusammen mit einem Abfluss **17**. Alle Schichten sind recht gleichförmig und parallel.

[0113] Eine wichtige Beobachtung bei der 256-Schichtenstruktur ist, dass einige Schichtdefekte durch das Dünnerwerden der Schichten eingebracht werden, der Gesamtbeitrag einer individuellen Schicht auf die Leistung jedoch deutlich minimiert wird. Strukturen mit mehr als 4096 alternierenden Schichten können nach ähnlichen Methoden und mit ähnlichen Geräten hergestellt werden.

[0114] Die folgende Tabelle illustriert spezielle Kombinationen von elastomeren Zusammensetzungen und thermoplastischen Harzen mit hoher Barrierewirkung zusammen mit ihrer Barriereleistung. Derartige Kombinationen sind zur Durchführung der Erfindung geeignet. Andere Kombinationen sind auch geeignet und für einen Fachmann offensichtlich.

Tabelle 2. Barriereleistung

	10 Vol.% Barriere­mikroschicht	5 Vol.% Barriere­mikroschicht
	$\cdot 10^8 \text{ [cm}^3\text{]}/[\text{cm}]\text{[cm}^2\text{]}\text{[s]}\text{[atm]}$	$\cdot 10^8 \text{ [cm}^3\text{]}/[\text{cm}]\text{[cm}^2\text{]}\text{[s]}\text{[atm]}$
Butylkautschuk/Nylon	0,39	0,56
Butylkautschuk/Mylar	0,39	0,56
Butylkautschuk/PVOH	0,13	0,23
Butylkautschuk/PVC12	0,07	0,12
EPDM/Nylon	0,57	1,09
EPDM/Mylar	0,57	1,09
EPDM/PVOH	0,15	0,29
EPDM/PVC12	0,07	0,14
SBR*/Nylon	0,53	0,52
SBR/Mylar	0,53	0,52
SBR/PVOH	0,14	0,14
SBR/PVC12	0,07	0,07
NR**/Nylon	0,58	1,13
NR/Mylar	0,58	1,13
NR/PVOH	0,15	0,30
NR/PVC12	0,07	0,14
BR***/Nylon	0,58	1,11
BR/Mylar	0,58	1,11
BR/PVOH	0,15	0,29
BR/PVC12	0,07	0,14

* SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk),

** NR (Naturkautschuk),

*** BR (Polybutadienkautschuk)

[0115] Wenn hier numerische untere Grenzwerte und numerische obere Grenzwerte aufgeführt werden, kommen Bereiche von jeder Untergrenze bis zu jeder Obergrenze in Frage.

Patentansprüche

1. Mikroschichtverbund, der
 - (a) eine elastische Zusammensetzung, die von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten enthält, und
 - (b) ein thermoplastisches Harz mit hoher Barriere­wirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Polyester, Poly(vinylalkohol), Poly(vinylchlorid) und Polyamid enthält.
2. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, der mindestens 1600 Schichten enthält.
3. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, der mehrere Schichten enthält, wobei die Schichten eine Dicke von weniger als 2 µm aufweisen.
4. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei der die elastomere Zusammensetzung Einheiten ausgewählt aus Isobutylen, Isobuten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten, 1-Buten, 2-Buten, Methylvinylether, Inden, Vinyltrimethylsilan, Hexen, 4-Methyl-1-penten, Isopren, Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien,

Myrcen, 6,6-Dimethylfulven, Hexadien, Cyclopentadien, Piperylen, Styrol, Chlorstyrol, Methoxystyrol, Inden und Indenderivaten, α -Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol und p-Methylstyrol, und p-tert-Butylstyrol enthält.

5. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung halogenierte von C₄-bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten enthält.

6. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung von Alkylstyrol abgeleitete Einheiten enthält.

7. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung von einem Terpolymer abgeleitete Einheiten enthält.

8. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung von einem Ethylen-Propylen-Kautschuk abgeleitete Einheiten enthält.

9. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung Einheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien und Dicyclopentadien enthält.

10. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung ferner Einheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Naturkautschuken, Polyisoprenkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Polybutadienkautschuk, Isopren-Butadien-Kautschuk (IBR), Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk (SIBR), Ethylen-Propylen-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), maleiertem EPDM, Polysulfid, Nitrilkautschuk, Propylenoxidpolymeren, Poly(isobutylene-co-p-methylstyrol), halogeniertem Poly(isobutylene-co-p-methylstyrol), Poly(isobutylene-co-cyclopentadien), halogeniertem Poly(isobutylene-co-cyclopentadien), Poly(isobutylene-co-isopren-co-p-methylstyrol), halogeniertem Poly(isobutylene-co-isopren-co-p-methylstyrol), Poly(isobutylene-co-isopren-co-styrol), halogeniertem Poly(isobutylene-co-isopren-co-styrol), Poly(isobutylene-co-isopren-co- α -methylstyrol), halogeniertem Poly(isobutylene-co-isopren-co- α -methylstyrol) und Mischungen davon enthält.

11. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Polycaprolactam (Nylon-6), Polylaurylactam (Nylon-12), Polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6) Polyhexamethylenazelaamid (Nylon-6,9), Polyhexamethylensebacamid (Nylon-6,10), Polyhexamethylenisophthalamid (Nylon-6, IP) und dem Kondensationsprodukt von 11-Aminoundecansäure (Nylon-11) sowie Mischungen davon.

12. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung ein Verarbeitungshilfsmittel ausgewählt aus mindestens einem von paraffinischen Ölen, aromatischen Ölen, naphthenischen Ölen und Polybutenen enthält.

13. Mikroschichtverbund nach Anspruch 12, bei dem die elastomere Zusammensetzung 2 bis 20 phr des Verarbeitungsmittels enthält.

14. Mikroschichtverbund nach Anspruch 13, bei dem die elastomere Zusammensetzung 1 bis 15 phr des Verarbeitungsmittels enthält.

15. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung einen Füllstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Ruß, modifiziertem Ruß, Silikaten, exfoliertem Ton, teilweise exfoliertem Ton, modifiziertem exfoliertem Ton, modifiziertem teilweise exfoliertem Ton und Mischungen davon enthält.

16. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem die elastomere Zusammensetzung ein Härtungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Schwefel, Verbindungen auf Schwefelbasis, Metalloxiden, Metalloxydkomplexen, Fettsäuren, Peroxiden, Diaminen und Mischungen davon enthält.

17. Mikroschichtverbund nach Anspruch 1, bei dem das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Poly(trans-1,4-cyclohexylen), Poly(trans-1,4-cyclohexylensuccinat), Poly(trans-1,4-cyclohexylenadipat), Poly(cis-1,4-cyclohexandimethylen)oxalat, Poly(cis-1,4-cyclohexandimethylen)succinat, Polyethylenterephthalat, Polytetramethylentereph-

thalat und Polytetramethylenisophthalat sowie Mischungen davon.

18. Luftbarriere, die einen Mikroschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche aufweist, wobei die elastomere Zusammensetzung und das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung in Mikroschichten coextrudiert sind, um den Mikroschichtverbund herzustellen.

19. Verfahren zur Herstellung eines Verbundgegenstands aus einem Mikroschichtverbund, bei dem in Stufen eine elastomere Zusammensetzung, die von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten enthält, und ein thermoplastisches Harz mit hoher Barrierewirkung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Polyester, Poly(vinylalkohol), Poly(vinylchlorid) und Polyamid unter Bildung eines Gemisches gemischt werden, das Gemisch schmelzverarbeitet wird und das Gemisch in Mikroschichten coextrudiert wird, um den Verbundgegenstand zu bilden.

20. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem das Gemisch ferner gehärtet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem das Härten die Verwendung eines Härtungsmittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Schwefel, Verbindungen auf Schwefelbasis, Metalloxiden, Metalloxidkomplexen, Fettsäuren, Peroxiden, Diaminen und Mischungen davon beinhaltet.

22. Verfahren nach Anspruch 19, bei dem das thermoplastische Harz mit hoher Barrierewirkung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus mindestens einem von Poly(trans-1,4-cyclohexylen), Poly(trans-1,4-cyclohexylensuccinat), Poly(trans-1,4-cyclohexylenadipat), Poly(cis-1,4-cyclohexandimethylen)oxalat, Poly-(cis-1,4-cyclohexandimethylen)succinat, Polyethylenterephthalat, Polytetramethylenterephthalat und Polytetramethylenisophthalat sowie Mischungen davon.

23. Reifen, der eine Luftbarriere aufweist, die einen Mikroschichtverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 enthält.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

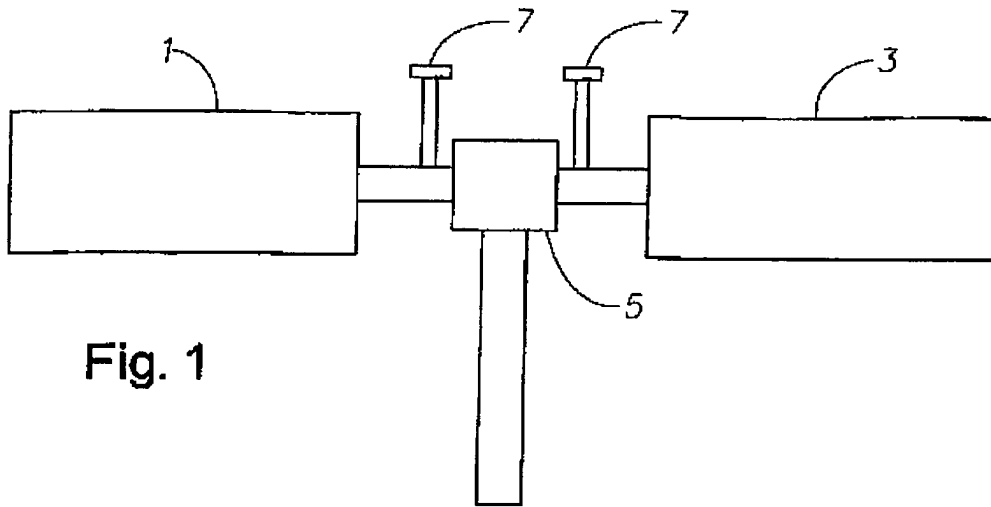


Fig. 1

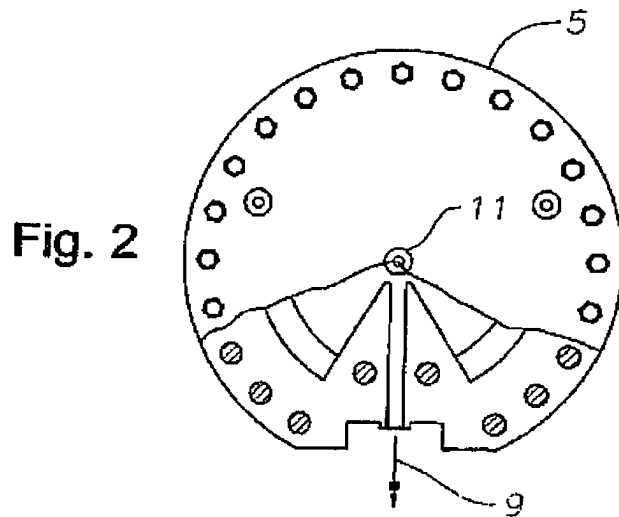


Fig. 2

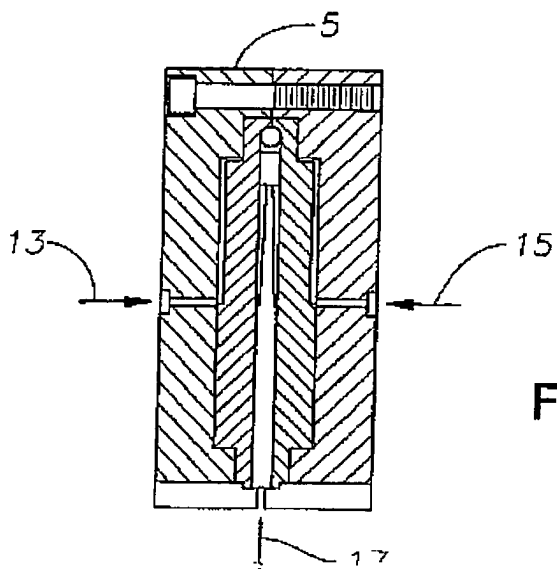


Fig. 3