



(51) МПК
B32B 25/04 (2006.01)
B29C 47/06 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

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

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006118153/04**, **27.08.2004**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.08.2004

(30) Конвенционный приоритет:
27.10.2003 US 60/514,697

(43) Дата публикации заявки: **10.12.2007**

(45) Опубликовано: **27.11.2009** Бюл. № 33

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 6586354 B1**, **01.07.2003**. **US 2003/0031837 A1**, **13.02.2003**. **US 2002/0187289 A1**, **12.12.2002**. **WO 03/011917 A1**, **13.02.2003**. **US 6127026 A**, **03.10.2000**. **RU 2167896 C2**, **27.05.2001**.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **29.05.2006**

(86) Заявка РСТ:
US 2004/028105 (**27.08.2004**)

(87) Публикация РСТ:
WO 2005/044557 (**19.05.2005**)

Адрес для переписки:
**101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
 кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
 И.А.Веселищкой, рег. № 11**

(72) Автор(ы):

**ДАЙАС Антони Джей (US),
 БРАНТ Патрик (US),
 ЦЗОУ Энди Хайшун (US),
 ЧЖАО Руй (US),
 ДУВДЕВАНИ Айлан (US)**

(73) Патентообладатель(и):

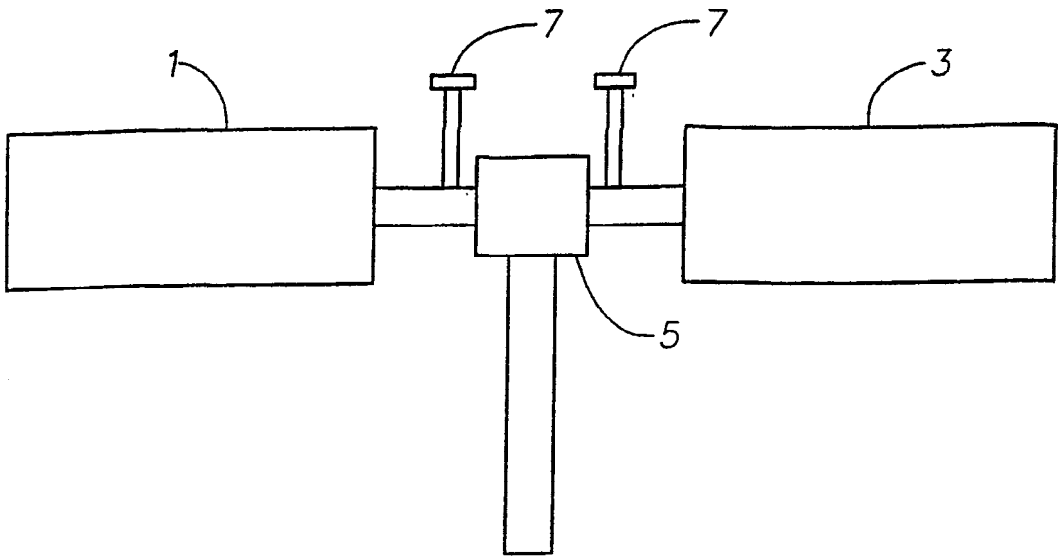
**ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС
 ИНК. (US)**

(54) МИКРОСЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ И СПОСОБЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к микрослоистым композитам для применения в пневматических диафрагмах, в частности во внутренних оболочках шин. Микрослоистый композит изготавливают из эластомерной композиции, включающей по меньшей мере один эластомер, представляющий собой гомополимер или сополимер дериватизированных из изоолефина с C₄ по C₇ звеньев, и термопластичной смолы с

высокими барьерными свойствами, выбранной из группы, включающей по меньшей мере одно из сложного полиэфира, поливинилового спирта, поливинилхлорида и полиамида. Композит получают совместным экструдированием смеси в виде микрослоев. Технический результат состоит в улучшении барьерных свойств - воздухо непроницаемости микрослоистого композита. 4 н. и 16 з.п. ф-лы, 3 ил., 2 табл.



ФИГ. 1

RU 2374076 C2

RU 2374076 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
B32B 25/04 (2006.01)
B29C 47/06 (2006.01)
C08L 23/20 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006118153/04, 27.08.2004**
(24) Effective date for property rights:
27.08.2004
(30) Priority:
27.10.2003 US 60/514,697
(43) Application published: **10.12.2007**
(45) Date of publication: **27.11.2009 Bull. 33**
(85) Commencement of national phase: **29.05.2006**
(86) PCT application:
US 2004/028105 (27.08.2004)
(87) PCT publication:
WO 2005/044557 (19.05.2005)

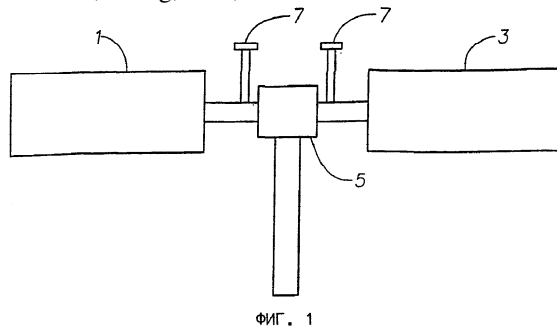
Mail address:
**101000, Moskva, M.Zlatoustinskij per., 10, kv.15,
"EVROMARKPAT", pat.pov. I.A.Veselitskoj, reg.
№ 11**

(72) Inventor(s):
**DAJAS Antoni Dzhej (US),
BRANT Patrik (US),
TsZOU Ehndi Khajshun (US),
ChZhAO Ruj (US),
DUVDEVANI Ajlan (US)**
(73) Proprietor(s):
**EhKSONMOBIL KEMIKEhL PEJTENTS INK.
(US)**

(54) MICROLAYER COMPOSITES AND METHODS OF THEIR MANUFACTURING

(57) Abstract:
FIELD: composite materials.
SUBSTANCE: invention is related to microlayer composites for application in pneumatic diaphragms, in particular in internal shells of tyres. Microlayer composite is made of elastomer composition, including at least one elastomer, which represents homopolymer or copolymer of links derived from isoolefine from C₄ to C₇, and thermoplastic resin with high barrier properties selected from group, including at least one component from complex polyether, polyvinyl alcohol, polyvinyl chloride and polyamide. Composite is made by joint extrusion of

mixture in the form of microlayers.
EFFECT: improved barrier properties of air impermeability of microlayer composite.
20 cl, 3 dwg, 2 tbl, 1 ex



RU 2 374 076 C2

RU 2 374 076 C2

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к микрослоистым композитам, изготовленным из смесей эластомерных композиций и термопластичных смол с высокими барьерными свойствами, для применения в пневматических диафрагмах, в частности во внутренних оболочках шин. По изобретению также предлагаются способы изготовления микрослоистых композитов, в частности с применением совместной экструзии микрослоев.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Совместная экструзия листовых материалов и других изделий, где толщины отдельных слоев составляют порядка микрометров, известна. Так, например, в работе Schrenk, W.J., Alfrey, T., Jr., Some Physical Properties of Multilayered Films, 9 Polymer Engineering and Science, 393-99 (1969), и в US №№3557265, 3565985, 3687589, 3759647, 3773882, 3884606, 5094793, 5094788 и 5389324 описаны устройства и способы изготовления композитов с использованием совместно экструдированных термопластичных полимерных материалов, обладающих по существу одинаковыми толщинами слоев. Совместную экструзию микрослоев следует отличать от обычной многослойной совместной экструзии, которая, как правило, включает изготовление меньше примерно пятнадцати слоев. Такие оборудование и способ в настоящее время применяют во множестве областей технологии от клеев до пленок (см., например, US №№3711176, 6379791, 6630239. US Pat. App. 2002/0132925, WO 00/76765 A1 и WO 00/15067 A1). Однако такие устройства и способы до сих пор еще применяют во всех тех областях техники, где они могут обеспечить необходимые свойства для конечных целей применения продукции.

Ссылки на описание других известных технических решений включают US №№4874568, 6127026, 6586354, публикации заявок US №№2002/187289 A1, 2003/031837 A1, WO 03/011917 и EP 0857761 A.

US 6586354 B1 описывает воздухопроницаемую мультимикрослоистую термопластичную пленочную структуру и метод ее получения, а также применения в пленках одноразового использования. Пленка имеет разлагаемый полимерный слой и термопластичный эластомерный слой, и необязательно содержит наполнители. Мультимикрослоистые пленки могут формироваться способом со-экструзии.

EP 0857761 A1 описывает пневматическую шину, имеющую защищающий от проникновения воздуха слой, включающий имеющую низкую проницаемость термопластичную эластомерную композицию, включающую термопластичный эластомер, имеющий термопластичную смолистую композицию в качестве непрерывной фазы и резиновую композицию в качестве дисперсионной фазы. Мультислойные микрослоистые композиции не описаны.

Следовательно, создание изобретения удовлетворяет эту потребность, предлагая микрослоистые композиты, изготовленные из смесей эластомерных композиций и термопластичных смол с высокими барьерными свойствами для применения в пневматических диафрагмах. В различных вариантах выполнения изобретения обеспечивается по меньшей мере одно из следующих целевых свойств: воздухонепроницаемость, стойкость против теплового старения, озono- и атмосферостойкость, демпфирование колебаний, влагостойкость и/или химическая стойкость. По изобретению также предлагаются способы изготовления микрослоистых композитов из смесей эластомерных композиций и термопластичных смол с высокими барьерными свойствами.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном из вариантов по изобретению предлагается микрослоистый композит, включающий: (а) эластомерную композицию и (б) термопластичную смолу с высокими барьерными свойствами.

5 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, микрослоистый композит может включать по меньшей мере 25 слоев.

В любом из вариантов, описанных в этом разделе, микрослоистый композит может включать по меньшей мере 400 слоев.

10 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, микрослоистый композит может включать по меньшей мере 800 слоев.

В любом из вариантов, описанных в этом разделе, микрослоистый композит может включать по меньшей мере 1600 слоев.

В любом из вариантов, описанных в этом разделе, микрослоистый композит может включать по меньшей мере 3200 слоев.

15 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, микрослоистый композит может включать по меньшей мере 6400 слоев.

В любом из вариантов, описанных в этом разделе, микрослоистый композит может включать множество слоев, где слои обладают толщиной от меньше 2 мкм.

20 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, эластомерная композиция включает звенья, выбранные из изобутилена, изобутена, 2-метил-1-бутена, 3-метил-1-бутена, 2-метил-2-бутена, 1-бутена, 2-бутена, метилвинилового эфира, индена, винилтриметилсилана, гексена, 4-метил-1-пентена, изопрена, бутадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, мирцена, 6,6-диметилфульвена, гексадиена, 25 циклопентадиена, пиперилена, стирола, хлорстирола, метоксистирыла, индена и производных индена, α -метилстирола, о-метилстирола, м-метилстирола, п-метилстирола и п-трет-бутилстирола.

30 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, эластомерная композиция может включать дериватизированные из изоолефина с C_4 по C_7 звенья.

В любом из вариантов, описанных в этом разделе, эластомерная композиция может включать галоидированные дериватизированные из изоолефина с C_4 по C_7 звенья.

35 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, эластомерная композиция может включать дериватизированные из алкилстирола звенья.

В любом из вариантов, описанных в этом разделе, эластомерная композиция может включать звенья, дериватизированные из тройного сополимера.

В любом из вариантов, описанных в этом разделе, эластомерная композиция может включать звенья, дериватизированные из этилен-пропиленового каучука.

40 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, эластомерная композиция может включать звенья, выбранные из группы, включающей по меньшей мере один из этилиденнорборнена, 1,4-гексадиена и дициклопентадиена.

45 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, эластомерная композиция далее может включать звенья, выбранные из группы, включающей по меньшей мере один из натуральных каучуков, изопренового каучука, бутадиен-стирольного каучука (БСК), бутадиенового каучука, изопрен-бутадиенового каучука (ИБК), стирол-изопрен-бутадиенового каучука (СИБК), этилен-пропиленового каучука, этилен-пропилен-диенового каучука (ТЭПД), маленизированного ТЭПД, 50 полисульфида, бутадиен-нитрильного каучука, пропиленоксидных полимеров, изобутилен/п-метилстирольного, галоидированного изобутилен/п-метилстирольного сополимеров, изобутилен-циклопентадиенового, галоидированного изобутилен-циклопентадиенового, изобутилен-изопрен/п-метилстирольного,

галоидированного изобутилен-изопрен/п-метилстирольного, изобутилен-изопрен-стирольного, галоидированного изобутилен-изопрен-стирольного, изобутилен-изопрен/ α -метилстирольного, галоидированного изобутилен-изопрен/ α -метилстирольного сополимеров и их смесей.

5 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, термопластичная смола с высокими барьерными свойствами может быть выбрана из группы, включающей по меньшей мере один из поликапролактама (наylon 6), полилауриллактама (наylon-12), полигексаметиленадипаида (наylon 6,6), полигексаметиленазелаида (наylon 6,9),
10 полигексаметиленсебацаида (наylon 6,10), полигексаметиленизофталаида (наylon 6, ИФ), продукта поликонденсации 11-аминоундекановой кислоты (наylon-11) и их смесей.

15 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, термопластичная смола с высокими барьерными свойствами может быть выбрана из группы, включающей по меньшей мере один из сложного полиэфира, поливинилового спирта, поливинилхлорида и полиаида.

20 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, проницаемость термопластичной смолы с высокими барьерными свойствами может быть ниже проницаемости эластомерной композиции на коэффициент от 3 до 1000.

25 В любом из вариантов, описанных в этом разделе, термопластичная смола с высокими барьерными свойствами может быть выбрана из группы, включающей по меньшей мере один из поли(транс-1,4-циклогексилена), поли(транс-1,4-циклогексиленсукцината), поли(транс-1,4-циклогексиленадипата), поли(цис-1,4-циклогександиметилен)оксалата,
30 поли(цис-1,4-циклогександиметилен)сукцината, полиэтилентерефталата, политетраметилентерефталата, политетраметиленизофталата и их смесей.

35 В других вариантах пневматическая диафрагма может включать микрослоистые композиты, как они представлены выше. Пневматическая диафрагма может представлять собой внутреннюю оболочку шины, камеру или воздушный патрубк. Шина может включать пневматическую диафрагму любого из предыдущих вариантов.

40 Тем не менее в еще одном варианте выполнения изобретения предлагается пневматическая диафрагма, включающая микрослоистый композит, включающий: (а) эластомерную композицию и (б) термопластичную смолу с высокими барьерными свойствами, где эластомерную композицию и термопластичную смолу с высокими барьерными свойствами совместно экструдируют в виде микрослоев с получением микрослоистого композита.

45 По изобретению также предлагаются способы изготовления по любому из предыдущих вариантов. В конкретном варианте по изобретению предлагается способ изготовления композитного изделия, включающий следующие стадии: смешение эластомерной композиции и термопластичной смолы с высокими барьерными свойствами с получением смеси; обработка смеси в расплавленном состоянии и совместное экструдирование в виде микрослоев смеси с получением композитного изделия.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

50 На фиг.1 представлена схема процесса совместной экструзии микрослоев.

На фиг.2 представлен вид спереди подающего блока.

На фиг.3 представлен вид сбоку подающего блока.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Далее описаны различные конкретные варианты, версии и примеры выполнения

изобретения, включая иллюстративные варианты и определения, которые приняты в настоящем описании для понимания сущности заявленного изобретения. Однако с целью установить нарушение прав в отношении объема "изобретения" следует обратиться к пунктам прилагаемой формулы изобретения, включая их эквиваленты и элементы или ограничения, которые эквивалентны перечисленным. Любая ссылка на "изобретение" может быть ссылкой на одно или несколько, но необязательно на все изобретения, определяемые формулой изобретения. Ссылки на конкретные "варианты" следует истолковывать как соответствующие пунктам формулы изобретения, защищающим эти варианты, но не обязательно пунктам формулы изобретения, объем защиты которых выходит за рамки этих вариантов.

Понятие "част./100" означает частей на сто частей каучука и является мерой, общепринятой в данной области техники, в которой доли компонентов композиции определяют относительно основного эластомерного компонента, в пересчете на 100 мас. част. эластомера или эластомеров или в пересчете на 100 мас. част. эластомера плюс вспомогательный каучук, если он включен.

В приведенной в настоящем описании ссылке на "группы" Периодической таблицы элементов использована новая схема нумерации для групп Периодической таблицы элементов, которая представлена в Hawley's Condensed Chemical Dictionary 852 (издание 13-ое, 1997 г.).

Встречающееся в настоящем описании понятие "эластомер (эластомеры)" или "эластомерная композиция (композиции)" относится к любому полимеру или композиции полимеров, соответствующей определению по стандарту ASTM D1566. Понятия "эластомер" и "каучук", которые использованы в настоящем описании, можно применять как взаимозаменяемые.

Используемое в настоящем описании понятие "алкил" относится к парафиновой углеводородной группе, которая может быть дериватизирована из алкана удалением одного или нескольких водородных атомов у этого соединения, в частности такая как метильная группа (CH_3) или этильная группа (CH_2CH_3).

Используемое в настоящем описании понятие "алкенил" относится к ненасыщенной парафиновой углеводородной группе, которая может быть дериватизирована из алкана удалением одного или нескольких водородных атомов из этого соединения, в частности такая как этенильная группа, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, пропенильная группа или $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$.

Используемое в настоящем описании понятие "арил" относится к углеводородной группе, которая образует кольцевую структуру, характерную для ароматических соединений, таких как, например, бензол, нафталин, фенантрен, антрацен, и, как правило, обладает внутри своей структуры чередующейся двойной связью ("ненасыщенностью"). Таким образом, арильная группа представляет собой группу, дериватизированную из ароматического соединения удалением у этого соединения одного или нескольких водородных атомов, в частности такая как фенил или C_6H_5- .

Под понятием "замещенный" подразумевают замещение по меньшей мере одной водородной группы по меньшей мере одним заместителем, выбранным, например, из атома галогена (хлора, брома, фтора или йода), аминогруппы, нитро, сульфокси (сульфонат или алкилсульфонат), тиола, алкилтиола и гидроксила; алкила, прямоцепочечного или разветвленного, содержащего от 1 до 20 углеродных атомов, примеры которого включают метил, этил, пропил, трет-бутил, изопропил, изобутил и т.д.; алкокси, прямоцепочечного или разветвленного алкокси, содержащего от 1 до 20

углеродных атомов, примеры которого включают метокси, этокси, пропокси, изопропокси, бутокси, изобутокси, вторичный бутокси, третичный бутокси, пентилокси, изопентилокси, гексилокси, гептилокси, октилокси, нонилокси и децилокси; галоалкила, который представляет собой прямоцепочечный или
 5 разветвленный алкил, содержащий от 1 до 20 углеродных атомов, который замещен по меньшей мере одним атомом галогена, примеры которого включают хлорметил, бромметил, фторметил, йодметил, 2-хлорэтил, 2-бромэтил, 2-фторэтил, 3-хлорпропил, 3-бромпропил, 3-фторпропил, 4-хлорбутил, 4-фторбутил, дихлорметил,
 10 дибромметил, дифторметил, диiodметил, 2,2-дихлорэтил, 2,2-дибромметил, 2,2-дифторэтил, 3,3-дихлорпропил, 3,3-дифторпропил, 4,4-дихлорбутил, 4,4-дифторбутил, трихлорметил, трифторметил, 2,2,2-трифторэтил, 2,3,3-трифторпропил, 1,1,2,2-тетрафторэтил и 2,2,3,3-тетрафторпропил. Так, в частности, примеры "замещенного стирольного
 15 звена" включают звенья п-метилстирола, п-этилстирола.

Упомянутые в настоящем описании "молекулярные массы" (среднечисленная молекулярная масса (Mn), средневесовая молекулярная масса (Mw) и z-средняя молекулярная масса (Mz)) указывают в соответствии с данными гелепроникающей
 20 хроматографии, получаемыми с помощью прибора для гелепроникающей хроматографии Waters 150, оборудованного дифференциальным рефрактометрическим детектором и калиброванного с использованием полистирольных стандартов. Образцы испытывают в тетрагидрофуране (ТГФ) при температуре 45°C. Молекулярные массы указывают в соответствии с молекулярными
 25 массами полистирольных эквивалентов, их обычно определяют в г/моль.

Упомянутые в настоящем описании содержание ароматических групп и содержание олефина определяют с помощью ¹H-ЯМР, устанавливая данные непосредственно по спектру ¹H-ЯМР с помощью спектрометра при частоте
 30 колебаний больше 300 МГц, по другому варианту - 400 МГц (частотный эквивалент). Содержание ароматических групп является результатом интегрирования ароматических протонов в зависимости от общего числа протонов. Содержание олефинового протона является результатом интегрирования олефиновых протонов в
 35 зависимости от общего числа протонов.

Используемое в настоящем описании выражение "микрослоистый композит" относится к любому продукту, изготовленному из множества слоев, обычно больше пятнадцати слоев, которые обладают толщинами от примерно нанометров до
 40 микрометров.

Упомянутая в настоящем описании "термопластичная смола (смолы) с высокими барьерными свойствами" относится к термопластам, проницаемость, которая ниже проницаемости эластомера или эластомерной композиции на коэффициент от 3
 до 1000.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

45 Эластомер

Эластомерные композиции, представленные в настоящем описании, включают по меньшей мере один эластомер. В некоторых вариантах эластомер включает
 50 дериватизированные из изоолефина с C₄ по C₇ звенья. Эти полимеры обычно представляют собой гомополимеры или статистические сополимеры дериватизированных из изоолефина с C₄ по C₇ звеньев. Дериватизированные из изоолефина с C₄ по C₇ звенья могут быть выбраны из изобутилена, изобутена,

2-метил-1-бутена, 3-метил-1-бутена, 2-метил-2-бутена, 1-бутена, 2-бутена, метилвинилового эфира, индена, винилтриметилсилана, гексена и 4-метил-1-пентена. Далее, эластомер может также включать дериватизированные из мультиолефина звенья, выбранные из изопрена, бутадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, мирцена, 5 6,6-диметилфульвена, гексадиена, циклопентадиена и пиперилена. Эластомер может также включать дериватизированные из стирола звенья, выбранные из стирола и замещенных стиролов, неограничивающие примеры которых включают хлорстирол, метоксистирола, инден и производные индена, α -метилстирол, о-метилстирол, 10 м-метилстирол, п-метилстирол и п-трет-бутилстирол. Эластомер может быть также галоидированным.

Эластомером может служить также каучук бутильного типа или разветвленный каучук бутильного типа, включающий галоидированные варианты этих эластомеров. 15 Подходящими эластомерами являются ненасыщенные бутилкаучуки, такие как гомополимеры и сополимеры олефинов или изоолефинов и мультиолефинов или гомополимеры мультиолефинов. Эластомеров этих и других типов, приемлемые для выполнения изобретения, хорошо известны и описаны в работах в Rubber Technology 209-581 (под ред. Maurice Morton, Chapman & Hall 1995), The Vanderbilt Rubber Handbook 20 105-122 (под ред. Robert F. Ohm., фирма R.T. Vanderbilt Co., Inc. 1990) и Edward Kresge и H.C. Wang в 8 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 934-955 (John Wiley & Sons, Inc., издание 4-ое, 1993). Неограничивающими примерами ненасыщенных эластомеров, которые могут быть использованы в способе и композиции, являются 25 изобутилен-изопреновый сополимер, полиизопрен, полибутадиен, бутадиен-стирольный сополимер, натуральный каучук, звездообразный бутилкаучук и их смеси. Подходящие эластомеры могут быть получены с помощью любого подходящего средства, известного в данной области техники, и объем представленного в настоящем описании изобретения методом получения эластомера 30 не ограничен.

Бутилкаучуки получают реакцией в смеси мономеров, причем эта смесь включает по меньшей мере (1) изоолефиновый мономерный компонент с C_4 по C_7 , такой как изобутилен, с (2) мультиолефиновым мономерным компонентом. Изоолефин как 35 правило содержится в интервале от 70 до 99,5 мас.% от массы всей смеси мономеров в одном варианте и от 85 до 99,5 мас.% в другом варианте. Мультиолефиновый компонент содержится в смеси мономеров в количестве от 30 до 0,5 мас.%, по другому варианту от 25 до 0,5 мас.%, по другому варианту от 20 до 0,5 мас.%, по другому варианту от 15 до 0,5 мас.%, по еще одному варианту от 10 до 0,5 мас.% и по другому 40 варианту от 8 до 0,5 мас.%.

Изоолефин представляет собой соединение с C_4 по C_7 , неограничивающими примерами которого являются такие соединения, как изобутилен, изобутен, 2-метил-1-бутен, 3-метил-1-бутен, 2-метил-2-бутен, 1-бутен, 2-бутен, метилвиниловый 45 эфир, инден, винилтриметилсилан, гексен и 4-метил-1-пентен. Мультиолефин представляет собой мультиолефин с C_4 по C_{14} , такой как изопрен, бутадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, мирцен, 6,6-диметилфульвен, гексадиен, циклопентадиен и пиперилен, а также другие мономеры, такие как описанные в EP 0279456 и US 5506316 и 5162425. Для гомополимеризации или сополимеризации с получением бутилкаучуков 50 приемлемы также другие полимеризующиеся мономеры, такие как стирол и дихлорстирол. Один вариант бутилкаучукового полимера может быть получен реакцией от 95 до 99,5 мас.% изобутилена и от 0,5 до 8 мас.% изопрена или, тем не менее, в другом варианте от 0,5 до 5,0 мас.% изопрена. Бутилкаучуки и способы их

получения подробно описаны, например, в US 2356128, 3968076, 4474924, 4068051 и 5532312.

Приемлемыми бутилкаучуками являются изобутилен-изопреновые сополимеры EXXON® бутильных сортов, обладающие вязкостью по вискозиметру Муни от 32 ± 2 до 51 ± 5 (ML 1+8 при 125°C , ASTM D 1646). Другим приемлемым каучуком бутильного типа является изобутиленовый каучук VISTANEX™, обладающий средневязкостной молекулярной массой от $0,9 \pm 0,15 \times 10^6$ до $2,11 \pm 0,23 \times 10^6$ (фирма ExxonMobil Chemical Co., Бейтаун, шт.Техас).

Бутилкаучук может также представлять собой разветвленный или "звездообразный" бутилкаучук. Эти каучуки описаны, например, в EP 0678529 B1, US 5182333 и 5071913. В одном варианте звездообразный бутилкаучук ("ЗОБ") представляет собой композицию бутилкаучука (либо галоидированного, либо негалоидированного) и полидиена или блок-сополимера (либо галоидированного, либо негалоидированного). Объем изобретения конкретным методом получения ЗОБ не ограничивается. Полидиены/блок-сополимер или агенты образования ответвлений (ниже в настоящем описании "полидиены"), как правило, катионно реакционноспособны и присутствуют во время полимеризации при получении бутил- или галоидированного бутилкаучука или могут быть смешаны с бутилкаучуком с получением ЗОБ. В качестве агента образования ответвлений или полидиена может быть использован любой приемлемый агент образования ответвлений, и конкретным типом полидиена, используемого для получения ЗОБ, объем изобретения не ограничен.

ЗОБ, как правило, является композицией бутильного или галоидированного бутилкаучука, как это представлено выше, и сополимера полидиена и частично гидрированного полидиена, выбранного из группы, включающей стирол, полибутадиен, полиизопрен, полипиперилен, натуральный каучук, бутадиен-стирольный каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук (тЭПД), этилен-пропиленовый каучук (СЭП), стирол-бутадиен-стирольный и стирол-изопрен-стирольный блок-сополимеры. Эти полидиены присутствуют в пересчете на массовое процентное содержание мономера в количестве больше 0,3 мас.%, от 0,3 до 3 мас.% в другом варианте и в еще одном варианте от 0,4 до 2,7 мас.%.

Одним приемлемым вариантом ЗОБ является продукт SB Butyl 4266 (фирма ExxonMobil Chemical Company, Бейтаун, шт.Техас), обладающий вязкостью по вискозиметру Муни (ML 1+8 при 125°C , по стандарту ASTM D1646) от 34 до 44. Более того, продукт SB Butyl 4266 обладает следующими вулканизационными характеристиками: МН составляет 69 ± 6 дН·м, а ML составляет $11,5 \pm 4,5$ дН·м (стандарт ASTM D2084).

Эластомер может также быть галоидированным. Галоидированный бутилкаучук получают галоидированием описанного выше бутилкаучукового продукта. Галоидирование можно проводить любым путем, и объем изобретения каким-либо конкретным способом галоидирования не ограничен. Способы галоидирования полимеров, таких как бутильные полимеры, описаны в US 2631984, 3099644, 4554326, 4681921, 4650831, 4384072, 4513116 и 5681901. В одном варианте бутилкаучук галоидируют в гексановом разбавителе при температуре от 4 до 60°C с использованием в качестве галоидирующего агента брома (Br_2) или хлора (Cl_2). Такой галоидированный бутилкаучук обладает вязкостью по Муни от 20 до 70 (ML 1+8 при 125°C) и от 25 до 55 в другом варианте. Массовое процентное содержание галогена составляет от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на массу галоидированного бутилкаучука и от 0,5 до 5 мас.% в другом варианте, а в еще одном варианте от 1

до 2,5 мас. %.

Одним приемлемым галоидированным бутилкаучуком является продукт Bromobutyl 2222 (фирма ExxonMobil Chemical Company), вязкость которого по Муни составляет от 27 до 37 (ML 1+8 при 125°C, стандарт ASTM 1646, модифицированный метод), а содержание брома составляет от 1,8 до 2,2 мас. % в пересчете на продукт Bromobutyl 2222. Далее, продукт Bromobutyl 2222 обладает следующими вулканизационными характеристиками: МН составляет от 28 до 40 дН·м, ML составляет от 7 до 18 дН·м (по стандарту ASTM D2084). Другой приемлемый галоидированный бутилкаучук представляет собой продукт Bromobutyl 2255 (фирма ExxonMobil Chemical Company), вязкость которого по Муни составляет от 41 до 51 (ML 1+8 при 125°C, по стандарту ASTM D1646, модифицированный метод), а содержание брома равно от 1,8 до 2,2 мас. %. Более того, продукт Bromobutyl 2255 обладает следующими вулканизационными характеристиками: МН составляет от 34 до 48 дН·м, ML составляет от 11 до 21 дН·м (по стандарту ASTM D2084).

Эластомером может служить также разветвленный или "звездообразный" галоидированный бутилкаучук. Галоидированный звездообразный бутилкаучук может представлять собой композицию бутилкаучука (либо галоидированного, либо негалоидированного) и полидиена или блок-сополимера (либо галоидированного, либо негалоидированного). Способы галоидирования подробно изложены в US 4074035, 5071913, 5286804, 5182333 и 6228978. Объем изобретения каким-либо конкретным методом получения галоидированного звездообразного бутилкаучука не ограничен. Полидиены/блок-сополимер или агенты образования ответвлений (ниже в настоящем описании "полидиены"), как правило, катионно реакционноспособны и присутствуют во время полимеризации при получении бутильного или галоидированного бутилкаучука или могут быть смешаны с бутилкаучуком с получением галоидированного звездообразного бутилкаучука. В качестве агента образования ответвлений или полидиена может быть использован любой приемлемый агент образования ответвлений, и конкретным типом полидиена, используемого для получения галоидированного звездообразного бутилкаучука, объем изобретения не ограничен.

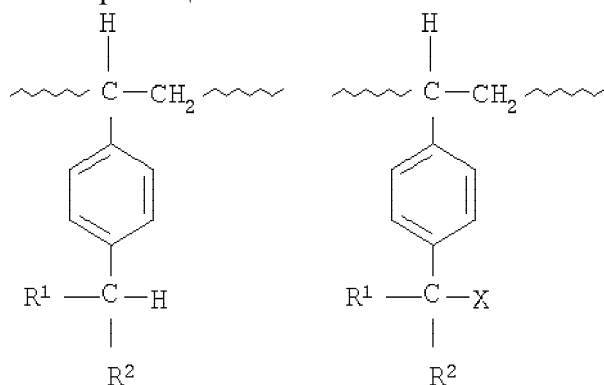
Галоидированный звездообразный бутилкаучук, как правило, является композицией бутильного или галоидированного бутилкаучука, как это представлено выше, и сополимера полидиена и частично гидрированного полидиена, выбранного из группы, включающей стирол, полибутадиен, полиизопрен, полипиперилен, натуральный каучук, бутадиен-стирольный каучук, этилен-пропилен-диеновый каучук, стирол-бутадиен-стирольный и стирол-изопрен-стирольный блок-сополимеры. Эти полидиены присутствуют в пересчете на массовое процентное содержание мономера в количествах больше 0,3 мас. %, от 0,3 до 3 мас. % в другом варианте и в еще одном варианте от 0,4 до 2,7 мас. %.

Приемлемым галоидированным звездообразным бутилкаучуком является продукт Bromobutyl 6222 (фирма ExxonMobil Chemical Company), обладающий вязкостью по Муни (ML 1+8 при 125°C, по стандарту ASTM D1646, модифицированный метод) от 27 до 37 и содержанием брома от 2,2 до 2,6 мас. % в пересчете на галоидированный звездообразный бутилкаучук. Более того, продукт Bromobutyl 6222 обладает следующими вулканизационными характеристиками: МН составляет от 24 до 38 дН·м, ML составляет от 6 до 16 дН·м (стандарт ASTM D2084).

Эластомер может также включать дериватизированные из стирола звенья.

Эластомером может также служить статистический сополимер, включающий дериватизированные из изоолефина с C_4 по C_7 звенья, такие как дериватизированные из изобутилена звенья, и стирольные звенья, выбранные из стирола и замещенных стиролов, таких как, например, хлорстирол, метоксистирола, инден и производные индена, α -метилстирола, o -метилстирола, m -метилстирола и p -метилстирола, p -галометилстирола (также включая орто- и метагалометилстиролы), и p -трет-бутилстирола. В одном варианте дериватизированное из галометилстирола звено представляет собой p -галометилстирола, содержащий по меньшей мере 80%, по другому варианту по меньшей мере 90 мас.%, пара-изомера. "Галогруппой" может быть любой атом галогена, например хлора или брома. Галоидированный эластомер может также включать функционализированные сополимеры, у которых по меньшей мере некоторые из алкильных замещающих групп, содержащихся в стирольных мономерных звеньях, включают бензильный галоген или какую-либо другую функциональную группу, как дополнительно изложено ниже.

Приемлемые материалы могут быть охарактеризованы как тройные сополимеры, содержащие дериватизированные из изоолефина с C_4 по C_7 звенья и следующие мономерные звенья, неупорядоченно размещенные через промежутки вдоль полимерной цепи:



в которых каждый из R и R^1 независимо обозначает водородный атом, низший алкил, например алкил с C_1 по C_7 , или первичный или вторичный алкилгалогенид, а X обозначает функциональную группу, такую как атом галогена. Так, например каждый из R и R^1 обозначает водородный атом. Вплоть до 60 мольных % пара-замещенных стирольных звеньев, входящих в эластомерную структуру, могут обладать вышеприведенной функционализованной структурой в одном варианте и от 0,1 до 5 мольных % - в другом варианте.

Функциональная группа X может представлять собой атом галогена или сочетание атома галогена и какой-либо другой функциональной группы такой, которую можно внедрять нуклеофильным замещением бензильного атома галогена другими группами, такими как остатки карбоновых кислот, солей карбоновых кислот, эфиров, амидов и имидов карбоновых кислот, гидроксильная, алкоксидная, феноксидная, тиолатная, тиоэфирная, ксантогенатная, цианидная, нитрильная, аминогруппа и их смеси. Эти функционализованные изоолефиновые сополимеры, способ их получения, способы функционализации и вулканизации более конкретно представлены в US 5162445, в частности функционализованные амины, как они представлены выше.

Один приемлемый эластомер представляет собой изобутилен- n -метилстирольный сополимер или продукт "XP-50" (фирма ExxonMobil Chemical Company). Другой приемлемый эластомер представляет собой тройной сополимер изобутилена и

п-метилстирола, содержащий от 0,5 до 20 мольных % п-метилстирольных звеньев, в котором до 60 мольных % метальных замещающих групп, находящихся на бензильном кольце, содержат атом брома или хлора, в частности атом брома (п-бромметилстирол), а также сочетание п-бромметилстирольных и других функциональных групп, таких как сложный эфир и простой эфир. Эти галоидированные эластомеры технически доступны как эластомеры EXXPRO™ (фирма ExxonMobil Chemical Company) и под сокращенным названием "БИМС". Эти изоолефиновые сополимеры, способ их получения и вулканизации более конкретно описаны в US 5162445. Такие эластомеры обладают по существу гомогенным композиционным распределением, вследствие чего содержание п-алкилстирольных звеньев в по меньшей мере 95 мас.% полимера находится в 10%-ном диапазоне относительно среднего содержания п-алкилстирольных звеньев в полимере. Целевые сополимеры характеризуются также молекулярно-массовым распределением (Mw/Mn), находящимся в пределах 2 и 20 в одном варианте и меньше 10 в другом варианте, меньше 5 в еще одном варианте, тем не менее меньше 2,5 в другом варианте и больше 2 в еще одном варианте, иллюстративная средневязкостная молекулярная масса находится в интервале от 200000 до 2000000, а по другому варианту среднечисленная молекулярная масса находится в интервале от 25000 до 750000, как это определяют гелепроникающей хроматографией.

Понятие "эластомер" может также охватывать композицию одного или нескольких аналогичных эластомеров, обладающих разными молекулярными массами, образующих композицию, характеризующуюся бимодальным молекулярно-массовым распределением. Такое бимодальное распределение может быть достигнуто, например, за счет наличия в эластомере низкомолекулярного компонента. Этого можно добиться физическим смешением между собой двух полимеров с разными Mw или смешением в реакторе *in situ*. В одном варианте эластомер обладает компонентом с низкой молекулярной массой (средневесовой молекулярной массой), Mw от 5000 до 80000 и Mw от 10000 до 60000 в другом варианте, причем на долю низкомолекулярного компонента приходится от 5 до 40 мас.% композиции в одном варианте и от 10 до 30 мас.% композиции в другом варианте.

В одном из вариантов функциональную группу выбирают таким образом, чтобы, когда полимерные компоненты смешивают при высоких температурах, она могла вступать в реакцию или образовывать полярные связи с функциональными группами, содержащимися в матричном полимере, например кислотные, аминоили гидроксильные функциональные группы.

Полимеры ХР-50 и БИМС могут быть получены суспензионной полимеризацией мономерной смеси с использованием как катализатора кислоты Льюиса, последующим галоидированием, таким как бромирование, в растворе при наличии галогена и инициатора радикальной полимеризации, такого как тепло и/или свет, и/или химический инициатор и необязательно с последующим электрофильным замещением атома брома другим функциональным остатком.

БИМС полимерами являются бромированные полимеры, которые обычно содержат от 0,1 до 5 мольных % бромметилстирольных групп в пересчете на общее количество дериватизированных из мономеров звеньев в полимере, в другом варианте от 0,2 до 3,0 мольного %, от 0,3 до 2,8 мольного % в ином варианте, от 0,4 до 2,5 мольного % в еще одном варианте и, тем не менее, от 0,3 до 2,0 в другом варианте, где целевым интервалом может быть любое сочетание любого верхнего предела с любым нижним пределом. Если выразиться по-другому, то сополимеры содержат от 0,2 до 10

мас.% атомов брома в пересчете на массу полимера, от 0,4 до 6 мас.% в другом варианте и от 0,6 до 5,6 мас.% в еще одном варианте и являются по существу свободными (меньше 0,10 мас.%) от кольцевых атомов галогена или атомов галогена в главной полимерной цепи. Эластомером может служить также сополимер из звеньев, дериватизированных из изоолефина с C_4 по C_7 (или изомоноолефина), звеньев, дериватизированных из п-метилстирола, и звеньев, дериватизированных из п-галометилстирола, причем дериватизированные из п-галометилстирола звенья содержатся в сополимере в количестве от 0,4 до 3,0 мольного % в пересчете на общее число звеньев п-метилстирола, а дериватизированные из п-метилстирола звенья содержатся в количестве от 3 до 15 мас.% в пересчете на общую массу полимера и от 4 до 10 мас.% в другом варианте. В еще одном варианте п-галометилстирол представляет собой п-бромметилстирол.

Примеры эластомера включают сополимер или тройной сополимер и содержат звено, выбранное из изобутилена, изобутена, 2-метил-1-бутена, 3-метил-1-бутена, 2-метил-2-бутена, 1-бутена, 2-бутена, метилвинилового эфира, индена, винилтриметилсилана, гексена, 4-метил-1-пентена, изопрена, бутадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, мирцена, 6,6-диметилфульвена, гексадиена, циклопентадиена, пиперилена, стирола, хлорстирола, метоксистирола, индена и производных индена, α -метилстирола, о-метилстирола, м-метилстирола, п-метилстирола и п-трет-бутилстирола. Сополимер или тройной сополимер может также быть галоидированным.

В других вариантах эластомер включает каучуки этиленовых эластомеров. Так, например, этиленовые эластомеры включают каучуки со звеньями, дериватизированными из этилена и пропилена, такие как ЭПД и ТЭПД. Примерами сомономеров, приемлемых при получении ТЭПД, являются этилиденнорборнен, 1,4-гексадиен, дициклопентадиен, а также другие соединения. Эти каучуки описаны в Rubber Technology 260-283 (1995). Приемлемый этилен-пропиленовый каучук технически доступен как продукт VISTALONTM (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт. Техас). В одном из вариантов при выполнении изобретения используют малеинизированный ТЭПД.

Вспомогательный каучуковый компонент

В эластомерных композициях, композитных изделиях и изделиях конечного назначения в качестве компонентом могут содержаться вспомогательные каучуки, иногда называемые "каучуками общего назначения". Эти каучуки могут быть смешаны с эластомером или эластомерной композицией с помощью любого подходящего средства. Такие каучуки включают, хотя ими их список не ограничен, натуральные каучуки, изопреновый каучук, бутадиен-стирольный каучук (БСК), бутадиеновый каучук (БК), изопрен-бутадиеновый каучук (ИБК), стирол-изопрен-бутадиеновый каучук (СИБК), этилен-пропиленовый каучук (ЭПД), этилен-пропилен-диеновый каучук (ТЭПД), полисульфид, бутадиен-нитрильный каучук, пропиленоксидные полимеры, звездообразный бутилкаучук и галоидированный звездообразный бутилкаучук, бромированный бутилкаучук, хлорированный бутилкаучук, звездообразный изобутиленовый каучук, звездообразный бромированный бутилкаучук (изобутилен-изопреновый сополимер), изобутилен/п-метилстирольные и галоидированные изобутилен/п-метилстирольные сополимеры, такие как, например, тройные сополимеры дериватизированных из изобутилена звеньев, дериватизированных из п-метилстирола звеньев и дериватизированных из п-бромметилстирола звеньев,

изобутилен-изопрен/ β -метилстирольный сополимер, галоидированный
изобутилен-изопрен/ β -метилстирольный сополимер, изобутилен-изопрен-стирольный
сополимер, галоидированный изобутилен-изопрен-стирольный сополимер,
изобутилен-изопрен/ α -метилстирольный сополимер, галоидированный
5 изобутилен-изопрен/ α -метилстирольный сополимер и их смеси.

Подробно натуральные каучуки описаны Subramaniam в Rubber Technology 179-208
(под ред. Maurice Morton, Chapman & Hall 1995). Примеры натуральных каучуков
включают малайзийские каучуки, такие как SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20, SMR 50
10 и их смеси, причем вязкость по Муни этих натуральных каучуков при 100°C (ML 1+4)
составляет от 30 до 120, по другому варианту от 40 до 65. Испытание на вязкость по
Муни, о котором идет речь в настоящем описании, проводят в соответствии со
стандартом ASTM D-1646. В одном из вариантов натуральный каучук содержится в
композиции в количестве от 5 до 40 част./100, по другому варианту от 5 до 25
15 част./100, а по еще одному варианту от 10 до 20 част./100, причем натуральный каучук
может содержаться в сочетании любого верхнего предела в част./100 с любым нижним
пределом в част./100, приведенных в настоящем описании.

Бутадиеновый каучук (БК) является другим целесообразным вспомогательным
20 каучуком. Вязкость по Муни бутадиенового каучука, как ее определяют при
100°C (ML 1+4), может находиться в интервале от 35 до 70, от 40 до 65 или от 45 до 60.
Некоторыми примерами промышленных синтетических каучуков являются
продукты NATSYNTM (фирма Goodyear Chemical Company) и BUDENETM 1207 или BR
1207 (фирма Goodyear Chemical Company). Примером является полибутадиен с высоким
25 содержанием *цис*-звеньев (*цис*-БК). Понятие "*цис*-полибутадиен" или "полибутадиен с
высоким содержанием *цис*-звеньев" означает, что используют 1,4-*цис*-полибутадиен,
где количество *цис*-компонента составляет по меньшей мере 95%. Примером
полибутадиена с высоким содержанием *цис*-звеньев является продукт BUDENETM 1207.

30 В некоторых вариантах в качестве вспомогательных каучуков приемлемы также
каучуки из звеньев, дериватизированных из этилена и пропилена, такие как ЭПД и
ТЭПД. Примерами подходящих при получении ТЭПД сомономеров являются
этилиденнорборнен, 1,4-гексадиен, дициклопентадиен, а также другие сомомеры.
35 Эти каучуки описаны в Rubber Technology 260-283 (1995). Приемлемый
этилен-пропиленовый каучук технически доступен как продукт VISTALONTM
(фирма ExxonMobil Chemical Company).

Вспомогательным каучуком в качестве части эластомерной композиции может
быть также галоидированный каучук. Таким галоидированным бутилкаучуком может
40 быть бромированный бутилкаучук или хлорированный бутилкаучук. Общие свойства
и переработка галоидированных бутилкаучуков описаны в The Vanderbilt Rubber
Handbook 105-122 (под ред. Robert F. Ohm., фирма R.T. Vanderbilt Co., Inc. 1990) и
в Rubber Technology 311-321 (1995). Бутилкаучуки, галоидированные бутилкаучуки и
45 звездообразные бутилкаучуки описаны Edward Kresge и H.C.Wang в 8 Kirk-Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology 934-955 (John Wiley & Sons, Inc. издание 4-ое, 1993).

Вспомогательный каучуковый компонент включает, хотя ими их список не
ограничен, по меньшей мере один или несколько следующих продуктов:
бромированный бутилкаучук, хлорированный бутилкаучук, звездообразный
50 изобутиленовый каучук, звездообразный бромированный бутилкаучук
(изобутилен-изопреновый сополимер); галоидированный
изобутилен/ β -метилстирольный сополимер, такой как, например, тройные
сополимеры из дериватизированных из изобутилена звеньев, дериватизированных из

п-метилстирола звеньев, дериватизированных из п-бромметилстирола звеньев, галометилированные ароматические сополимеры, как они представлены в US 5162445, US 4074035 и US 4395506; галоидированные изопреновые и галоидированные изобутиленовые сополимеры, полихлоропрен, а также смеси любых из
5 вышеперечисленных материалов. Некоторые варианты галоидированного каучукового компонента описаны также в US 4703091 и 4632963.

Эластомерная композиция

Эластомерные композиции по изобретению могут быть приготовлены с
10 применением обычных методов смешения или перемешивания, включающих, например, перемешивание, пластикацию на валках, смешение в экструдере, смешение в закрытых смесителях (таких как смеситель Banbery™ или Brabender™).

Последовательность смешения и создаваемые температуры составителям резиновых смесей хорошо известны, причем целью является диспергирование в полимерной
15 матрице наполнителей, активаторов и вулканизирующих веществ без образования избыточного количества тепла. В целесообразном методе смешения применяют смеситель Banbery™, в который загружают эластомер, вспомогательный каучук, углеродную сажу, нечерные наполнители и пластификатор и композицию

20 перемешивают в течение необходимого времени или до конкретной температуры для достижения адекватного диспергирования компонентов в смеси. По другому варианту каучук и часть углеродной сажи (например, от одной третьей до двух третей)

перемешивают в течение короткого промежутка времени (в частности, в течение
25 примерно от 1 до 3 мин), а затем добавляют остальную углеродную сажу и вещество для улучшения технологических свойств. Перемешивание продолжают в течение примерно от 1 до 10 мин при высокой скорости вращения вала, и в течение этого времени смешанные компоненты достигают температуры примерно 140°C. После охлаждения компоненты перемешивают на второй стадии в резиносмесителе или в
30 смесителе Banbery™, во время которой при относительно низкой температуре, в частности от 80°C до 105°C, с целью избежать преждевременной вулканизации композиции тщательно и равномерно диспергируют вулканизирующее вещество и необязательные ускорители. Специалистам в данной области техники вполне очевидна
35 возможность вариантов смешения.

Эластомер может содержаться в эластомерных композициях в количестве от 10 до 100 част./100 в одном варианте, от 20 до 80 част./100 в другом варианте, тем не
40 менее, от 30 до 70 част./100 в еще одном варианте и в другом варианте от 40 до 60 част./100, где целевым интервалом может быть сочетание любого верхнего предела с любым нижним пределом в частях на 100 частей.

Вспомогательный каучуковый компонент эластомерной композиции может
содержаться в интервале до 90 част./100 в одном варианте, до 50 част./100 в другом
варианте, до 40 част./100 в еще одном варианте и, тем не менее, до 30 част./100 в еще
45 одном варианте. Однако в еще одном варианте вспомогательный каучук содержится в количестве от по меньшей мере 2 част./100, от по меньшей мере 5 част./100 в другом варианте, тем не менее от по меньшей мере 5 част./100 в еще одном варианте и, тем не менее, от по меньшей мере 10 част./100 в другом варианте. Другие варианты могут
50 включать любое сочетание любого верхнего предела и любого нижнего предела в частях на 100 част. Так, например, вспомогательный каучук либо самостоятельно, либо в виде смеси каучуков, таких как, например, НК, может содержаться в количестве от 5 до 40 част./100 в одном варианте, от 8 до 30 част./100 в другом варианте, тем не менее от 10 до 25 част./100 в еще одном варианте, тем не менее от 5

до 15 част./100 в другом варианте, причем целесообразный вариант содержания НК может быть любым сочетанием любого верхнего предела и любого нижнего предела в частях на 100 част.

Термопластичные смолы с высокими барьерными свойствами

5 В некоторых вариантах термопластичными смолами с высокими барьерными свойствами называют термопласты, проницаемость которых ниже проницаемости эластомера или эластомерной композиции на коэффициент от 3 до 1000. Типичные термопластичные смолы с высокими барьерными свойствами включают, хотя ими их
10 список не ограничен, сложный полиэфир (такой как Mylar, доступный на фирме Dupont, Хоупуэлл, шт.Виргиния), поливиниловый спирт, поливинилхлорид и полиамиды (найлоны).

К приемлемым полиамамидам (найлонам) относятся кристаллические или смолистые высокомолекулярные твердые полимеры, включая сополимеры и тройные
15 сополимеры, содержащие в полимерной цепи повторяющиеся амидные звенья. Полиамиды могут быть получены полимеризацией одного или нескольких эпсилон-лактамов, таких как капролактam, пирролидион, лауриллактam и аминоконденсацией двухосновных кислот и диаминов. Пригодны найлоны как волокнообразующих, так и формовочных
20 сортов. Примерами таких полиамидов являются поликапролактam (найлон-6), полилауриллактam (найлон-12), полигексаметиленадипамид (найлон-6,6), полигексаметиленазелаид (найлон-6,9), полигексаметиленсебацаид (найлон-6,10), полигексаметиленизофталаид (найлон-6, ИФ) и продукт поликонденсации
25 11-аминоундекановой кислоты (найлон-11). Дополнительные примеры приемлемых полиамидов (преимущественно тех, температура размягчения которых составляет меньше 275°C), представлены в томе 18 Kirk-Othmer, Encyclopedia Chemical Technology 406-435 (1982), томе 16 Encyclopedia of Chemical Technology 1-105 (1968), Concise
30 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 748-761 (1990) и томе 10 Encyclopedia of Polymer Science and Technology 392-414 (1969). При выполнении настоящего изобретения можно использовать технически доступные термопластичные полиамиды, причем предпочтительны линейные кристаллические полиамиды, температура размягчения или точка плавления которых находится в пределах 160 и
35 260°C.

Приемлемые сложные полиэфиры включают полимерные продукты взаимодействия одной или смеси алифатических или ароматических эфиров поликарбоновых кислот или ангидридов и одного или смеси диолов. Примеры
40 подходящих сложных полиэфиров включают поли(транс-1,4-циклогексилен), поли(алкан- C_{2-6} -дикарбоксилаты), такие как поли(транс-1,4-циклогексиленсукцинат) и поли(транс-1,4-циклогексиленадипат); поли(цис- или транс-1,4-циклогександиметилен)алкандикарбоксилаты, такие как поли(цис-1,4-циклогександиметилен)оксалат и
45 поли(цис-1,4-циклогександиметилен)сукцинат; поли(алкилен- C_{2-4} терефталаты), такие как полиэтилентерефталат и политетраметилентерефталат; поли(алкилен- C_{2-4} изофтталаты), такие как полиэтиленизофтталат и политетраметиленизофтталат и т.п. материалы. Сложные полиэфиры также включают те, которые дериватизированы из ароматических дикарбоновых кислот, таких как нафталиновая и фталевая кислоты, и диолов с C_2 по C_4 , такие как
50 полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат. В некоторых вариантах сложные

полиэфиры обычно характеризуются температурой плавления в интервале от 160 до 260°C.

Термопластичные конструкционные смолы с высокими барьерными свойствами, приемлемые для выполнения настоящего изобретения, можно использовать самостоятельно или в сочетании. Эти смолы содержатся в смесях в количестве от 30 до 90 мас.% от смесей в одном варианте, от 40 до 80 мас.% в другом варианте и, тем не менее, от 50 до 70 мас.% в еще одном варианте. Однако в другом варианте смола содержится в количестве больше 40 мас.% от смесей и больше 60 мас.% в еще одном варианте.

Вещество для улучшения технологических свойств

При выполнении настоящего изобретения можно использовать вещество для улучшения технологических свойств. Вещество для улучшения технологических свойств может быть выбрано из парафиновых масел, ароматических масел, нафтеновых масел и полибутенов. В одном варианте выполнения изобретения полибутеновое вещество для улучшения технологических свойств представляет собой низкомолекулярный (M_n меньше 15000) гомополимер или сополимер дериватизированных из олефина звеньев, каждое из которых содержит от 3 до 8 углеродных атомов, от 4 до 6 углеродных атомов в другом варианте. И, тем не менее, в еще одном варианте полибутен представляет собой гомополимер или сополимер C_4 рафината. Вариант таких низкомолекулярных полимеров, называемых "полибутеновыми" полимерами, описан, например, в работе Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids 357-392 (Leslie R. Rudnick & Ronald L. Shubkin, ed., Marcel Dekker 1999) (ниже в настоящем описании "полибутеновое вещество для улучшения технологических свойств" или "полибутен").

Полибутеновое вещество для улучшения технологических свойств может представлять собой сополимер дериватизированных из изобутилена звеньев, дериватизированных из 1-бутена звеньев и дериватизированных из 2-бутена звеньев. Этим полибутеном может быть гомополимер, сополимер или тройной сополимер трех звеньев, в котором дериватизированные из изобутилена звенья составляют от 40 до 100 мас.% сополимера, дериватизированные из 1-бутена звенья составляют от 0 до 40 мас.% сополимера, а дериватизированные из 2-бутена звенья составляют от 0 до 40 мас.% сополимера. В другом варианте полибутен представляет собой сополимер или тройной сополимер трех звеньев, в котором дериватизированные из изобутилена звенья составляют от 40 до 99 мас.% сополимера, дериватизированные из 1-бутена звенья составляют от 2 до 40 мас.% сополимера, а дериватизированные из 2-бутена звенья составляют от 0 до 30 мас.% сополимера. И, тем не менее, в еще одном варианте полибутен представляет собой тройной сополимер трех звеньев, в котором дериватизированные из изобутилена звенья составляют от 40 до 96 мас.% сополимера, дериватизированные из 1-бутена звенья составляют от 2 до 40 мас.% сополимера, а дериватизированные из 2-бутена звенья составляют от 2 до 20 мас.% сополимера. Однако в другом варианте полибутен представляет собой гомополимер или сополимер изобутилена и 1-бутена, в котором дериватизированные из изобутилена звенья составляют от 65 до 100 мас.% гомополимера или сополимера, а дериватизированные из 1-бутена звенья составляют от 0 до 35 мас.% сополимера.

Полибутеновые вещества для улучшения технологических свойств, как правило, обладают среднечисленной молекулярной массой (M_n) меньше 15000, меньше 14000 в другом варианте, меньше 13000 в другом варианте, меньше 12000 в другом варианте, меньше 14000 в другом варианте, меньше 10000 в другом варианте, меньше 9000 в

другом варианте, меньше 8000 в другом варианте, меньше 7000 в другом варианте, меньше 6000 в другом варианте, меньше 5000 в другом варианте, меньше 4000 в другом варианте, меньше 3000 в другом варианте и меньше 2000 в еще одном варианте. В одном варианте полибутеновое вещество для улучшения технологических свойств обладает среднечисленной молекулярной массой больше 400, больше 500 в другом варианте, больше 600 в другом варианте, больше 700 в другом варианте, больше 800 в другом варианте, а в еще одном варианте больше 900. Вариантами могут служить сочетания любой более низкой молекулярной массой с любой более высокой молекулярной массой, указанными в настоящем описании. Так, например, в одном неограничивающем варианте полибутена этот полибутен обладает среднечисленной молекулярной массой от 400 до 10000, от 700 до 8000 в другом варианте и, тем не менее, от 900 до 3000 в еще одном варианте. В некоторых вариантах значения приемлемой вязкости полибутенового вещества для улучшения технологических свойств при 100°C превышают 35 сСт, превышают 100 сСт при 100°C в другом варианте, в частности от 10 до 6000 сСт (сантистокс) при 100°C и от 35 до 5000 сСт при 100°C в еще одном варианте.

Промышленными примерами таких веществ для улучшения технологических свойств являются вещества для улучшения технологических свойств серии PARAPOL™ (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт.Техас), такие как продукты PARAPOL™ 450, 700, 950, 1300, 2400 и 2500. Полибутеновые вещества для улучшения технологических свойств серии PARAPOL™ представляют собой синтетические жидкие полибутены, причем каждая отдельная композиция обладает определенной молекулярной массой и все их композиции можно использовать в предлагаемой композиции. Молекулярные массы веществ для улучшения технологических свойств PARAPOL™ составляют от 420 (продукт PARAPOL™ 450) до 2700 (Mn) (продукт PARAPOL™ 2500). Значения ММР продуктов PARAPOL™ находятся в интервале от 1,8 до 3 и от 2 до 2,8 в другом варианте. Плотность (г/мл) веществ для улучшения технологических свойств PARAPOL™ варьируется от примерно 0,85 (продукт PARAPOL™ 450) до 0,91 (продукт PARAPOL™ 2500); бромное число (сг/г) у веществ для улучшения технологических свойств PARAPOL™ находится в интервале от 40 в случае вещества для улучшения технологических свойств с Mn 450 до 8 в случае вещества для улучшения технологических свойств с Mn 2700.

Другой ряд приемлемых веществ для улучшения технологических свойств составляют вещества для улучшения технологических свойств серии ТРС, которые технически доступны на фирме Texas Petrochemicals, LP в г.Хьюстон, шт.Техас. Приемлемые примеры включают продукты ТРС™ 150, 175, 1105, 1160 и 1285. Полибутеновые вещества для улучшения технологических свойств серии ТРС™, как правило, представляют собой синтетические жидкие полибутены, причем каждый отдельный продукт характеризуется определенной молекулярной массой и все продукты можно использовать в предлагаемой композиции.

Ниже в таблице 1 показаны некоторые свойства веществ для улучшения технологических свойств ТРС™, представленных в настоящем описании, вязкость которых определяли в соответствии со стандартом ASTM D445.

Таблица 1.		
Свойства продуктов ТРС™ индивидуальных сортов		
Сорт	Mn	Вязкость при 100°C, сСт

150	500	13
175	750	85
1105	1000	220
1160	1600	662
1285	2900	3250

5

Эластомерная композиция может включать полибутен одного или нескольких типов в форме смеси, приготовленной смешением либо перед добавлением в эластомер, либо с эластомером. Таким путем можно варьировать количество и отличительные свойства (например, вязкость, Mn) смеси нолибутеновых веществ для улучшения технологических свойств. Так, например, ТРСTM 150 можно использовать, когда требуется низкая вязкость композиции, в то время как ТРСTM 1285 можно использовать, когда необходима повышенная вязкость или их сочетания для достижения какой-либо другой вязкости или молекулярной массы. Таким путем можно регулировать физические свойства композиции. Используемое в настоящем описании вещество для улучшения технологических свойств включает единственное вещество для улучшения технологических свойств или включает сочетание двух или большего числа веществ для улучшения технологических свойств, применяемых для достижения любой вязкости или молекулярной массы (или другого необходимого свойства), в интервалах, представленных в настоящем описании.

10

15

20

Другие приемлемые вещества для улучшения технологических свойств включают вспомогательные средства серии SUNDEX, доступные на фирме Sunoco, Inc., в особенности SUNDEXTM 750T, 790, 790T, 8125 и 8600T, и вспомогательные средства серии CALSOLTM, доступные на фирме R.E. Carroll, в особенности CALSOLTM 510, 5120, 5550, 804, 806 и 810. Свойства этих вспомогательных средств можно найти в работе The Blue Book: materials, compounding ingredients, machinery and services for rubber (опубликована в журнале Rubber World, a Lippincott & Petto publication, 1867 West Market St., Акрон, шт. Огайо).

25

30

Вещество или вещества для улучшения технологических свойств обычно содержатся в эластомерной композиции в количестве от 1 до 60 част./100, по другому варианту от 2 до 40 част./100, по другому варианту от 4 до 35 част./100, по другому варианту от 5 до 30 част./100, по другому варианту от 5 до 25 част./100, по другому варианту от 5 до 15, по другому варианту от 6 до 14, по другому варианту от 8 до 14, по другому варианту от 2 до 20 част./100, по другому варианту от 2 до 10 част./100, где интервал содержания вещества для улучшения технологических свойств может составлять любой верхний предел в част./100 в сочетании с любым нижним пределом в част./100, представленными в настоящем описании.

35

40

Добавки

Эластомерная композиция может также включать один или несколько наполнительных компонентов, таких как, например, карбонат кальция, диоксид кремния, глина и другие силикаты, которые могут или могут не быть расслоенными, тальк, диоксид титана и углеродная сажа. В одном из вариантов наполнителем служит углеродная сажа или модифицированная углеродная сажа и их сочетания. Наполнитель может также представлять собой смесь углеродной сажи и диоксида кремния. Служащий примером наполнитель для таких изделий, как протекторы и боковины шин, представляет собой углеродную сажу усилительного сорта, содержащуюся в количестве от 10 до 100 част./100, от 20 до 90 част./100 в другом варианте, от 30 до 80 част./100 в еще одном варианте, от 40 до 80 част./100 в еще одном варианте и от 50 до 80 част./100 в еще одном варианте, где интервал

45

50

содержания углеродной сажи может составлять любой верхний предел в част./100 в сочетании с любым нижним пределом в част./100, представленными в настоящем описании. Углеродная сажа приемлемых для использования сортов описана в Rubber Technology 59-85, они охватывают диапазон продуктов от N110 до N990. Более
 5 целесообразными вариантами углеродной сажи, которая может быть использована, например, в материале протекторов шин, являются продукты N229, N351, N339, N220, N234 и N110, соответствующие стандартам ASTM D3037, D1510 и D3765. Вариантами углеродной сажи, которая может быть использована, например, в
 10 материале боковин шин, служат продукты N330, N351, N550, N650, N660 и N762. Углеродные сажи, которые могут быть использованы, например, в материале внутренних оболочек шин и других пневматических диафрагм, являются продукты N550, N660, N650, N762, N990 и Regal 85.

Когда в качестве наполнителя содержится глина, ею в одном варианте может
 15 служить набухающая глина, которая может быть или может не быть расслоенной или частично расслоенной с использованием расслаивающего средства. Приемлемые набухающие глинистые материалы включают природные или синтетические феллосиликаты, преимущественно смектитовые глины, такие как монтмориллонит, нонтронит, бейделлит, волконскоит, лапонит, гекторит, сапонит, соконит, магадит,
 20 кенияит, стевенсит, а также вермикулит, галлуазит, алюминатоксиды, гидроталькит. Эти набухающие глины обычно включают частицы, содержащие множество силикатных пластинок толщиной от 8 до 12 Å, и включают замещаемые катионы, такие как Na⁺, Ca⁺², K⁺ и Mg⁺², которые находятся на межслойных поверхностях. Они
 25 могут также обладать поверхностью, обработанной (или модифицированной) интеркалянтными поверхностно-активными веществами или материалами, такими как алкиламиновые и алкиламмониевые соли.

Набухающую глину можно подвергать расслаиванию обработкой органическими
 30 веществами (вызывающими набухание или расслаивающими "средствами" или "добавками"), способными вступать в ионообменные реакции с катионами, находящимися на межслойных поверхностях слоистого силиката. Приемлемые расслаивающие средства включают катионные поверхностно-активные вещества, такие как аммониевые, алкиламиновые и алкиламмониевые (первичные, вторичные,
 35 третичные и четвертичные), фосфониевые и сульфониевые производные алифатических, ароматических и арилалифатических аминов, фосфинов и сульфидов. Целевыми аминными соединениями (или обладающими соответствующим аммониевым ионом) являются соединения формулы R²R³R⁴N, у которых R², R³ и R⁴,
 40 которые могут быть одинаковыми или различными, обозначают алкилы или алкены с C₁ по C₃₀ в одном варианте и алкилы или алкены с C₁ по C₂₀ в другом варианте. В одном варианте расслаивающее средство представляет собой так называемый длинноцепочечный третичный амин, в котором по меньшей мере R² обозначает алкил
 45 или алкен с C₁₄ по C₂₀.

Наполнители могут характеризоваться любым размером частиц, который, как правило, находится в интервале, в частности, от примерно 0,0001 до примерно 100 мкм. Используемое в настоящем описании понятие "диоксид кремния" служит для
 50 обозначения диоксида кремния с частицами любого типа или размера или другого производного кремниевой кислоты, или самой кремниевой кислоты после обработки по растворным, пирогенным или аналогичным методам, причем эти частицы характеризуются удельной площадью поверхности, включая необработанный

осажденный диоксид кремния, кристаллический диоксид кремния, коллоидный диоксид кремния, силикаты алюминия и кальция, коллоидальный диоксид кремния и т.п.

5 В некоторых вариантах в эластомерных композициях используют один или несколько сшивающих агентов, преимущественно когда диоксид кремния является основным наполнителем или содержится в сочетании с другим наполнителем. По другому варианту связующим веществом может служить бифункциональный
10 силанорганический сшивающий агент. Понятием "силанорганический сшивающий агент" обозначают любой связанный силаном наполнитель и/или сшивающий активатор, и/или силановый усиливающий агент, известный специалистам в данной области техники, включая, хотя ими их список не ограничен, винилтриэтоксисилан, винил-трис-(бета-метоксиэтокси)силан, метакрилоилпропилтриметоксисилан,
15 гамма-аминопропилтриэтоксисилан (поставляется на рынок как продукт A1100 фирмы Witco), гамма-меркаптопропилтриметоксисилан (продукт A189 фирмы Witco) и т.п., и их смеси. В одном варианте применяют бис-(3-(триэтоксисилилпропил)тетрасульфид (поставляется на рынок как продукт Si69 фирмой Degussa).

20 В композиции могут также содержаться другие добавки. Эти другие добавки включают, хотя ими их список не ограничен, мягчители, вещества для повышения клейкости, разбавители, химические кондиционирующие добавки, вспомогательные средства для гомогенизации и пептизаторы, такие как меркаптаны, воски, смолы, канифоли и т.п.

25 Композиции, как правило, включают другие компоненты и добавки, которые обычно используют в резиновых смесях, в частности эффективные количества других необесцвеченных и необесцвечивающих веществ для улучшения технологических свойств, пигменты, ускорители, сшивающие и вулканизирующие материалы,
30 антиоксиданты, антиозонанты. Общие классы ускорителей включают амины, диамины, гуанидины, тиомочевины, тиазолы, тиурамы, сульфенамиды, сульфенимиды, тиокарбаматы, ксантогенаты и т.п. Сшивающие и вулканизирующие вещества включают серу, оксид цинка и жирные кислоты. Могут быть также использованы пероксидные вулканизирующие группы. Эти компоненты и другие
35 вулканизирующие вещества, как правило, содержатся в композиции в количестве от 0,1 до 10 част./100.

Полимерные смеси, например те, которые используют при изготовлении шин, обычно структурируют. Известно, что физические свойства, эксплуатационные
40 характеристики и износостойчивость вулканизованных резиновых смесей непосредственно связаны с числом (плотностью) поперечных сшивок и типом поперечных сшивок, образующихся во время реакции вулканизации [см., например, работу Helt и др. The Post Vulcanization Stabilisation for NR в Rubber World, 18-23 (1991)]. Обычно полимерные смеси можно сшивать добавлением вулканизирующих веществ,
45 например серы, оксидов металлов, металлоорганических соединений, инициаторов свободно-радикальной полимеризации, с последующим нагревом. Так, в частности, могут быть использованы следующие обычные вулканизирующие вещества: ZnO, CaO, MgO, Al₂O₃, CrO₃, FeO, Fe₂O₃ и NiO. Эти оксиды металлов можно использовать
50 самостоятельно или в сочетании с соответствующим металлическим комплексом жирной кислоты (например, стеарат цинка, стеарат кальция) или с органическими и жирными кислотами, добавляемыми самостоятельно, такими как стеариновая кислота, и необязательно с другими вулканизирующими веществами, такими как сера и

соединение серы, алкилпероксидное соединение, диамины и их производные (например, продукты DIAK, поставляемые на рынок фирмой DuPont) [см. также, Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals, Rubber World 25-30 (1993)]. Процесс вулканизации эластомеров, проводимый по такому методу, можно ускорить, а при вулканизации эластомерных смесей к ускорению прибегают часто.

Ускорения процесса вулканизации можно добиться добавлением в композицию некоторого количества ускорителя, часто органического соединения. Механизм ускоренной вулканизации натурального каучука включает сложные взаимодействия между вулканизирующим веществом, ускорителем вулканизации, активаторами и полимерами. В идеальном варианте при образовании эффективных поперечных сшивок, которые связывают между собой две полимерные цепи и повышают в целом прочность полимерной матрицы, расходуется все имеющееся вулканизирующее вещество. В данной области техники известны самые разнообразные ускорители, которые включают, хотя ими их список не ограничен, следующие продукты: стеариновая кислота, дифенилгуанидин (ДФГ), тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), 4,4'-дитиодиморфолин (ДТДМ), тетрабутилтиурамдисульфид (ТБТД), бензотиазилдисульфид (МБТС), дигидрат динатриевой соли гексаметилен-1,6-бистиосульфата (поставляется на рынок как продукт DURALINK™ HTS фирмой Flexsys), 2-(морфолинтио)бензотиазол (МБЗ или МОР), смеси 90% МОР и 10% МБТС (продукт МОР 90), N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамид (ТББС) и N-оксидиэтилентиокарбамил-N-оксидиэтиленсульфонамид (ОТОС), 2-этилгексаноат цинка (ЭГЦ) и "тиомочевины".

Упомянутые материалы смешивают с помощью обычных средств, известных специалистам в данной области техники, в одну стадию или в несколько стадий. В одном варианте углеродную сажу добавляют на стадии, отличной от стадии добавления оксида цинка и других активаторов и ускорителей вулканизации. В другом варианте антиоксиданты, антиозонанты и содействующие переработке материалы добавляют на стадии после переработки углеродной сажи с эластомерной композицией, а оксид цинка добавляют на заключительной стадии с целью максимизации модуля резиновой смеси. Прибегают к последовательности, включающей две, три (или больше) стадий переработки. Дополнительные стадии могут включать добавление нарастающих количеств наполнителя и веществ для улучшения технологических свойств.

Композиции можно вулканизовать воздействием на них тепла или излучения в соответствии с любым обычным методом вулканизации. Как правило, вулканизацию проводят при температуре в интервале от 100 до 250°C в одном варианте и от 150 до 200°C в другом варианте в течение от примерно 1 до 150 мин.

Микрослоистый композит

Микрослоистые композиты и изделия по настоящему изобретению могут быть изготовлены с помощью любого средства, известного в данной области техники, такого как послойное формование, нанесение покрытия, соединение, адгезия и совместная экструзия.

Так, например, микрослоистые композиты и изделия могут быть изготовлены с помощью совместной экструзии. Такие методы и устройства в данной области техники известны. Так, например Schrenk, W.J., Alfrey, T., Jr. в Some Physical Properties of Multilayered Films, 9 Polymer Engineering and Science, 393-99 (1969) и в US №№3557265, 3565985, 3687589, 3759647, 3773882, 3884606, 4965135, 5094793, 5094788

и 5389324 описаны устройства и способы, приемлемые для изготовления совместно экструдированных многослойных композитов и микрослоистых композитов (общие принципы описаны также в US №№3711176, 6379791, 6630239, заявках US 2002/0132925, WO 00/76765 и WO 00/15067 A1).

5 В одном из вариантов различные потоки расплавов направляют к выпускному приспособлению экструдерной головки и соединяют между собой вблизи этого выпускного приспособления. В одном из вариантов применяют мультиплицирующую
10 головку, такую как мультиплицирующая головка, сконструированная Schrenk и Alfrey. Выбор конкретного экструдера обычно варьируют в зависимости от конечной цели применения, его выбор вполне в компетенции специалиста в данной области техники. Известен ряд подходящих экструдеров, который включает одно- и двухшнековые
15 экструдеры, экструдеры периодического действия. Обычные экструдеры технически доступны у множества поставщиков, таких как фирмы Berlyn Extruders (Уорчестер, шт. Массачусетс), Bonnot Manufacturwing (Юнионтаун, шт. Огайо), Killion Extruders (Седар-Гроу, шт. Нью-Джерси) и Leistritz Corp. (Соммервилл, шт. Нью-Джерси). Однако можно применять способ, по которому изготавливают композиты,
20 обладающие множеством напластованных слоев, в некоторых вариантах с сотнями, а иногда тысячами чередующихся слоев. В некоторых вариантах эти слои могут обладать толщиной от нескольких микрометров, в частности 3, 4 или 5 мкм, до меньше 1 мкм. В других вариантах микрослоистый композит может обладать
25 множеством слоев толщиной от 15 нм до 2 мкм, по другому варианту от 10 нм до 2 мкм, а по еще одному варианту от 1 нм до 2 мкм или от меньше 2 мкм. Толщины слоев могут быть либо одинаковыми, либо варьируемыми в зависимости от целевых свойств для конечных целей применения.

Микрослоистые композиты и изделия по настоящему изобретению могут включать множество слоев. Эти слои могут включать индивидуальный материал или смеси
30 материалов, а также многочисленные слои из разных материалов в любом одном слое. Слои могут также включать разные материалы в варианте микрослоистого композита и изделия в целом.

Например, в некоторых вариантах микрослоистые композиты и изделия могут включать повторяющиеся слои структуры АБ. В другом примере микрослоистые
35 композиты и изделия могут включать повторяющиеся слои структуры АБВ. В других примерах микрослоистые композиты и изделия могут включать повторяющиеся элементы такой структуры, как АБВАБВ или АБВБАБВВ.

Тем не менее в других примерах микрослоистые композиты и изделия могут
40 включать форму $(АБ)_n$, в которой n обозначает целое число от 50 до 50000, со слоями либо А и/либо Б в качестве самых внешних слоев (например, $(АБ)_n А$, $(БА)_n Б$ или $(АБ)_n$), включая, хотя ими их список не ограничен, $А(БА)_n БА$ и $АВВВ(АВВВ)_n А$.

Композиция микрослоистого композита может включать А, Б, В или большее число
45 слоев в любой пропорции, как продиктовано их целевым применением. Так, например, для применения в составе материала внутренней оболочки шины, где эти материалы обладают низким модулем и высокой эластичностью, приемлемы значения от примерно $1 \cdot 10^6$ Па при 50%-ной деформации до примерно $1 \cdot 10^5$ Па при 50%-ной
50 деформации. Композиции, которые проявляют низкий модуль и высокую эластичность, специалистами в данной области техники обычно признаются как содержащие низкие объемные доли термопластика с высокими барьерными свойствами. Другой пример может включать меньше 20% термопластичной фазы с

высокими барьерными свойствами. Другие примеры охватывают композиции, содержащие меньше примерно 10% термопластичной фазы с высокими барьерными свойствами. И, тем не менее, другие примеры включают материалы, содержащие примерно 5% термопластичной фазы с высокими барьерными свойствами.

5 Еще одним фактором, который заслуживает внимания в случае применения микрослоистого композита как материала внутренней оболочки шины, является порядок отдельных слоев. В одном из вариантов структура слоев должна быть такой, чтобы самый внешний слой проявлял самое большое взаимодействие с внутренней 10 частью шины. Обычно это означает, что самый внешний слой в композите составляет эластомерную фазу или дополнительную необязательную соединительную фазу. Так, например, самая внешняя эластомерная фаза обычно представляет собой композицию, включающую галоидированный изобутилен-изопреновый сополимер или бромированный изобутилен/4-метилстирольный сополимер.

15 Промышленное применение

Микрослоистые композиты и изделия по настоящему изобретению находят применение во множестве материалов пневматических диафрагм, в частности в одном варианте в изделии, выбранном из внутренних оболочек шин, камер, воздушных 20 патрубков. Другие полезные предметы включают, хотя ими их список не ограничен, шланги, уплотнения, опоры, формованные изделия, прокладки, кольцевые структуры, оболочки кабелей и другие изделия, описанные в работе The Vanderbilt Rubber Handbook 637-772 (фирма R.T. Vanderbilt Co., Inc. 1990).

25 Теоретический пример

Теоретический пример изготовления микрослоистых композитов, обладающих параллельными слоями

Для изготовления образцов с применением подающего блока, который формирует структуру с 24 чередующимися слоями эластомера и термопластичной смолы с 30 высокими барьерными свойствами, можно осуществлять следующий метод. Линия первичной совместной экструзии может состоять из одношнекового экструдера 30-миллиметрового диаметра с соотношением длины к диаметру (Дл/Ди) 24:1 для эластомера и одношнекового экструдера 19-миллиметрового диаметра с Дл/Ди 24:1 для термопластичной смолы с высокими барьерными свойствами. Эти экструдеры 35 могут быть присоединены к подающему блоку, который сконструирован для формирования целевой микрослоистой структуры, включающей 10% термопластичной смолы с высокими барьерными свойствами и 90% эластомерного слоя. Для типичного эксперимента с целью гарантировать достижение условий стационарного режима 40 линию совместной экструзии включают на определенное время, в частности минимум на тридцать минут. Обычная скорость экструзии составляет приблизительно 3 кг/ч. Совместно экструдированные структуры могут быть отформованы экструзией при приблизительно 200°C.

45 Принципиальная схема размещения подающего блока и экструдеров представлена на фиг.1. Так, в частности, на фиг.1 показан первый экструдер 1 и второй экструдер 3 с подающим блоком 5 совместно с термопарами 7 варьируемой глубины. Благодаря увеличению числа слоев обычно сводят к минимуму влияние дефектов в каждом слое двухслойной структуры.

50 Более того увеличение числа слоев до 256 в значительной степени улучшает общий баланс механических и барьерных свойств. Это может быть достигнуто конструированием подающего блока таким образом, чтобы можно было изготавливать совместно экструдированные структуры с 256 чередующимися слоями.

Принципиальная схема конструкции подающего блока, применяемого для изготовления этой структуры, представлена на фиг.2 и 3. Так, в частности, на фиг.2 показан вид спереди подающего блока 5 с поступающим потоком 11 и выходящим потоком 9. На фиг.3 показан вид сбоку подающего блока 5 с первым поступающим потоком 13 и вторым поступающим потоком 15 совместно с выходящим потоком 17. Все слои оказываются довольно однородными и параллельными.

Одно важное наблюдение за 256-слойной структурой состоит в том, что хотя утоньшение слоев обуславливает некоторые дефекты слоев, общий вклад отдельных слоев в проницаемость в значительной степени сводится к минимуму. С применением аналогичных метода и оборудования могут быть изготовлены структуры с больше, чем 4096 чередующимися слоями.

Приведенная ниже таблица демонстрирует конкретные сочетания эластомерных композиций и термопластичных смол с высокими барьерными свойствами вместе с их барьерными эксплуатационными характеристиками. Такие сочетания были бы приемлемыми при выполнении изобретения. Для специалиста в данной области техники также приемлемы и очевидны и другие сочетания.

Таблица 2.

Барьерные свойства		
	10 об.% барьерного микрослоя	5 об.% барьерного микрослоя
	$\cdot 10^8$ [см ³][см]/[см ²][с][ат.]	$\cdot 10^8$ [см ³][см]/[см ²][с][ат.]
Бутилкаучук/наилон	0,39	0,56
Бутилкаучук/Mylar	0,39	0,56
Бутилкаучук/PVON	0,13	0,23
Бутилкаучук/PVC 12	0,07	0,12
ТЭПД/наилон	0,57	1,09
ТЭПД/Mylar	0,57	1,09
ТЭПД/PVON	0,15	0,29
ТЭПД/PVC12	0,07	0,14
БСК*/наилон	0,53	0,52
БСК/Mylar	0,53	0,52
БСК/PVON	0,14	0,14
ВСК/PVC12	0,07	0,07
НК**/наилон	0,58	1,13
НК/Mylar	0,58	1,13
НК/PVON	0,15	0,30
	10 об.% барьерного микрослоя	5 об.% барьерного микрослоя
	$\cdot 10^8$ [см ³][см]/[см][с][ат.]	$\cdot 10^8$ [см ³][см]/[см ²][с][ат.]
НК/PVC12	0,07	0,14
БК***/наилон	0,58	1,11
БК/Mylar	0,58	1,11
БК/PVON	0,15	0,29
БК/PVC12	0,07	0,14

* БСК (бутадиен-стирольный каучук), **НК (натуральный каучук), ***БК (бутадиеновый каучук), PVON - поливиниловый спирт, PVC12 поливинилхлорид.

Когда в настоящем описании указаны числовые нижние пределы и числовые верхние пределы, то предполагаются интервалы от любого нижнего предела до любого верхнего предела.

Формула изобретения

1. Микрослоистый композит для изготовления пневматических диафрагм, включающий:

5 (а) эластомерную композицию, включающую по меньшей мере один эластомер, представляющий собой гомополимер или сополимер дериватизированных из изоолефина с C_4 по C_7 звеньев; и

10 (б) термопластичную смолу с высокими барьерными свойствами, выбранную из группы, включающей по меньшей мере одно из сложного полиэфира, поливинилового спирта, поливинилхлорида и полиамида.

2. Микрослоистый композит по п.1, который включает по меньшей мере 1600 слоев.

3. Микрослоистый композит по п.1, который включает множество слоев, где толщина слоев составляет от меньше 2 мкм.

15 4. Микрослоистый композит по п.1, в котором эластомерная композиция включает звенья, выбранные из изобутилена, 2-метил-1-бутена, 3-метил-1-бутена, 2-метил-2-бутена, 1-бутена, 2-бутена, гексена, 4-метил-1-пентена, изопрена.

5. Микрослоистый композит по п.1, в котором эластомерная композиция включает галоидированные дериватизированные из изоолефина с C_4 по C_7 звенья.

6. Микрослоистый композит по п.1, в котором эластомерная композиция включает звенья, дериватизированные из тройного сополимера.

7. Микрослоистый композит по п.1, в котором эластомерная композиция дополнительно включает звенья, выбранные из группы, включающей по меньшей мере одно из натуральных каучуков, полиизопренового каучука,

25 бутадиен-стирольного каучука (БСК), полибутадиенового каучука, изопрен-бутадиенового каучука (ИБК), стирол-изопрен-бутадиенового каучука (СИБК), этилен-пропиленового каучука, этилен-пропилен-диенового каучука

30 (ТЭПД), малеинизированного ТЭПД, полисульфида, нитрильного каучука, пропиленоксидных полимеров, поли(изобутилен/п-метилстирольного), галоидированного (изобутилен/п-метилстирольного),

поли(изобутилен/циклопентадиенового), галоидированного

35 поли(изобутилен/циклопентадиенового),

поли(изобутилен/изопрен/п-метилстирольного), галоидированного

поли(изобутилен-изопрен/п-метилстирольного),

поли(изобутилен/изопрен/стирольного), галоидированного

поли(изобутилен/изопрен/стирольного),

40 поли(изобутилен/изопрен/ α -метилстирольного), галоидированного

поли(изобутилен/изопрен/ α -метилстирольного) и их смесей.

8. Микрослоистый композит по п.1, в котором термопластичную смолу с высокими барьерными свойствами выбирают из группы, включающей по меньшей мере одно из

45 поликапролактама (найлон 6), полилауриллактама (найлон-12),

полигексаметиленадипамида (найлон 6,6), полигексаметиленазеламида (найлон 6,9),

полигексаметиленсебацамида (найлон 6,10), полигексаметиленизофталамида (найлон 6, ИФ), и продукта конденсации 11-аминоундекановой кислоты (найлон-11) и их смесей.

50

9. Микрослоистый композит по п.1, в котором эластомерная композиция включает вещество для улучшения технологических свойств, выбранное из по меньшей мере одного из парафиновых масел, ароматических масел, нефтяных масел и полибутенов.

10. Микрослоистый композит по п.9, в котором эластомерная композиция включает от 2 до 20 ч./100 вещества для улучшения технологических свойств.

11. Микрослоистый композит по п.10, в котором эластомерная композиция включает от 5 до 15 ч./100 вещества для улучшения технологических свойств.

5 12. Микрослоистый композит по п.1, в котором эластомерная композиция включает наполнитель, выбранный из группы, включающей по меньшей мере одно из углеродной сажи, модифицированной углеродной сажи, силикатов, расслоенной глины, частично расслоенной глины, модифицированной расслоенной глины, 10 модифицированной частично расслоенной глины и их смесей.

13. Микрослоистый композит по п.1, в котором эластомерная композиция включает вулканизирующее вещество, выбранное из группы, включающей по меньшей мере одно из серы, соединений на основе серы, оксидов металлов, комплексов оксидов 15 металлов, жирных кислот, пероксидов, диаминов и их смесей.

14. Микрослоистый композит по п.1, в котором термопластичную смолу с высокими барьерными свойствами выбирают из группы, включающей по меньшей мере одно из поли(транс-1,4-циклогексилена), 20 поли(транс-1,4-циклогексиленсукцината), поли(транс-1,4-циклогексиленадипата), поли(цис-1,4-циклогександиметилен)оксалата, поли(цис-1,4-циклогександиметилен)сукцината, полиэтилентерефталата, политетраметилентерефталата, и политетраметиленизофталата и их смесей.

15. Пневматическая диафрагма, включающая микрослоистый композит по одному из предыдущих пунктов, в которой эластомерную композицию и термопластичную 25 смолу с высокими барьерными свойствами совместно экструдировать в виде микрослоев с получением микрослоистого композита.

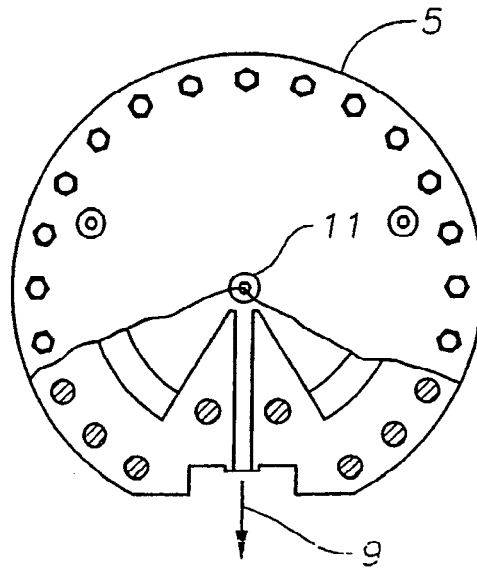
16. Способ изготовления композитного изделия такого, как пневматическая диафрагма, включающий следующие стадии: смешение эластомерной композиции, 30 содержащей по меньшей мере один эластомер, представляющий собой гомополимер или сополимер дериватизированных из изоолефина с C₄ по C₇ звеньев, и термопластичной смолы с высокими барьерными свойствами, выбранной из группы, включающей по меньшей мере одно из сложного полиэфира, поливинилового спирта, поливинилхлорида и полиамида с получением смеси; 35 обработка смеси в расплавленном состоянии и совместное экструдирование смеси в виде микрослоев с получением композитного изделия.

17. Способ по п.16, дополнительно включающий вулканизацию смеси.

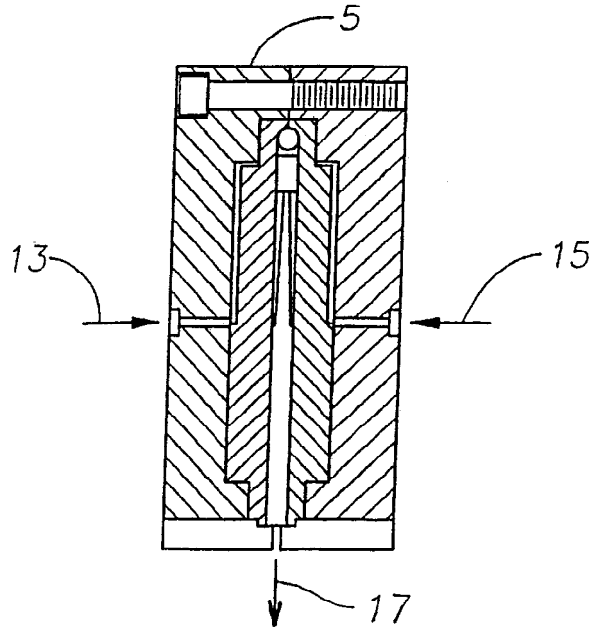
40 18. Способ по п.17, в котором вулканизация включает применение вулканизирующего вещества, выбранного из группы, включающей по меньшей мере одно из серы, соединений на основе серы, оксидов металлов, комплексов оксидов металлов, жирных кислот, пероксидов, диаминов и их смесей.

45 19. Способ по п.16, в котором термопластичную смолу с высокими барьерными свойствами выбирают из группы, включающей по меньшей мере одно из поли(транс-1,4-циклогексилена), поли(транс-1,4-циклогексиленсукцината), поли(транс-1,4-циклогексиленадипата), поли(цис-1,4-циклогександиметилен)оксалата, поли(цис-1,4-циклогександиметилен)сукцината, полиэтилентерефталата, 50 политетраметилентерефталата, политетраметиленизофталата и их смесей.

20. Шина, включающая пневматическую диафрагму, включающую микрослоистый композит по одному из пп.1-14.



ФИГ. 2



ФИГ. 3