

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 023281

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.05.31

(51) Int. Cl. **B60C 1/00** (2006.01)
B60C 5/14 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
C08L 23/22 (2006.01)

(21) Номер заявки
201390088

(22) Дата подачи заявки
2011.07.07

(54) **НАДУВНОЙ ОБЪЕКТ, СНАБЖЕННЫЙ ГАЗОНЕПРОНИЦАЕМЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ СМЕСИ БУТИЛКАУЧУКА И ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА, И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕКТА**

(31) **1055593**

(56) FR-A1-2939076

(32) **2010.07.09**

EP-A1-0633152

(33) **FR**

EP-A1-1145870

(43) **2013.06.28**

(86) PCT/EP2011/061480

(87) WO 2012/004332 2012.01.12

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
КОМПАНИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ
ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН (FR);
МИШЛЕН РЕШЕРШ Э ТЕКНИК
С.А. (CH)

(72) Изобретатель:
Кюстодеро Эмманюэль,
Грайфельдингер Марк, Гери Сирилль
(FR)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

023281
B1

(57) Изобретение относится к надувному объекту, снабженному эластомерным слоем, непроницаемым для надувного газа, причем эластомерный слой получен по меньшей мере из одной каучуковой композиции, содержащей нетермопластичный эластомер, представляющий собой по меньшей мере один бутилкаучук, используемый индивидуально или в смеси с одним или несколькими другими нетермопластичными эластомерами, выбранными из группы, состоящей из полибутадиенов, синтетических полизопренов, натурального каучука, сopolимеров бутадиена, сopolимеров изопрена, бутадиен-стирольных сopolимеров, сopolимеров изопрена с бутадиеном, сopolимеров изопрена и стирола и сopolимеров изопрен-бутадиен-стирол, сшивающую систему и блочный полизобутиленовый термоэластопласт, количество которого составляет от 3 до 80 мас.ч. на 100 мас.ч. нетермопластичного эластомера. Изобретение также относится к способу получения надувного объекта.

B1

023281

Настоящее изобретение относится к надувным изделиям, или "пневматическим" объектам, т.е. по определению к объектам, которые принимают свою пригодную для применения форму, когда их наполняют воздухом или эквивалентным надувным газом.

Оно относится, в частности, к газонепроницаемым слоям, обеспечивающим герметичность этим надувным объектам, в частности пневматическим шинам.

В обычной пневматическойшине типа "tubeless" (т.е. без воздушной камеры) радиально внутренняя поверхность содержит слой, непроницаемый для воздуха (или, в общем, для любого используемого для наполнения газа), который позволяет надуть шину и поддерживать ее под давлением. Такая герметичность позволяет гарантировать относительно низкую потерю давления, поддерживая надутую шину в нормальном рабочем состоянии в течение достаточного времени, обычно составляющего несколько недель или несколько месяцев. Функцией этого слоя является также защита арматуры каркаса и остальной шины в целом от риска окисления, связанного с диффузией воздуха, поступающего из внутреннего пространства шины.

Эта роль герметичного внутреннего слоя, или "внутренней резины" ("inner liner"), выполняется в настоящее время композициями на основе бутилкаучука (сополимер изобутилена и изопрена), уже давно признанными за их отличные герметизирующие свойства.

Однако хорошо известным недостатком композиций на основе бутилового каучука или эластомера является то, что они имеют высокие потери на гистерезис из-за неизбежного присутствия усиливающего наполнителя, этот недостаток ухудшает сопротивление качению пневматических шин.

Снижение гистерезиса этих внутренних герметизирующих слоев и, таким образом, в конечном счете, снижение расхода топлива автомобилями являются общей целью современных технологий.

Документ WO 2008/145277, созданный авторами настоящего изобретения, раскрывает надувной объект, снабженный слоем, непроницаемым для надувного газа, причем непроницаемый слой содержит эластомерную композицию, включающую по меньшей мере один термоэластопласт, представляющий собой блок-сополимер с блоками полистирола и полизобутилена, и полибутиловое масло. Однако это решение, сильно отличающееся от внутренних слоев, используемых в настоящее время в промышленности, требует пересмотра промышленных средств производства.

Таким образом, у производителей остается потребность в решении, позволяющем получить композиции для слоя, непроницаемого для надувного газа, которые обеспечивают долговечность герметичность, одновременно снижая сопротивление качению по сравнению с внутренними слоями, использующимися промышленно, и без необходимости значительных изменений оборудования, применяющегося в настоящее время в промышленности для получения непроницаемых слоев.

Объектом изобретения является надувной объект, снабженный эластомерным слоем, непроницаемым для надувного газа, причем указанный эластомерный слой содержит по меньшей мере одну каучуковую композицию, содержащую в качестве нетермопластичного эластомера по меньшей мере один бутилкаучук, использующийся индивидуально или в смеси с одним или несколькими другими нетермопластичными эластомерами (предпочтительно диеновыми), сшивающую систему, (необязательно) усиливающий наполнитель в количестве в диапазоне от 0 до 120 phr и блочный полизобутиленовый термоэластопласт, количество которого составляет от 3 до 80 мас.ч. на 100 ч. нетермопластичного эластомера (phr).

Действительно, неожиданно было обнаружено, что этот непроницаемый эластомерный слой имеет хорошие герметизирующие свойства и заметно сниженный гистерезис по сравнению с классическим составом внутреннего слоя, типа наполненного бутилкаучука (т.е. наполненного углеродной сажей).

Предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, в котором доля термоэластопласта составляет от 5 до 50 phr.

Предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, в котором каучуковая композиция содержит блочный полизобутиленовый термоэластопласт в объемной доле больше или равной 10% по объему от общего объема усиливающего наполнителя и блочного полизобутиленового термоэластопласта, более предпочтительно это количество больше или равно 20%, еще более предпочтительно больше или равно 25%, еще более предпочтительно больше или равно 30%, очень предпочтительно больше или равно 40%, и в частности, больше или равно 50%.

Предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, в котором блочный полизобутиленовый термоэластопласт содержит, по меньшей мере на одном из концов полизобутиленового блока, термопластичный блок, температура стеклования которого больше или равна 60°C; более предпочтительно термопластичный блок блочного полизобутиленового термоэластопласта получен полимеризацией по меньшей мере одного мономера, выбранного из группы стирола, метилстиролов, пара-трет-бутилстирола, хлорстиролов, бромстиролов, фторстиролов, парагидроксистирола; еще более предпочтительно блочный полизобутиленовый термоэластопласт выбран из группы двухблочных сополимеров стирол/изобутилен ("SIB") и трехблочных сополимеров стирол/изобутилен/стирол ("SIBS"), очень предпочтительно блочный полизобутиленовый термоэластопласт является сополимером стирол/изобутилен/стирол ("SIBS").

Альтернативно, а также предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой опре-

делен выше, в котором термопластичный блок блочного полизобутиленового термоэластопласта получен полимеризацией по меньшей мере одного мономера, выбранного из группы этилена, пропилена, этиленоксида, винилхлорида, аценафтилена, индена, 2-метилиндена, 3-метилиндена, 4-метилиндена, диметилиндена, 2-фенилиндена, 3-фенилиндена, 4-фенилиндена, изопрена, сложных эфиров акриловой кислоты, кротоновой кислоты, сорбиновой кислоты, метакриловой кислоты, производных акриламида, производных метакриламида, производных акрилонитрила, производных метакрилонитрила, метилметакрилата и производных целлюлозы.

Предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, в котором бутилкаучук является сополимером изобутилена и изопрена.

Также предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, в котором бутилкаучук является сополимером бромизобутилена с изопреном.

Также предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, в котором бутилкаучук является сополимером хлоризобутилена с изопреном.

Предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, в котором непроницаемый эластомерный слой содержит, кроме того, масло-наполнитель в пропорции от 2 до 50 phr.

Предпочтительно также изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, в котором усиливающий наполнитель является углеродной сажей; также предпочтительно усиливающий наполнитель является неорганическим наполнителем, таким как оксид кремния; или же также предпочтительно усиливающий наполнитель является смесью сажи и неорганического наполнителя, такого как оксид кремния.

Предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, причем указанный объект является резиновым, более предпочтительно указанный резиновый объект является пневматической шиной.

Также предпочтительно изобретение относится к надувному объекту, какой определен выше, причем указанный надувной объект является воздушной камерой, более предпочтительно воздушной камеры шины.

Таким образом, изобретение относится также к способу получения определенного выше надувного объекта, в котором каучуковая композиция эластомерного слоя, непроницаемого для надувного газа, получена способом, включающим по меньшей мере один этап перемешивания бутилкаучука с блочным полизобутиленовым термоэластопластом и, возможно, усиливающим наполнителем, при температуре, варьирующейся от 60 до 180°C (предпочтительно от 80 до 130°C), в течение 3-20 мин (предпочтительно 5-15 мин).

Изобретение относится, в частности, к резиновым надувным объектам, таким как шины или воздушные камеры, в частности воздушные камеры пневматической шины.

Более конкретно, изобретение относится к пневматическим шинам, предназначенным для оснащения автотранспорта туристического типа, SUV ("Sport Utility Vehicles" - спортивные легковые вездеходы), двухколесных транспортных средств (в частности, мотоциклов), самолетов, а также промышленного транспорта, выбранного из грузовых автомобилей малой грузоподъемности, большегрузного транспорта, т.е. метро, автобус, дорожный транспорт (грузовики, трактора, прицепы), внедорожные транспортные средства, такие как сельскохозяйственные машины или строительные машины, а также других транспортных или погрузочно-разгрузочных средств.

Изобретение, а также его преимущества станут легко понятными в свете следующего описания и примеров осуществления, а также фигуры, относящейся к этим примерам, которая схематически показывает радиальный разрез предлагаемой изобретением пневматической шины.

I. Подробное описание изобретения

В настоящем описании, если не указано иное, все процентные количества (%) указаны в мас.%.

Кроме того, термин "phr" в контексте настоящего патента означает массовые части на 100 частей нетермопластичного эластомера.

С другой стороны, все интервалы величин, обозначенные выражением "от более а до менее b" (или между а и b) означают область значений, идущих от более чем а, до менее чем b (т.е. границы а и b исключены), тогда как все интервалы величин, обозначенные выражением "от а до b", означают область значений, распространяющуюся от а до b (т.е. включая строгие границы а и b).

I-1. Газонпроницаемая эластомерная композиция.

Существенной характеристикой надувного объекта согласно изобретению является наличие в нем эластомерного слоя, непроницаемого для надувного газа, причем указанный эластомерный слой содержит по меньшей мере одну каучуковую композицию, содержащую в качестве нетермопластичного эластомера по меньшей мере один бутилкаучук, использующийся индивидуально или в смеси с одним или несколькими другими дополнительными нетермопластичными эластомерами (предпочтительно диеновыми), сшивающую систему (необязательно), усиливающий наполнитель в количестве, составляющем от 0 до 120 phr, и блочный полизобутиленовый термоэластопласт, количество которого составляет от 3 до 80 мас.ч. на 100 ч. нетермопластичного эластомера (phr).

I-1-А. Нетермопластичный эластомер или каучук.

Как правило, в данном тексте термины "эластомер" и "каучук" используются равнозначно, будучи взаимозаменяемыми.

Каучуковая композиция непроницаемого эластомерного слоя по изобретению, подходящая для применения, в частности, в качестве непроницаемой внутренней резины бескамерной шины, содержит по меньшей мере один (т.е. один или несколько) бутилкаучук в качестве нетермопластичного эластомера, причем этот бутилкаучук может использоваться индивидуально или в смеси с по меньшей мере одним (т.е. с одним или несколькими другими) нетермопластичным каучуком или эластомером, в частности диеновым, отличным от бутилкаучука.

Под бутилкаучуком подразумевают гомополимер изобутилена или сополимер изобутилена с изопреном (в данном случае этот бутилкаучук относится к диеновым эластомерам), а также галогенированные производные, в частности обычно бромированные или хлорированные, этих гомополимеров изобутилена и сополимеров изобутилена и изопрена.

В качестве примеров бутилкаучука, особенно подходящего для осуществления изобретения, можно назвать изобутиленовый каучук, сополимеры изобутилена и изопрена (IIR), бромбутильные каучуки, такие как сополимер бромизобутилена с изопреном (BIIIR), хлорбутильные каучуки, такие как сополимер хлоризобутилена с изопреном (CIIR), и смеси этих последних.

Как расширение приведенного выше определения, в наименование "бутилкаучук" включены также статистические сополимеры изобутилена и стирольных производных, такие как сополимеры изобутилена и бромметилстирола (BIMS), входящие, в частности, в группу эластомеров марки "EXXPRO", выпускаемые в продажу фирмой Exxon.

Все названные выше бутилкаучуки являются, как известно, нетермопластичными диеновыми эластомерами.

Под "диеновым" каучуком или эластомером следует, как известно, понимать эластомер (подразумевается один или несколько), полученный по меньшей мере в части (т.е. гомополимер или сополимер), из диеновых мономеров (мономеров, содержащих две двойные связи углерод-углерод, сопряженные или нет)

Эти диеновые эластомеры можно разделить на две категории: "по существу ненасыщенные" и "по существу насыщенные".

Обычно под по существу ненасыщенным подразумевают диеновый эластомер, полученный, по меньшей мере частично, из сопряженных диеновых мономеров, имеющий количество диеновых звеньев или единиц (сопряженные диены) выше 15% (мольные %). В категории по существу ненасыщенных диеновых эластомеров под, в частности, "сильно ненасыщенным" диеновым эластомером подразумевают диеновый эластомер, имеющий количество диеновых звеньев (звеньев сопряженных диенов) выше 50%.

Таким образом, такие диеновые эластомеры, как некоторые бутилкаучуки или сополимеры диенов и альфа-олефинов типа EPDM, могут быть квалифицированы как "по существу насыщенные диеновые эластомеры" (доля диеновых звеньев мала или очень мала, всегда ниже 15%).

С учетом этих определений, под диеновым эластомером любой приведенной выше категории, который может применяться в композициях согласно изобретению, более конкретно подразумевают:

(а) любой гомополимер, полученный полимеризацией сопряженного диенового мономера, содержащего от 4 до 12 атомов углерода;

(б) любой сополимер, полученный сополимеризацией одного или нескольких сопряженных диенов друг с другом или с одним или несколькими винилароматическими соединениями, содержащими от 8 до 20 атомов углерода;

(с) тройной сополимер, полученный сополимеризацией этилена, α -олефина с 3-6 атомами углерода и несопряженного диенового мономера, содержащего от 6 до 12 атомов углерода, как, например, эластомеры, полученные из этилена, пропилена и несопряженного диенового мономера указанного выше типа, такого, в частности, как гексадиен-1,4, этилиденборнен, дициклопентадиен;

(д) сополимер изобутена и изопрена (диеновый бутилкаучук), а также галогенированные варианты этого типа сополимера, в частности, хлорированные или бромированные.

Хотя применим любой тип диеновых эластомеров, специалист по шинам должен понимать, что для предпочтительного применения в качестве внутренней резины шины настоящее изобретение применяется преимущественно с по существу насыщенными диеновыми эластомерами, в частности, типа (d) выше.

В качестве сопряженных диенов подходят, в частности, 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен, 2,3-ди(алкил- C_1-C_5)-1,3-бутадиены, такие, например, как 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, арил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен. В качестве винилароматических соединений подходят, например, стирол, орто-, мета-, пара-метилстирол, промышленная смесь "винилтолуол", пара-трет-бутилстирол, метоксистиролы, хлорстиролы, винилмезитилен, дивинилбензол, винилинафталин.

Сополимеры могут содержать от менее 99 до более 20 мас.% диеновых звеньев и от более 1 до менее 80 мас.% винилароматических звеньев. Эластомеры могут иметь любую микроструктуру, которая зависит от используемых условий полимеризации, в частности от присутствия или отсутствия модифи-

катора и/или агента рандомизации и от количества используемых модификатора и/или агента рандомизации. Эластомеры могут быть получены, например, в дисперсии или в растворе; они могут быть связанными, и/или звездчатыми, или же быть функционализованными агентом связывания и/или агентом образования звездчатой структуры, или функционализирующим агентом. Для соединения с сажей можно назвать, например, функциональные группы, содержащие связь C-Sn, или функциональные аминогруппы, такие, например, как бензофенон; для соединения с неорганическим усиливающим наполнителем, таким, как оксид кремния, можно назвать, например, силенольные или полисилоксановые функциональные группы, имеющие на конце силанол (как описано, например, в FR 2740778 или US 6013718), алкооксицилановые группы (как описано, например, в FR 2765882 или US 5977238), карбоксильные группы (как описано, например, в WO 01/92402 или US 6815473 или в WO 2004/096865 или US 2006/0089445) или же группы простых эфиров (как описано, например, в EP 1127909 или US 6503973). В качестве других примеров функционализированных эластомеров можно назвать также эластомеры (как SBR, BR, NR или IR) эпоксидированного типа.

Являются пригодными полибутидиены, в частности, имеющие содержание (мол.%) звеньев -1,2 от более 4 до менее 80% или имеющие содержание (мол.%) звеньев цис-1,4 выше 80%; полизопрены; бутидиенстирольные сополимеры, в частности, имеющие температуру стеклования (T_g , измеряемая согласно стандарту ASTM D3418) между 0 и -70°C, в частности между -10 и -60°C, с содержанием стирола от более 5 до менее 60 мас.%, в частности от более 20 до менее 50%, с содержанием (мол.%) связей -1,2 в бутидиеновой части от более 4 до менее 75%, с содержанием (мол.%) связей транс-1,4 от более 10 до менее 80%; сополимеры бутидиена с изопреном, в частности, имеющие содержание изопрена от более 5 до менее 90 мас.% и T_g между -40 и -80°C; сополимеры изопрена со стиролом, в частности, имеющие содержание стирола от более 5 до менее 50 мас.% и T_g в интервале между -25 и -50°C. В случае сополимеров бутидиен-стирол-изопрен подходят, в частности, сополимеры с содержанием стирола от более 5 до менее 50 мас.%, в частности от более 10 до менее 40%, содержанием изопрена от более 15 до менее 60 мас.%, в частности от более 20 до менее 50%, с содержанием бутидиена от более 5 до менее 50 мас.%, в частности от более 20 до менее 40%, содержанием (мол.%) звеньев -1,2 в бутидиеновой части от более 4 до менее 85%, содержанием (мол.%) звеньев -1,4 в бутидиеновой части от более 6 до менее 80%, суммарным количеством (мол.%) звеньев -1,2 и -3,4 в изопреновой части от более 5 до менее 70% и содержанием (мол.%) звеньев транс-1,4 в изопреновой части от более 10 до менее 50%, и, в общем, любой сополимер бутидиен-стирол-изопрен, имеющий T_g между -20 и -70°C.

Наконец, под "изопреновым эластомером" подразумевают, как известно, гомополимер или сополимер изопрена, другими словами, диеновый эластомер, выбранный из группы, состоящей из натурального каучука (NR), синтетических полизопренов (IR), различных сополимеров изопрена и смесей этих эластомеров. Из сополимеров изопрена пригодны, в частности, сополимеры изобутена с изопреном (IIR), изопрена со стиролом (SIR), изопрена с бутидиеном (BIR) или изопрена с бутидиеном и стиролом (SBIR). Этот изопреновый эластомер предпочтительно является натуральным каучуком или синтетическим полизопреном цис-1,4; из этих синтетических полизопренов предпочтительно применяются полизопрены с долей (мол.%) связей цис-1,4 выше 90%, еще более предпочтительно выше 98%.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения преобладающим эластомером в композиции по изобретению является бутилкаучук (в частности, для применений в качестве внутренней резины в шине), причем он предпочтительно выбран из группы по существу насыщенных диеновых эластомеров, состоящей из сополимеров изобутена и изопрена и из их галогенированных производных, причем этот по существу насыщенный эластомер может применяться в смеси с эластомером, выбранным из группы сильно ненасыщенных диеновых эластомеров, состоящей из полибутидиенов (сокращенно "BR"), синтетических полизопренов (IR), натурального каучука (NR), сополимеров бутидиена, сополимеров изопрена, бутидиен-стирольных сополимеров (SBR), сополимеров изопрена с бутидиеном (BIR), сополимеров изопрена и стирола (SIR) и сополимеров изопрен-бутидиен-стирол (SBIR), а также из смесей этих эластомеров.

I-1-B. Усиливающий наполнитель.

Когда применяются усиливающий наполнитель, можно использовать любой тип усиливающего наполнителя, известного своей способностью усиливать каучуковую композицию, подходящую для получения шин, например органический наполнитель, как углеродная сажа, неорганический усиливающий наполнитель, такой как оксид кремния, или же смесь этих двух типов наполнителей, в частности смесь сажи и оксида кремния.

В качестве сажи подходит любая углеродная сажа, обычно применяющаяся в шинах (сажа, называемая сажей качества для шин). Например, можно назвать, в частности, усиливающую сажу серий 100, 200, 300 (марки по ASTM), как, например, сажа N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347, N375, или же, в зависимости от намеченного применения, сажу более высоких серий, например, N660, N683, N772 и даже N990.

В случае использования сажи с изопреновым эластомером ее можно вводить, например, уже в изопреновый эластомер в виде маточной смеси (см., например, заявки WO 97/36724 или WO 99/16600).

В качестве примеров органических наполнителей, отличных от сажи, можно назвать органические

наполнители из функционализованных поливинилароматических соединений, какие описаны в заявках WO-A-2006/069792 и WO-A-2006/069793.

Под "неорганическим усиливающим наполнителем" в настоящем изобретении подразумеваются любой неорганический или минеральный наполнитель, каким бы ни был его цвет и его происхождение (натуральный или синтетический), называемый также "белым" наполнителем, "светлым" наполнителем или даже "несажевым" наполнителем ("non-black filler"), чтобы отличить от сажи, способный индивидуально, без другого средства, такого как промежуточное связующее, усиливать каучуковую композицию, предназначенную для получения шин, другими словами, способный заменить в ее функции усиления обычную сажу сорта для шин; как известно, такой наполнитель отличается обычно наличием гидроксильных групп (-OH) на своей поверхности.

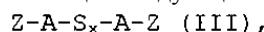
Физическое состояние, в котором находится неорганический усиливающий наполнитель, не имеет значения, будь то порошок, микросфера, гранулы, дробь или любая другая подходящая уплотненная форма. Само собой разумеется, под неорганическим усиливающим наполнителем подразумеваются также смеси различных неорганических усиливающих наполнителей, в частности, высокодисперсные кремнеземистые и/или глиноземистые наполнители, какие описываются ниже.

В качестве неорганических усиливающих наполнителей подходят, в частности, минеральные наполнители кремнеземистого типа, в частности, оксид кремния (SiO_2), или глиноземистого типа, в частности оксид алюминия (Al_2O_3). Применяемый оксид кремния может быть любым усиливающим оксидом кремния, известным специалисту, в частности, любым осажденным или пирогенным оксидом кремния, у которого как удельная поверхность по БЭТ, так и удельная поверхность по СТАВ ниже $450\text{ m}^2/\text{g}$ и предпочтительно составляют от 30 до $400\text{ mm}^2/\text{g}$. В качестве высокодисперсных осажденных оксидов кремния (называемых "HDS") можно назвать, например, оксиды кремния Ultrasil 7000 и Ultrasil 7005 от компании Degussa, оксиды кремния Zeosil 1165MP, 1135MP и 1115MP от компании Rhodia, оксид кремния Hi-Sil EZ150G от компании PPG, оксиды кремния Zeopol 8715, 8745 и 8755 от компании Huber, оксиды кремния с высокой удельной поверхностью, какие описаны в заявке WO 03/16837.

Для связи неорганического усиливающего наполнителя с диеновым эластомером используется, как хорошо известно, агент сочетания (или связующее), по меньшей мере, бифункциональный, предназначенный обеспечить достаточное соединение, химической и/или физической природы, между неорганическим наполнителем (поверхностью его частиц) и диеновым эластомером, в частности, органосиланы или бифункциональные полиорганосилоксаны.

Используются, в частности, полисульфидные силаны, называемые "симметричными" или "асимметричными" в зависимости от их конкретной структуры, какие описаны, например, в заявках WO 03/002648 (или US 2005/016651) и WO 03/002649 (или US 2005/016650).

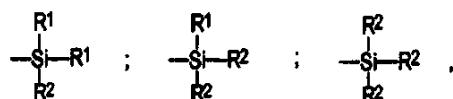
Подходят, в частности (однако определение ниже не является ограничительным), полисульфидные силаны, называемые симметричными, отвечающие следующей общей формуле (III):



в которой x - целое число от 2 до 8 (предпочтительно от 2 до 5);

A означает двухвалентный углеводородный радикал (предпочтительно алкиленовую группу C_1-C_{18} или ариленовую группу C_6-C_{12} , более конкретно алкилен C_1-C_{10} , в частности C_1-C_4 , в частности пропилен);

Z отвечает одну из формул ниже:



в которых радикалы R^1 , замещенные или незамещенные, одинаковые или отличающиеся друг от друга, означают алкильную C_1-C_{18} , циклоалкильную C_5-C_{18} или арильную C_6-C_{18} группу (предпочтительно алкильную C_1-C_6 , циклогексильную или фенильную группы, в частности, алкильные группы C_1-C_4 , более конкретно метил и/или этил);

радикалы R^2 , замещенные или незамещенные, одинаковые или отличающиеся друг от друга, означают аллоксильную C_1-C_{18} или циклоаллоксильную C_5-C_{18} группу (предпочтительно группу, выбранную из аллоксилов C_1-C_8 и циклоаллоксилов C_5-C_8 , еще более предпочтительно группу, выбранную из аллоксилов C_1-C_4 , в частности метоксильную и этоксильную).

В случае смеси полисульфидных аллоксисиланов, отвечающих формуле (III) выше, в частности обычных смесей, имеющихся в продаже, среднее значение "x" является дробным числом, предпочтительно составляющим от более 2 до менее 5, более предпочтительно около 4. Но изобретение может также с выгодой применяться, например, с дисульфидными аллоксисиланами (x=2).

В качестве примеров полисульфидных силанов можно назвать, в частности, полисульфиды (в частности, дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис-(аллоксили(C_1-C_4)-алкили(C_1-C_4)), как, например, бис-(3-триметоксисилилпропил)- или бис-(3-триэтоксисилилпропил)полисульфид. Из этих соединений используется, в частности, бис-(3-триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, сокращенно TESPT, формулы $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$, или бис-(триэтоксисилилпропил)дисульфид, сокращенно

TESPD, формулы $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S]_2$. Можно назвать также в качестве предпочтительных примеров полисульфиды (в частности дисульфиды, трисульфиды или тетрасульфиды) бис-(моноалкоксил (C_1-C_4) -диалкил(C_1-C_4)силилпропил), в частности, бис-моноэтоксидиметилисилилпропил тетрасульфид, какой описан в патентной заявке WO 02/083782 (или US 2004/132880).

В качестве связующего агента помимо полисульфидного аллоксисилана можно назвать, в частности, бифункциональные POS (полиорганосилоксаны) или же полисульфиды гидроксисилана ($R^2=OH$ в формуле III выше), какие описаны, например, в патентных заявках WO 02/30939 (или US 6774255), WO 02/31041 (или US 2004/051210), или же силаны или POS, содержащие азодикарбонильные функциональные группы, какие описаны, например, в патентных заявках WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

Наконец, специалист должен понимать, что в качестве наполнителя, эквивалентного неорганическому усиливающему наполнителю, описанному в настоящем разделе, можно было бы использовать усиливающий наполнитель другой природы, в частности органический, если этот усиливающий наполнитель будет покрыт неорганическим слоем, таким как оксид кремния, или же будет содержать на своей поверхности функциональные центры, в частности, гидроксильные, требующие применения связующего агента для установления связи между наполнителем и эластомером.

Общее количество усиливающего наполнителя (сажа и/или неорганический усиливающий наполнитель, такой, как оксид кремния) варьируется в диапазоне от 0 до 120 phr, более предпочтительно от 0 до 70 phr, в частности от 5 до 70 phr, также более предпочтительно от 0 до 50 phr и очень предпочтительно от 5 до 50 phr, причем оптимальное значение зависит, разумеется, от конкретного намеченного приложения.

Для применения композиции как внутренней резины шины в качестве усиливающего наполнителя предпочтительно применяют сажу в количестве, варьирующемся от 0 до 120 phr, действительно, выше этого содержания ухудшение твердости композиции становится слишком значительным, чтобы ее можно было применять в качестве внутренней резины шины. Ясно, что сажа очень высокой марки ASTM, такая как сажа N990, усиливает хуже, чем сажи марок 700 и тем более 600, и что в случае сажи серии 900 для идентичного усиления необходимо использовать более высокие содержания, чем для сажи серий 600 или 700.

Более предпочтительно содержание сажи варьируется от 0 до 70 phr (предпочтительно от 0 до 50 phr), в частности, в случае применения сажи серий 600 или 700 по ASTM, и еще более предпочтительно это содержание составляет от 5 до 50 phr, в частности от 5 до 40 phr. Такие количества соответствуют в композиции объемной доле от 0 до 25%, предпочтительно от 1 до 20%.

Предпочтительно сажа может быть единственным усиливающим наполнителем или преобладающим усиливающим наполнителем. Конечно, можно использовать единственный сорт сажи или смесь сажи нескольких разных марок ASTM. Сажа может также использоваться вместе с другими усиливающими наполнителями, в частности с неорганическими усиливающими наполнителями, какие описаны выше, в частности с оксидом кремния.

Когда в композиции используется неорганический наполнитель (например, оксид кремния), индивидуально или в смеси с сажей, его количество составляет от 0 до 70 phr (предпочтительно от 0 до 50 phr), в частности также от 5 до 70 phr и еще более предпочтительно это количество варьируется от 5 до 50 phr, в частности от 5 до 40 phr.

Альтернативно, количество усиливающего наполнителя можно выразить в объемных процентах от общего объема усиливающего наполнителя и TPEI-термозластопласта. В таком выражении доля усиливающего наполнителя в композициях по изобретению меньше или равна 90%, предпочтительно меньше или равна 80%, очень предпочтительно меньше или равна 75%, еще более предпочтительно эта доля меньше или равна 70%, более предпочтительно меньше или равна 60%, в частности меньше или равна 50%.

I-1-С. Блочный полизобутиленовый термозластопласт.

Термопластичные эластомеры имеют промежуточную структуру между термопластичными полимерами и эластомерами. Они состоят из жестких термопластичных последовательностей, соединенных мягкими эластомерными последовательностями, например полибутиденом, полизопреном, поли(этилен/бутиленом) или же полизобутиленом. Часто это трехблочные эластомеры с двумя жесткими сегментами, соединенными одним мягким сегментом. Жесткие и мягкие сегменты могут располагаться линейно, звездой как боковые ветви. Типично, каждый из этих сегментов или блоков содержит минимум более 5, обычно более 10 основных звеньев (например, стирольных звеньев и изопреновых звеньев для блок-сополимера стирол/изопрен/стирол).

Предпочтительно блочный полизобутиленовый термозластопласт (называемый ниже сокращенно "TPEI"), в соответствии с одним объектом изобретения, на по меньшей мере одном конце полизобутиленового блока содержит термопластичный блок, температура стеклования которого больше или равна 60°C. В идеале температура стеклования ниже 130°C. В качестве примеров таких термопластичных блоков в этих эластомерах можно назвать полистирол (PS), поливинилхлорид (PVC), полиметилметакрилат (PMMA), полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полиэтиленоксид (PEO), сополимер акрилонитрила с бу-

тадиеном и стиролом (ABS), целлюлозные полимеры (нитроцеллюлоза, этилцеллюлоза, ацетат целлюлозы и т.д.).

Среднечисленная молекулярная масса (M_n) блочного полизобутиленового термоэластопласта предпочтительно составляет от более 30000 до менее 500000 г/моль, более предпочтительно от более 40000 до менее 400000 г/моль. При значении массы ниже указанного минимума повышение температуры применения способно повлиять на механические свойства, в частности, на разрывные характеристики, и как следствие привести к ухудшению рабочих характеристик при высокой температуре. Кроме того, слишком высокая масса M_n может быть вредной для гибкости газонепроницаемого слоя. Так, было установлено, что значения в диапазоне от 50000 до 300000 г/моль особенно хорошо подходят, в частности, для применения блочного полизобутиленового термоэластопласта, или TPEI, в композиции для пневматической шины.

Среднечисленная молекулярная масса (M_n) TPEI определяется известным образом по пространственно-эксклюзационной хроматографии (SEC). Образец предварительно растворяют в тетрагидрофуране в концентрации примерно 1 г/л, затем, перед впрыском, раствор фильтруют через фильтр с пористостью 0,45 мкм. Используемой аппаратурой является хроматографическая цепь "WATERS alliance". Растворителем-элюентом является тетрагидрофуран, скорость течения 0,7 мл/мин, температура системы 35°C и длительность анализа 90 мин. Используется система четырех колонок WATERS, соединенных последовательно, с торговыми наименованиями "STYRAGEL" ("HMW7", "HMW6E" и две "HT6E"). Впрыскиваемый объем раствора образца полимера составляет 100 мкл. Детектором является дифференциальный рефрактометр "WATERS 2410", его программное обеспечение, связанное с обработкой хроматографических данных, представляет собой систему "WATERS MILLENIUM". Средние молекулярные массы рассчитаны относительно калибровочной кривой, полученной с полистирольными эталонами.

Коэффициент полидисперсности I_p (напомним: $I_p=M_w/M_n$, где M_w есть средневесовая молекулярная масса) эластомера TPEI предпочтительно ниже 3, более предпочтительно I_p ниже 2 и еще более предпочтительно ниже 1,5.

Преобладающим компонентом полизобутиленового блока TPEI являются звенья изобутилена. Под "преобладающим" подразумевается самая высокая массовая доля мономера в расчете на общую массу "полизобутиленового" блока, предпочтительно массовая доля более 50%, более предпочтительно более 75% и еще более предпочтительно более 85%. Предпочтительно полизобутиленовый блок сopolимера TPEI имеет среднечисленную молекулярную массу (M_n) в интервале от 25000 г/моль до 350000 г/моль, предпочтительно от 35000 г/моль до 250000 г/моль, чтобы придать термоэластопласту хорошие эластомерные свойства и достаточную механическую прочность, совместимую с применением в качестве внутренней резины пневматической шины.

Предпочтительно полизобутиленовый блок блок-сополимера имеет, кроме того, температуру стеклования (T_g , измеряется согласно ASTM D3418), меньше или равную -20°C, более предпочтительно ниже -40°C. Значение T_g выше этого минимума может ухудшить характеристики непроницаемого слоя при применении при очень низкой температуре; для такого применения T_g полизобутиленового блока в блок-сополимере еще более предпочтительно ниже -50°C.

Полизобутиленовый блок TPEI предпочтительно может содержать звенья одного или нескольких сопряженных диенов, введенных в полимерную цепь, в количестве, составляющем предпочтительно до 16 мас.% от массы полизобутиленового блока. При количестве более 16% можно наблюдать падение сопротивления термоокислению и окислению озоном используемого в шине непроницаемого слоя, содержащего блочный полизобутиленовый термоэластопласт.

Сопряженными диенами, которые могут сополимеризоваться с изобутиленом для образования полизобутиленового блока, являются сопряженные диены C_4-C_{14} . Предпочтительно эти сопряженные диены выбраны из изопрена, бутадиена, 1-метилбутадиена, 2-метилбутадиена, 2,3-диметил-1,3-бутадиена, 2,4-диметил-1,3-бутадиена, 1,3-пентадиена, 2-метил-1,3-пентадиена, 3-метил-1,3-пентадиена, 4-метил-1,3-пентадиена, 2,3-диметил-1,3-пентадиена, 1,3-гексадиена, 2-метил-1,3-гексадиена, 3-метил-1,3-гексадиена, 4-метил-1,3-гексадиена, 5-метил-1,3-гексадиена, 2,3-диметил-1,3-гексадиена, 2,4-диметил-1,3-гексадиена, 2,5-диметил-1,3-гексадиена, 2-неопентилбутадиена, 1,3-цикlopентадиена, 1,3-циклогексадиена, 1-винил-1,3-циклогексадиена или их смеси. Более предпочтительно сопряженный диен является изопреном или смесью, содержащей изопрен.

Полизобутиленовый блок, согласно одному выгодному аспекту объекта изобретения, может быть галогенирован и содержать атомы галогена в своей цепи. Это галогенирование позволяет повысить скорость сшивки композиции, содержащей блочный полизобутиленовый термоэластопласт согласно изобретению. Это галогенирование позволяет улучшить совместимость непроницаемого слоя с другими соседними элементами, из которых образована пневматическая шина. Галогенирование производится посредством брома или хлора, предпочтительно брома, на звеньях сопряженных диенов полимерной цепи полизобутиленового блока. Только часть этих звеньев реагирует с галогеном.

Согласно первому варианту осуществления TPEI выбран из термопластичных стирольных эластомеров с полизобутиленовым блоком ("TPSI").

Таким образом, термопластичный блок получен полимеризацией по меньшей мере одного мономе-

ра на основе стирола, незамещенного или замещенного; из замещенных стиролов можно назвать, например, метилстиролы (например, о-метилстирол, м-метилстирол или п-метилстирол, альфа-метилстирол, альфа-2-диметилстирол, альфа-4-диметилстирол или дифенилэтилен), пара-трет-бутилстирол, хлорстиролы (например, о-хлорстирол, м-хлорстирол, п-хлорстирол, 2,4-дихлорстирол, 2,6-дихлорстирол или 2,4,6-трихлорстирол), бромстиролы (например, о-бромстирол, м-бромстирол, п-бромстирол, 2,4-дигромстирол, 2,6-дигромстирол или 2,4,6-трибромстирол), фторстиролы (например, о-фторстирол, м-фторстирол, п-фторстирол, 2,4-дифторстирол, 2,6-дифторстирол или 2,4,6-трифторстирол), а также пара-гидроксистирол.

Предпочтительно термоэластопласт TPSI является блок-сополимером полистирола и полизобутилена.

Предпочтительно такой блок-сополимер является двухблочным сополимером стирол/изобутилен (сокращенно "SIB").

Предпочтительно также такой блок-сополимер является трехблочным сополимером стирол/изобутилен/стирол (сокращенно "SIBS").

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения массовая доля стирола (незамещенного или замещенного), в стирольном эластомере составляет от более 5 до менее 50%. Ниже указанного минимума имеется риск заметного ухудшения термопластичных свойств эластомера, тогда как выше рекомендованного максимума может ухудшиться эластичность непроницаемого слоя. По этим причинам количество стирола более предпочтительно составляет от более 10 до менее 40%, в частности от более 15 до менее 35%.

Эластомеры TPSI доступны для приобретения; например, что касается SIB и SIBS, они продаются фирмой KANEKA под названием "SIBSTAR" (например, "Sibstar 103T", "Sibstar 102T", "Sibstar 073T" или "Sibstar 072T" для SIBS, "Sibstar 042D" для SIB). Они, а также их синтез были описаны, например, в патентных документах EP 731112, US 4946899, US 5260383. Они были разработаны сначала для применений в биомедицине, а затем описаны для различных приложений, подходящих для эластомеров TPSI, таких разных, как медицинские материалы, детали для автомобилей или электробытовых приборов, оболочки для электрических проводов, уплотнения или эластичные детали (см., например, EP 1431343, EP 1561783, EP 1566405, WO 2005/103146). Документ WO 2008/145277, поданный авторами настоящего изобретения, также описывает применение таких эластомеров TPSI в шине в составах слоя, непроницаемого для надувного газа.

Согласно второму варианту осуществления эластомеры TPEI могут также содержать термопластичный блок, T_g которого больше или равна 60°C, и которые образованы полимеризацией мономеров, не являющихся стирольными (сокращенно "TPNSI"). Такие мономеры могут быть выбраны из следующих соединений и их смесей:

этилен и пропилен;

винилхлорид;

этиленоксид;

аценафтилен: специалиста можно отослать, например, к статье Z. Fodor, J.P. Kennedy, Polymer Bulletin 1992 29(6) 697-705;

инден и его производные, такие, например, как 2-метилинден, 3-метилинден, 4-метилинден, диметилинден, 2-фенилинден, 3-фенилинден и 4-фенилинден; специалиста можно отослать, например, к патентному документу US 4946899 (авторы изобретения Kennedy, Puskas, Kaszas и Hager) и к документам J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry (1992) 30, 41 и J.P. Kennedy, N. Meguriya, B. Keszler, Macromolecules (1991) 24(25), 6572-6577;

изопрен, что приводит тогда к образованию определенного числа 1,4-транс-звеньев полизопрена и звеньев, циклизованных по внутримолекулярному процессу; специалиста можно отослать, например, к документам G. Kaszas, J.E. Puskas, P. Kennedy Applied Polymer Science (1990) 39(1) 119-144 и J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, Macromolecular Science, Chemistry A28 (1991) 65-80;

сложные эфиры акриловой кислоты, кротоновой кислоты, сорбиновой кислоты, метакриловой кислоты, производные акриламида, производные метакриламида, производные акрилонитрила, производные метакрилонитрила и их смеси. Более конкретно можно назвать адамантилакрилат, адамантилкетонат, адамантилсorbit, 4-бифениленакрилат, трет-бутилакрилат, цианометилакрилат, 2-цианоэтилакрилат, 2-цианобутилакрилат, 2-цианогексилакрилат, 2-цианогептилакрилат, 3,5-диметилаадамантилакрилат, 3,5-диметиладамантилкетонат, изоборнилакрилат, пентахлорбензилакрилат, пентафторбензилакрилат, пентахлорфенилакрилат, пентафторфенилакрилат, адамантилметакрилат, 4-трет-бутилциклогексилметакрилат, трет-бутилметакрилат, 4-трет-бутилфенилметакрилат, 4-цианофенилметакрилат, 4-цианометилфенилметакрилат, циклогексилметакрилат, 3,5-диметиладамантилметакрилат, диметиламиноэтилметакрилат, 3,3-диметилбутилметакрилат, метакриловая кислота, метилметакрилат, этилметакрилат, фенилметакрилат, изоборнилметакрилат, тетрадецилметакрилат, trimetilsililmetakrilat, 2,3-ксилиленметакрилат, 2,6-ксилиленметакрилат, акриламид, N-втор-бутилакриламид, N-трет-бутилакриламид, N,N-дизопропилакриламид, N-метилбутилакриламид, N-метил-N-фенилакриламид, морфолилакриламид, пиперидилакриламид, N-трет-бутилметакриламид, 4-

бутоксикарбонилфенилметакриламид, 4-карбоксифенилметакриламид, 4-метоксикарбонилфенилметакриламид, 4-этоксикарбонилфенилметакриламид, бутилцианоакрилат, метилхлоракрилат, этилхлоракрилат, изопропилхлоракрилат, изобутилхлоракрилат, циклогексилхлоракрилат, метилфторметакрилат, метилфенилацрилат, акрилонитрил, метакрилонитрил и их смеси.

Согласно другому варианту осуществления эластомеры TPEI могут также содержать термопластичный блок, T_g которого больше или равна 60°C , и который образован полимеризацией стирольных и нестирольных мономеров, выбранных из мономеров, перечисленных выше. Например и предпочтительно, термопластичный блок может состоять из сополимера акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS).

Согласно одному варианту мономер, не являющийся стирольным мономером, может быть сополимеризован по меньшей мере с одним другим мономером, чтобы образовать термопластичный блок, имеющий T_g от 60 до 200°C . Согласно этому аспекту мольная доля звеньев мономера, не являющегося стирольным мономером, в расчете на общее число звеньев термопластичного блока, должна быть достаточной, чтобы достичь T_g , лежащей предпочтительно в диапазоне от 60 до 180°C , более предпочтительно от 80 до 150°C , еще более предпочтительно от 100 до 130°C . Также предпочтительно T_g термопластичного блока может варьироваться от 80 до 150°C или также предпочтительно от 60 до 130°C , еще более предпочтительно от 60 до 110°C . Предпочтительно мольная доля этого другого сомономера может составлять от 0 до 90% , более предпочтительно от 0 до 75% и еще более предпочтительно от 0 до 50% .

В качестве иллюстрации, этот другой мономер, который может быть сополимеризован с сомономером, не являющимся стирольным, может быть выбран из диеновых мономеров, в частности, сопряженных диеновых мономеров, содержащих от 4 до 14 атомов углерода, и мономеров винилароматического типа, содержащих от 8 до 20 атомов углерода.

Когда сомономер представляет собой сопряженный диен с 4 - 14 атомами углерода, его мольная доля в расчете на общее число звеньев термопластичного блока предпочтительно составляет от 0 до 25% . В качестве сопряженных диенов, подходящих для термопластичных блоков согласно одному объекту изобретения, подходят сопряженные диены, описанные выше, а именно изопрен, бутадиен, 1-метилбутадиен, 2-метилбутадиен, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,4-диметил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2-метил-1,3-пентадиен, 3-метил-1,3-пентадиен, 4-метил-1,3-пентадиен, 2,3-диметил-1,3-пентадиен, 2, 5-диметил-1,3-пентадиен, 1,3-гексадиен, 2-метил-1,3-гексадиен, 3-метил-1,3-гексадиен, 4-метил-1,3-гексадиен, 5-метил-1,3-гексадиен, 2,5-диметил-1,3-гексадиен, 2-неопентилбутадиен, 1,3-цикlopентадиен, 1,3-циклогексадиен, 1-винил-1,3-циклогексадиен или их смеси.

Когда сомономер является сомономером винилароматического типа, предпочтительно, чтобы его мольная доля от общего числа звеньев термопластичного блока составляла от 0 до 90% , предпочтительно от 0 до 75% и еще более предпочтительно от 0 до 50% . В качестве винилароматических соединений подходят, в частности, указанные выше стирольные мономеры, а именно метилстиролы, пара-трет-бутилстирол, хлорстиролы, бромстиролы, фторстиролы, а также парагидроксистирол. Предпочтительно сомономер винилароматического типа является стиролом.

В качестве иллюстративных, но не ограничительных примеров можно назвать смеси сомономеров, которые могут применяться для получения термопластичных блоков с T_g больше или равной 100°C , состоящие из индена и производных стирола, в частности параметилстирола или пара-трет-бутилстирола. Специалиста можно отослать к документам J.E. Puskas, G. Kaszas, J.P. Kennedy, W.G. Hager, Journal of Polymer Science part A: Polymer Chemistry 1992 30, 41 или J.P. Kennedy, S. Midha, Y. Tsungae, Macromolecules (1993) 26, 429.

Предпочтительно термоэластопласт TPNSI является двухблочным сополимером с термопластичным блоком и изобутиленовым блоком. Еще более предпочтительно, такой термоэластопласт TPNSI является трехблочным сополимером: термопластичный блок/изобутиленовый блок/термопластичный блок.

Эластомер TPEI (и предпочтительно эластомер TPSI, какой определен выше), предпочтительно является единственным термоэластопластом, образующим газонепроницаемый эластомерный слой, он необязательно наполнен маслом-наполнителем, таким, например, как полибутиловое масло.

Количество эластомера TPEI (и предпочтительно эластомера TPSI, какой определен выше) варьируется от 3 до 80 phr, предпочтительно от 5 до 50 phr, в частности от 10 до 40 phr. Такие количества составляют, в зависимости от плотности этого соединения, объемную долю, варьирующуюся от 3 до 60% определенной выше каучуковой композиции, предпочтительно от 3 до 35% и очень предпочтительно от 7 до 30% . Это позволяет снизить количество усиливающего наполнителя (в частности, сажи) на 10 - 100% по сравнению с композициями без эластомеров TPEI; действительно, в классически используемых композициях сажа обычно присутствует в объемной доле 20% , а в композициях согласно изобретению она присутствует в объемной доле от 0 до 18% .

Альтернативно, количество термоэластопласта TPEI может быть выражено в объемных процентах в расчете на общий объем усиливающего наполнителя и термоэластопласта. В таком выражении доля TPEI в композициях по изобретению больше или равна 10% , предпочтительно больше или равна 20% , очень предпочтительно больше или равна 25% , еще более предпочтительно эта доля больше или равна 30% , более предпочтительно больше или равна 40% и, в частности, больше или равна 50% .

I-1-D. Масло-наполнитель.

Описанные выше бутилкаучук и термоэластопласт сами по себе достаточны для обеспечения функции газонепроницаемости в надувных объектах, в которых они используются.

Однако согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения, описанная выше эластомерная композиция содержит также в качестве пластификатора масло-наполнитель (или пластифицирующее масло), функцией которого является облегчить обработку газонепроницаемого слоя, в частности, его включение в надувной объект, путем снижения модуля и повышения липкости.

Можно использовать любое масло-наполнитель, предпочтительно с низкой полярностью, способное наполнять, пластифицировать эластомеры, в частности термопластичные. При температуре окружающей среды (23°C) эти масла, более или менее вязкие, являются жидкими (т.е. по определению веществами, способными принимать, в конечном счете, форму вмещающего их сосуда), в отличие, в частности, от смол или каучуков, которые по своей природе являются твердыми.

Предпочтительно масло-наполнитель выбрано из группы, состоящей из полиолефиновых масел (т.е. полученных при полимеризации олефинов, моноолефинов или диолефинов), парафиновых масел, нафтено-вых масел (с низкой или высокой вязкостью), ароматических масел, минеральных масел и из смесей этих масел.

Хотя было установлено, что добавление масла, безусловно, ведет к некоторой потери герметичности, меняющейся в зависимости от типа и количества используемого масла, эту потерю герметичности можно в значительной степени компенсировать, в частности, добавлением ламеллярного наполнителя.

Предпочтительно используется масло типа полибутиена, в частности, полиизобутиленовое масло (сокращенно "PIB"), которое показало наилучший компромисс свойств по сравнению с другими испытанными маслами, в частности, с обычным маслом парафинового типа.

В качестве примеров, полиизобутиленовые масла выпускаются в продажу, в частности, компанией UNIVAR под названием "Dunapak Poly" (например, "Dunapak Poly 190"), компанией INEOS Oligomer под названием "Indopol H 1200"), BASF под названиями "Glissopal" (например, "Glissopal 1000") или "Oppanol" (например, "Oppanol B12"); парафиновые масла выпускаются, например, фирмой EXXON под названием "Telura 618" или фирмой Repsol под названием "Extensol 51".

Среднечисленная молекулярная масса (Mn) масла-наполнителя предпочтительно составляет от более 200 до менее 25000 г/моль, более предпочтительно от более 300 до менее 10000 г/моль. При слишком низких значениях массы Mn существует опасность миграции масла наружу из композиции, тогда как слишком высокие значения массы могут привести к чрезмерной жесткости этой композиции. Масса Mn, составляющая от более 350 до менее 4000 г/моль, в частности от более 400 до менее 3000 г/моль, оказалась отличным компромиссом для целевого применения, в частности, для использования в пневматической шине.

Среднечисленную молекулярную массу (Mn) масла-наполнителя определяют по пространственно-эксклюзионной хроматографии (SEC), при этом образец предварительно растворяют в тетрагидрофуране в концентрации примерно 1 г/л, затем, перед впрыском, раствор фильтруют через фильтр с пористостью 0,45 мкм. Используемой аппаратурой является хроматографическая цепь "WATERS alliance". Растворителем-элюентом является тетрагидрофуран, скорость течения 1 мл/мин, температура системы 35°C, длительность анализа 30 мин. Используется система из двух колонок WATERS марки "STYRAGEL HT6E". Впрыскиваемый объем раствора образца полимера составляет 100 мкл. Детектором является дифференциальный рефрактометр "WATERS 2410", а его программное обеспечение, связанное с обработкой хроматографических данных, представляет собой систему "WATERS MILLENIUM". Средние молекулярные массы рассчитаны относительно калибровочной кривой, полученной с полистирольными эталонами.

Специалист, в свете описания и следующих примеров осуществления, сможет подобрать количество масла-наполнителя в зависимости от используемого эластомера TPEI (как указано выше), от конкретных условий применения газонепроницаемого эластомерного слоя, в частности, в зависимости от надувного объекта, в котором ему предназначено применяться.

В том случае, когда оно используется, предпочтительно, чтобы количество масла-наполнителя составляло от 5 до 50 phr, более предпочтительно от 3 до 40 phr. Ниже указанного минимума присутствие масла-наполнителя неощущимо. Выше рекомендованного максимума имеется риск недостаточной когезии композиции, и потеря герметичности, которая может стать недопустимой для рассматриваемого приложения.

I-1-E. Ламеллярный наполнитель.

Необходимое применение ламеллярного наполнителя позволяет с выгодой снизить коэффициент проницаемости (и, следовательно, повысить герметичность) эластомерной композиции, без чрезмерного повышения ее модуля, что позволяет сохранить легкость введения непроницаемого слоя в надувной объект.

Наполнители, называемые ламеллярными (по-английски "platy fillers"), хорошо известны специалисту. Они применялись, в частности, в пневматических шинах для снижения проницаемости обычных газонепроницаемых слоев на основе бутилкаучука. В слоях на основе бутилкаучука эти наполнители обычно используются в относительно малом количестве, чаще всего не превышающем 1-50 phr, т.е. в

объемных долях, варьирующихся, в частности, от 0,1 до 25% от объема эластомерной композиции, предпочтительно от 1 до 20% объема.

Они обычно имеют вид уложенных стопкой плиток, пластинок, листов или чешуек, с более или менее заметной анизотропией. Их форм-фактор ($F=L/E$) обычно выше 3, чаще больше 5 или 10, где L означает длину (или самый большой размер), а E - среднюю толщину этого ламеллярного наполнителя, причем среднее значение рассчитывается как среднечисленное. Часто встречаются форм-факторы, достигающие несколько десятков и даже сотен. Средняя длина таких наполнителей предпочтительно больше 1 мкм (т.е. в таком случае речь идет о ламеллярных наполнителях, называемых микронными), обычно она составляет от нескольких микрометров (например, 5 мкм) до нескольких сотен микрометров (например, 500 и даже 800 мкм).

Предпочтительно ламеллярные наполнители, использующиеся согласно изобретению, выбраны из группы, состоящей из графитов, ламеллярных минеральных наполнителей и смесей таких наполнителей.

Под графитом обычно подразумевают совокупность некомпактных гексагональных упаковок атомов углерода (графены). Графит с гексагональной кристаллической системой, имеет упаковку типа АВАВ, где плоскость В сдвинута относительно плоскости А.

Графит не может считаться усиливающим наполнителем в смысле определения, точно указанного в разделе I-1-В, однако он может рассматриваться как полуусиливающий наполнитель в той мере, что он позволяет увеличить модуль упругости каучуковой композиции, в которую он введен.

При таких определениях под графитом, который может применяться в композициях согласно изобретению, подразумевают, более конкретно:

(а) любой природный графит, связанный с породами, подвергшимися метаморфизму, после отделения примесей, сопровождающих графитовую жилу, и после измельчения;

(б) любой природный графит, который можно всพучить термически, т.е. в котором одно или несколько химических соединений в жидком состоянии, например, кислота, находится как прослойка между плоскостями графена;

(с) любой природный вспученный графит, причем этот последний получают в две стадии: включение одного или нескольких химических соединений в жидком состоянии, например, кислоты, между плоскостями графена природного графита путем химической обработки, и вспучивание при высокой температуре;

(д) любой синтетический графит, полученный графитизацией нефтяного кокса.

Композиции по изобретению могут содержать единственный графит или смесь нескольких графитов, а также они могут содержать смесь природного графита и/или вспученного графита и/или синтетического графита.

Определенный выше графит может находиться на морфологической плоскости в ламеллярной или неламеллярной форме, в обоих случаях он будет считаться ламеллярным наполнителем в смысле настоящего изобретения.

Неожиданно было установлено, что графиты с любой из этих двух типов морфологии являются пригодными для использования в композициях по изобретению, однако графиты, имеющие ламеллярную форму, подходят предпочтительно, тем более, когда они ориентированы так, чтобы их большая поверхность была перпендикулярна потоку просачивания газа.

Когда графит используется, его количество в композиции составляет от 1 до 60 phr, предпочтительно от более 5 до менее 30 phr.

В частности, из минеральных ламеллярных наполнителей на основе кремния подходят филлосиликаты, в частности, входящие в группу, образованную смектитами, каолином, тальком, слюдой и вермикулитом.

Из филлосиликатов для изобретения подходят также функционализированные филлосиликаты, в частности органо-модифицированные. Согласно одному частному варианту осуществления органическая структура, с которой связан инертный наполнитель, представляет собой поверхностно-активное вещество формулы $-M^+R^1R^2R^3-$, где M означает атом азота, серы, фосфора или пиридина, и где R^1 , R^2 и R^3 означают атом водорода, алкильную, арильную или аллильную группу, при этом R^1 , R^2 , и R^3 являются одинаковыми или разными.

В частности, для изобретения подходят органо-модифицированные монтмориллониты. А также монтмориллониты, модифицированные ПАВом, таким как диоктадецил-дигидро-соль четвертичного аммония. Такой органо-модифицированный монтмориллонит выпускается, в частности, компанией Southern Clay Products под торговой маркой "CLOISITE 6A и 20A".

Для модификации филлосиликатов могут применяться также и другие ПАВы на основе солей четвертичного аммония, которые описаны в патентной заявке WO 06/047509.

В качестве примеров слюды можно назвать слюду, выпускаемую в продажу компанией СММР (например, Mica-MU®, Mica-Soft®, Briomica®), слюду, выпускаемую компанией YAMAGUCHI (A51S, A41S, SYA-21R, SYA-21RS, A21S, SYA-41R), вермикулиты (в частности, вермикулит Shawatec® производства СММР или вермикулит Microlite® производства W.R. Grace), модифицированную или обрабо-

тannую слюду (например, серия продуктов Iridin® производства Merck). В качестве примеров графитов можно назвать графиты, выпускаемые в продажу компанией Timcal (серия продуктов Timrex®). В качестве примера талька можно назвать тальк, выпускаемый компанией Luzenac.

Названные выше инертные наполнители, отличные от графита, действительно являются особенно выгодными, так как они позволяют улучшить непроницаемость композиций, в которых они распределены в надлежащих пропорциях. Например, когда они используются, их количество может варьироваться от 1 до 80 phr, предпочтительно от 3 до 40 phr.

Введение ламеллярных наполнителей в эластомерную композицию может быть осуществлено различными известными способами, например, смешением в растворе, смешением в массе во внутреннем смесителе, или же смешением путем экструзии.

I-1-F. Сшивающая система.

Сшивающая система может представлять собой вулканизационную систему, она предпочтительно имеет в основе серу (или донор серы) и первичный ускоритель вулканизации. К этой вулканизационной системе необязательно добавляют различные вторичные ускорители или известные активаторы вулканизации (предпочтительно в количестве от 0,5 до 5,0 phr каждый), такие как оксид цинка, стеариновая кислота, производные гуанидинов (в частности, дифенилгуанидин) и т.д. Серу или донор серы используется предпочтительно в количестве от более 0,5 до менее 10 phr, более предпочтительно от более 0,5 до менее 5,0 phr, например от более 0,5 до менее 3,0 phr, когда изобретение применяется для непроницаемого слоя вшине. Из доноров серы можно назвать, например, алкилфенолдисульфины (APDS), такие, например, как пара-трет-бутилфенолдисульфид.

В качестве ускорителя (первичного или вторичного) можно использовать любое соединение, способное действовать как ускоритель вулканизации диеновых эластомеров в присутствии серы, в частности, ускорители тиазольного типа, а также их производные, ускорители типа тиуромов, дитиокарбаматов цинка. Эти ускорители более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из 2-меркаптобензотиазилдисульфида (сокращенно MBTS), N-циклогексил-2-бензотиазилсульфенамида (сокращенно CBS), N,N-дициклогексил-2-бензотиазилсульфенамида (сокращенно DCBS), N-трет-бутил-2-бензотиазилсульфенамида (сокращенно TBBS), N-трет-бутил-2-бензотиазилсульфенимида (TBSI), дигензилдитиокарбамата цинка (сокращенно ZBEC) и смесей этих соединений. Предпочтительно используется первый ускоритель сульфенамидного типа.

I-1-G. Различные добавки.

Описанные выше воздухонепроницаемый слой или композиция могут дополнительно содержать различные добавки, обычно присутствующие в воздухонепроницаемых слоях, известных специалисту. Можно назвать, например, неусиливающие или инертные наполнители, отличные от описанных выше ламеллярных наполнителей, пластификаторы, отличные от называвшихся выше масел-наполнителей, липкие смолы, защитные агенты, такие, как антиоксиданты или антиозонанты, УФ-стабилизаторы, различные средства, облегчающие обработку, или другие стабилизаторы, или же промоторы, способствующие адгезии с остальной структурой надувного объекта.

Помимо описанных выше эластомеров (диеновые, бутилкаучук, TPEI, TPSI, TPNSI) газонепроницаемая композиция может также содержать, всегда в меньшей массовой доле, чем блочный эластомер, другие полимеры, не являющиеся эластомерами, такие, например, как термопластичные полимеры.

I-2. Получение непроницаемого слоя согласно изобретению.

Чтобы приготовить непроницаемый слой согласно изобретению, смешивают бутилкаучук (и, возможно, другие нетермопластичные эластомеры смеси, в частности, диеновые) с другими компонентами непроницаемого слоя, т.е. с (необязательно) усиливающим наполнителем, блочным полизобутиленовым термоэластопластом, а также сшивающей системой и возможными другими составляющими, такими, как масло-наполнитель. Чтобы достичь хорошего распределения термоэластопласта в композиции, требуется нагревание при достаточно высокой температуре (например, 60-180°C, предпочтительно 80-130°C) в течение достаточно длительного времени (например, 3-20 мин, предпочтительно 5-15 мин). В свете излагаемого ниже специалист сможет подобрать порядок введения компонентов (за один или несколько последовательных этапов), температуру и время перемешивания, и, при необходимости, количество масла-наполнителя, в зависимости от температуры размягчения выбранного термоэластопласта.

Таким образом, изобретение относится также к способу получения надувного объекта, какой определен ранее, в котором каучуковую композицию эластомерного слоя, непроницаемого для надувного газа, получают способом, содержащим по меньшей мере один этап перемешивания бутилкаучука с блочным полизобутиленовым термоэластопластом и, возможно, усиливающим наполнителем, при температуре в интервале от 60 до 180°C (предпочтительно от 80 до 130°C), в течение 3-20 мин (предпочтительно 5-15 мин).

Предпочтения, описанные для композиций по изобретению, применимы с соответствующими изменениями к описанному выше способу.

Согласно первому варианту осуществления для испытаний действуют следующим образом: во внутренний смеситель, заполненный примерно на 70% (плюс или минус 5%), и начальная температура

емкости которого составляет от более 40 до менее 80°C, последовательно вводят бутилкаучук (и, возможно, нетермопластичные эластомеры смеси, в частности, диеновые), блочный полизобутиленовый термоэластопласт, возможный усиливающий наполнитель, а также возможные другие составляющие, за исключением вулканизационной системы. Затем совершают термомеханическую работу (непродуктивная стадия) за один этап, который длится в целом около 3-4 мин, до достижения максимальной температуры "падения" 150°C, предпочтительно 130°C.

Полученную таким образом смесь извлекают, охлаждают, а затем вводят серу и акселератор во внешний смеситель (гомогенизатор-финишер) при 30°C, перемешивая все это (продуктивная фаза) в течение подходящего времени (например, от более 5 до менее 12 мин).

Если применяется этот первый вариант осуществления, для облегчения обработки следует выбирать эластомер TPEI, имеющий температуру размягчения (измеряемую согласно норме ISO 4625 по методу кольца и шара), меньше или равную 150°C, предпочтительно ниже 130°C. Если по другим причинам выбранный TPEI имеет температуру размягчения выше 130 или 150°C, то тогда можно ввести в TPEI некоторую долю масла-наполнителя, чтобы позволить хорошую обработку смеси при температуре ниже или равной 130 или 150°C соответственно. В этих случаях готовят, например, маточную смесь, смешивая TPEI и масло-наполнитель (например, с помощью двухшнекового экструдера), эту маточную смесь можно будет использовать в описанном выше способе. Когда используется эластомер TPEI, точка размягчения которого меньше или равна 150°C, предпочтительно, чтобы количество масла-наполнителя составляло от 2 до 15 phr, в частности от 2 до 10 phr. Когда используется эластомер TPEI, точка размягчения которого выше 150°C, предпочтительно, чтобы общая доля масла-наполнителя, т.е. доля масла, введенного в TPEI, плюс доля масла, возможно введенного в исходную эластомерную смесь, составляла от 5 до 50 phr, более предпочтительно от 10 до 40 phr, в частности, от 15 до 30 phr.

Согласно другому варианту осуществления все компоненты, в том числе вулканизационная система, могут вводиться последовательно во внутренний смеситель, как описано выше. В этом случае перемешивание следует вести до достижения температуры "падения" меньше или равной 130°C, предпочтительно меньше или равной 120°C и, в частности, меньше или равной 110°C.

Если применяется этот второй вариант осуществления, для облегчения обработки следует выбирать эластомер TPEI, имеющий температуру размягчения (измеряемую согласно норме ISO 4625 по методу кольца и шара), меньше или равную 130°C, предпочтительно ниже 120°C и, в частности, ниже 110°C. Если по другим причинам выбранный TPEI имеет температуру размягчения выше 130°C, то тогда можно ввести в TPEI некоторую долю масла-наполнителя, чтобы позволить осуществление качественной обработки смеси при температуре ниже или равной 130°C, в этом случае следует приготовить, например, маточную смесь, смешивая TPEI и масло-наполнитель (например, с помощью двухшнекового экструдера), эту маточную смесь можно будет использовать в описанном выше способе. Когда используется эластомер TPEI, точка размягчения которого меньше или равна 130°C, предпочтительно, чтобы количество масла-наполнителя составляло от 2 до 15 phr, в частности от 2 до 10 phr. Когда используется эластомер TPEI, точка размягчения которого выше 130°C, предпочтительно, чтобы общая доля масла-наполнителя, т.е. доля масла, введенного в TPEI, плюс доля масла, возможно введенного в исходную эластомерную смесь, составляла от 5 до 50 phr, более предпочтительно от 10 до 40 phr, в частности, от 15 до 30 phr.

В некоторых альтернативных вариантах осуществления один или несколько из эластомеров (бутильный, диеновый, термопластичный и т.д.), использующихся в композиции, можно вводить в виде "маточной смеси" или предварительно смешанными с некоторыми компонентами композиции.

Полученные таким образом композиции прокатывают затем в форму пластин (толщиной от 2 до 3 мм) или тонких листов каучука для измерения их физических или механических свойств, или экструдируют в форме внутренней резины для шины.

I-3. Применение воздухонепроницаемого слоя в пневматическойшине.

Непроницаемый слой, содержащий описанный выше эластомер TPEI, может применяться в качестве воздухонепроницаемого слоя в надувном объекте любого типа. В качестве примеров таких надувных объектов можно назвать надувные лодки, воздушные шары или мячи, использующиеся для игры или для спорта.

Он особенно хорошо подходит для применения в качестве слоя, непроницаемого для воздуха (или любого другого надувного газа, например, азота), в надувном объекте, готовом продукте или полуфабрикате, из резины, в частности, в пневматическойшине для автомобильного транспорта, как двухколесный транспорт, туристический или промышленный транспорт.

Такой воздухонепроницаемый слой предпочтительно располагается на внутренней стенке надувного объекта, но он может также быть полностью интегрирован в его внутреннюю структуру.

Толщина воздухонепроницаемого слоя предпочтительно превышает 0,05 мм, более предпочтительно она составляет от более 0,1 до менее 10 мм (в частности, от более 0,1 до менее 1,0 мм).

Как легко понять, способ осуществления изобретения может меняться в зависимости от конкретной области применения, размеров и действующих давлений, при этом воздухонепроницаемый слой имеет несколько предпочтительных диапазонов толщин.

Так, например, для пневматических шин типа туристических он может иметь толщину по меньшей

мере 0,05 мм, предпочтительно от более 0,1 до менее 2 мм. В другом примере, для шин для большегрузного или сельскохозяйственного транспорта предпочтительная толщина может составлять от более 1 до менее 3 мм. Согласно другому примеру для шин строительного транспорта или для самолетов предпочтительная толщина может лежать в диапазоне от более 2 до менее 10 мм.

II. Примеры осуществления изобретения

Описанный выше газонепроницаемый слой предпочтителен для применения в пневматических шинах автомобилей любого типа, в частности туристических автомобилей или промышленного транспорта, такого как большегрузный транспорт.

В качестве примера, приложенная фигура очень схематично (без соблюдения конкретного масштаба) показывает радиальный разрез пневматической шины согласно изобретению.

Эта пневматическая шина 1 содержит корону 2, усиленную арматурой короны или поясом 6, две боковых поверхности 3 и две закраины 4, причем каждая из закраин 4 усиlena стержнем 5. На корону 2 устанавливается поверхность качения, не показанная на этой схематической фигуре. Арматура 7 каркаса закручена вокруг двух бортовых стержней 5 в каждой закраине 4, причем реверсия 8 этой арматуры 7 обращена, например, наружу шины 1, которая показана здесь установленной на свой обод 9. Арматура 7 каркаса, как известно, состоит из по меньшей мере одного слоя, усиленного кордом, например, текстильным или металлическим, называемым "радиальным", т.е. эти корды расположены практически параллельно друг другу и идут от одной закраины к другой, образуя угол от более 80 до менее 90° со средней окружной плоскостью (плоскость, перпендикулярная оси вращения шины, которая находится на половине расстояния между двумя закраинами 4 и проходит через середину арматуры 6 короны).

Внутренняя стенка шины 1 содержит воздухонепроницаемый слой 10, например, толщиной, равной примерно 0,9 мм, со стороны внутренней полости 11 шины 1.

Этот внутренний слой (или "inner liner") покрывает всю внутреннюю стенку пневматической шины, продолжаясь от одной боковой поверхности к другой, по меньшей мере, до уровня крюка обода, когда пневматическая шина установлена на место. Он задает радиально внутреннюю поверхность указанной шины, предназначенную для защиты арматуры каркаса от диффузии воздуха из внутреннего объема 11 в шину. Он позволяет надуть шину и поддерживать ее под давлением; его герметизирующие свойства позволяют ему гарантировать относительно малую потерю давления, чтобы поддерживать надутую шину в рабочем состоянии в течение достаточно длительного времени, обычно несколько недель или несколько месяцев.

В отличие от традиционной пневматической шины, в которых используется композиция на основе бутилкаучука и углеродной сажи, в пневматическойшине согласно изобретению используется в этом примере в качестве воздухонепроницаемого слоя 10 эластомерная композиция, дополнительно содержащая блочный изобутиленовый термоэластопласт, такой как SIBS "Sibstar 102 T" производства фирмы Kaneka.

Шина, снабженная воздухонепроницаемым слоем 10, какой описан выше, предпочтительно получена до вулканизации (или сшивки).

Воздухонепроницаемый слой просто наносят обычным способом на желательное место, чтобы образовать слой 10. Затем классическим путем проводят вулканизацию. Блочные эластомеры хорошо выдерживают напряжения, связанные с этапом вулканизации.

Один предпочтительный для специалиста по шинам вариант получения состоит, например, в том, чтобы на первом этапе ровно нанести воздухонепроницаемый слой прямо на сборочный барабан, в виде тонкого слоя ("skim") подходящей толщины, перед покрытием этого последнего остальной структурой шины, согласно технологии производства, хорошо известной специалисту.

II-1. Испытания.

Свойства газонепроницаемых эластомерных композиций и некоторых их компонентов были охарактеризованы, как указано ниже.

II-1-А. Испытания на герметичность.

Для этого анализа используется пермеаметр с жесткими стенками, помещенный в сушильный шкаф (в настоящем случае температура 60°C), снабженный датчиком относительного давления (градуированным в интервале от 0 до 6 бар) и соединенный с трубкой, снабженной клапаном для накачки.

Пермеаметр может вмещать стандартные образцы в виде диска (например, в настоящем случае диаметром 65 мм) и однородной толщиной, которая может доходить до 1,5 мм (в настоящем случае 0,5 мм). Датчик давления соединен с картой сбора данных National Instruments (сбор по четырем аналоговым каналам 0-10 В), которая соединена с компьютером, реализующим непрерывный сбор данных с частотой 0,5 Гц (1 точка каждые две секунды). Коэффициент проницаемости (К) измеряют по прямой линейной регрессии, дающей наклон α потери давления через тестируемый образец как функцию времени, после стабилизации системы, т.е. достижения стабильного режима, в ходе которого давление линейно уменьшается со временем. Для эталона произвольно принято значение воздухонепроницаемости 100, результат выше 100 указывает на повышение воздухонепроницаемости, т.е. на снижение проницаемости.

II-1-B. Испытания на сопротивление качению путем измерения модуля потерь G".

Испытания на сопротивление качению путем измерения модуля потерь G" проводились, чтобы оценить сопротивление качению, вносимое слоем, непроницаемым для надувного газа, после вулканизации.

Образец имеет вид пленки шириной 4 мм и толщиной около 0,5 мм (с точностью 0,1 мм). Используемым прибором является механический динамический анализатор (DMA Q800), выпускаемый фирмой TA Instruments.

Держатель образца состоит из двух 2 губок, зажимающих концы образца. Расстояние между губками составляет 12-13 мм. Верхнюю губку фиксируют, тогда, как нижняя губка является подвижной. Подвижная деталь позволяет прикладывать к образцу усилия, задаваемые оператором, а именно, постоянную деформацию 7% с частотой 1 Гц. Всю систему помещают в печь, позволяющую провести линейное повышение температуры. Измерение состоит в записи модуля деформации образца, подвергнутого этой нагрузке, в ходе линейного повышения температуры со скоростью 3°C/мин с 40 до 100°C. Результаты, приведенные ниже, относятся к 40°C, они представлены в расчете на 100: для характеристики гистерезиса эталона произвольно принято значение 100, при этом результат выше 100 указывает на улучшенные гистерезисные свойства, т.е. на уменьшение модуля потерь при 40°C.

II-1-C. Испытания на измерение потери давления через 4 недели.

Измерительные испытания проводили, чтобы оценить потерю давления шинами через 4 недели при 20°C.

Были изготовлены пневматические шины согласно изобретению, типа шин для туристического транспорта (размеры 205/55 R16), их внутренние стенки были покрыты воздухонепроницаемым слоем (10) заданной постоянной толщины (нанесенным на сборочный барабан перед изготовлением остальной шины). Затем шины вулканизировали. Эти шины по изобретению сравнивали с эталонными шинами (марки MICHELIN Energy™ Saver), содержащими обычный воздухонепроницаемый слой той же толщины на основе бутилкаучука. Герметичность обоих типов шин измеряли путем измерения потери давления при 20°C через 4 недели. Приведенные ниже результаты представлены в расчете на 100: для характеристики герметичности эталона произвольно принято значение 100, при этом результат выше 100 указывает на улучшенную герметичность, т.е. на уменьшение потери давления через 4 недели.

II-1-D. Испытания на измерение сопротивления качению.

Сопротивление качению шин измеряли на беговом барабане, согласно методу ISO 87-67 (1992). Приведенные ниже результаты представлены в расчете на 100: для характеристики сопротивления качению эталона произвольно принято значение 100, при этом результат выше 100 указывает на улучшение характеристик сопротивления качению, т.е. на снижение сопротивления качению.

II-2. Анализ.

В качестве эталонов (A-1 и B-1) была приготовлена обычная газонепроницаемая композиция, содержащая бутильные эластомеры, усиливающий наполнитель (сажа N772) и обычные добавки.

II-2-A. Пример А.

В первом примере полученные композиции содержат постоянную общую объемную долю наполнителя и термоэластопласта. Композиции A-2 и A-3, соответствующие изобретению, содержат смесь усиливающего наполнителя типа сажи и термоэластопласта типа SIBS в различных пропорциях, приведенных в табл. 1 ниже.

На этих композициях были проведены испытания на герметичность и измерение модуля, такие описаны выше. В табл. 1 приведены все композиции, а также результаты по герметичности и модулю потерь. Композиция A-1 принята за эталон.

Результаты, представленные в табл. 1, показывают значительное улучшение гистерезисных свойств, измеренных через модуль потерь при 40°C, которое тем более значительно, чем больше степень замещения сажи на SIBS (композиции A2 и A3). Что касается характеристик проницаемости (относительная герметичность), композиции A2 и A3 не ухудшают, а даже чуть улучшают эту характеристику по сравнению с эталонной композицией.

Таблица 1

Композиция №	A-1	A-2	A-3
Бутил 1 (1) (phr)	67	67	67
Бутил 2 (2) (phr)	33	33	33
N772 (3) (phr)	62	46,5	31
N772 (3) (%) *	100	75	50
SIBS (4) (phr)	0	7,6	15,3
SIBS (4) (%) *	0	25	50
Масло-наполнитель (5) (phr)	6	6	6
Стеариновая кислота	0,8	0,8	0,8
ZnO	1	1	1
APDS (6)	0,8	0,8	0,8
MBTS (7)	1	1	1
Относительная непроницаемость (в расчете на 100)	100	104	107
Гистерезисные свойства: модуль потерь при 40°C (в расчете на 100)	100	161	225

- (1) BIIIR - сополимер бромизобутилен-изопрен.
(2) IIR сополимер изобутен-изопрен.
(3) N772 сажа.
(4) SIBS "Sibstar 102 T" производства фирмы Kaneka.
(5) "Vivatec" 500 TDAE.

(6) APDS: "Vultac TB7" производства фирмы Arkema.
(7) MBTS: "Rubator MBTS" производства фирмы G-QUIMICA.

*Альтернативно, эти количества наполнителя и термоэластопластика выражены в объемных процентах от общего объема наполнителей и термопластичного эластомера.

II-2-B. Пример В.

В втором примере характеристики непроницаемого слоя по изобретению оценивались на шине (205/55 R16). С этой целью шина В3, снабженная композицией А3 согласно изобретению, сравнивалась с первым эталоном В0, не содержащим непроницаемого слоя, и вторым эталоном В1, снабженным композицией А1. Эти характеристики оценивались в испытании на герметичность (измерение потери давления через 4 недели) и на сопротивление качению.

Таблица 2

Композиция №	B-0	B-1	B-3
Композиция непроницаемого слоя	-	A-1	A-3
Характеристика потери давления (в расчете на 100)	28	100	88
Характеристика сопротивления качению (в расчете на 100)	103	100	102

Результаты, представленные в табл. 2, выявляют, что шина В-3, полученная с композицией по изобретению, имеет чуть более низкую характеристику потери давления по сравнению с характеристикой потери давления у шины В-1, но тем не менее приемлема для специалиста, тогда как эталон В-0 (не содержащий непроницаемого слоя) приводит к слишком сильному ухудшению герметичности.

Что касается характеристики сопротивления качению, отметим сначала снижение этой характеристики на 3 пункта у шины В-1 по сравнению с шиной В-0 без непроницаемого слоя. Это ухудшение характеристики связано с присутствием обычного непроницаемого слоя. Что касается шины В-3 согласно изобретению, неожиданно было обнаружено, что ее характеристика снижается всего на один пункт по сравнению с шиной без непроницаемого слоя. Это означает, что ухудшение характеристики из-за непроницаемого слоя снижается на две трети вшине по изобретению. Это улучшение очень ощутимо для специалиста.

Таким образом, неожиданно было обнаружено, что изобретение дает производителям решение, позволяющее получить композиции для слоя, непроницаемого для надувного газа, которые имеют достаточную герметичность при одновременном снижении сопротивления качению, по сравнению с внутренними слоями, использующимися в промышленности, и без необходимости значительных измерений оборудования, применяющегося в настоящее время в промышленности для получения непроницаемого слоя.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Надувной объект, снабженный эластомерным слоем, непроницаемым для надувного газа, причем эластомерный слой приготовлен по меньшей мере из одной каучуковой композиции, содержащей нетермопластичный эластомер, представляющий собой по меньшей мере один бутилкаучук, используемый индивидуально или в смеси с одним или несколькими другими нетермопластичными эластомерами, выбранными из группы, состоящей из полибутадиенов, синтетических полизопренов, натурального каучука, сополимеров бутадиена, сополимеров изопрена, бутадиен-стирольных сополимеров, сополимеров изопрена с бутадиеном, сополимеров изопрена и стирола и сополимеров изопрен-бутадиен-стирол, сшивавшую систему и блочный полизобутиленовый термоэластопласт, при этом количество термоэластопласта составляет от 3 до 80 мас.ч. на 100 мас.ч. нетермопластичного эластомера (рсе).

2. Надувной объект по п.1, где количество блочного полизобутиленового термоэластопласта составляет от 5 до 50 мас.ч. на 100 мас.ч. нетермопластичного эластомера.

3. Надувной объект по п.1 или 2, где каучуковая композиция включает блочный полизобутиленовый термоэластопласт в количестве больше или равном 10 об.% в расчете на общий объем усиливающего наполнителя и термоэластопласта.

4. Надувной объект по п.3, где количество блочного полизобутиленового термоэластопласта больше или равно 20 об.% в расчете на общий объем усиливающего наполнителя и термоэластопласта.

5. Надувной объект по любому из пп.1-4, где блочный полизобутиленовый термоэластопласт содержит по меньшей мере на одном из концов полизобутиленового блока термопластичный блок, температура стеклования которого больше или равна 60°C.

6. Надувной объект по п.5, где термопластичный блок блочного полизобутиленового термоэластопласта получен полимеризацией по меньшей мере одного мономера, выбранного из группы, состоящей из стирола, метилстиролов, пара-трет-бутилстирола, хлорстиролов, бромстиролов, фторстиролов, пара-гидроксистирола и из смесей этих мономеров.

7. Надувной объект по п.6, где блочный полизобутиленовый термоэластопласт выбран из группы, состоящей из двухблочных сополимеров стирол/изобутилен ("SIB"), трехблочных сополимеров стирол/изобутилен/стирол ("SIBS") и из смесей этих сополимеров.

8. Надувной объект по п.7, где блочный полизобутиленовый термоэластопласт является трехблочным сополимером стирол/изобутилен/стирол ("SIBS").

9. Надувной объект по п.5, где термопластичный блок блочного полизобутиленового термоэластопласта получен полимеризацией по меньшей мере одного мономера, выбранного из группы, состоящей из этилена, пропилена, этиленоксида, винилхлорида, аценафтилена, индена, 2-метилиндена, 3-метилиндена, 4-метилиндена, диметилиндена, 2-фенилиндена, 3-фенилиндена, 4-фенилиндена, изопрена, сложных эфиров акриловой кислоты, кротоновой кислоты, сорбиновой кислоты, метакриловой кислоты, производных акриламида, производных метакриламида, производных акрилонитрила, производных метакрилонитрила, метилметакрилата, производных целлюлозы и из смесей этих соединений.

10. Надувной объект по любому из пп.1-9, где бутилкаучук является сополимером изобутилена с изопреном.

11. Надувной объект по любому из пп.1-9, где бутилкаучук является сополимером бромизобутилена с изопреном.

12. Надувной объект по любому из пп.1-9, где бутилкаучук является сополимером хлоризобутилена с изопреном.

13. Надувной объект по любому из пп.1-12, где каучуковая композиция дополнительно содержит масло-наполнитель в количестве от более 2 мас.ч. на 100 мас.ч. нетермопластичного эластомера до менее 50 мас.ч. на 100 мас.ч. нетермопластичного эластомера.

14. Надувной объект по любому из пп.1-13, где усиливающий наполнитель является углеродной сажей.

15. Надувной объект по любому из пп.1-14, который является резиновым.

16. Надувной объект по п.15, где резиновый объект является пневматической шиной.

17. Надувной объект по п.15, где резиновый объект является воздушной камерой.

18. Надувной объект по п.17, где воздушная камера является воздушной камерой шины.

19. Надувной объект по п.1, дополнительно содержащий усиливающий наполнитель в количестве до 120 мас.ч. на 100 мас.ч. нетермопластичного эластомера.

20. Способ получения надувного объекта по любому из пп.1-19, включающий стадию получения каучуковой композиции эластомерного слоя, непроницаемого для надувного газа, которая включает по меньшей мере один этап перемешивания бутилкаучука с блочным полизобутиленовым термоэластопластом и, необязательно, усиливающим наполнителем, при температуре в диапазоне от 60 до 180°C, в течение 3-20 мин.

