

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 016823

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2012.07.30

(21) Номер заявки

201070586

(22) Дата подачи заявки

2008.10.27

(51) Int. Cl. B29C 73/22 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

B60C 5/14 (2006.01)

B60C 19/12 (2006.01)

(54) НАДУВНОЕ ИЗДЕЛИЕ С САМОЗАКЛЕИВАЮЩИМСЯ СОСТАВОМ

(31) 0758895

(32) 2007.11.09

(33) FR

(43) 2010.10.29

(86) PCT/EP2008/009072

(87) WO 2009/059709 2009.05.14

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

СОСЬЕТЕ ДЕ ТЕКНОЛОЖИ

МИШЛЕН (FR); МИШЛЕН

РЕШЕРШ Э ТЕКНИК С.А. (CH)

(56) EP-B-1090069

US-A1-2004031550

(72) Изобретатель:

Мерино Лопес Хосе, Лезаж Пьер, Воге

Бозена (FR)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

016823  
B1

(57) Предложено надувное изделие, такое как пневматическая шина, снабженное слоем, устойчивым к проколам, содержащим в качестве самозаклеивающегося состава эластомерную композицию, содержащую, по меньшей мере, в качестве преобладающего эластомера термопластичный стирольный эластомер (TPS), более чем 200 ч. на 100 вес.ч. каучука маслонаполнителя и более чем 20 ч. на 100 вес.ч. каучука углеводородной смолы, температура стеклования которой превышает 0°C. Устойчивый к проколам слой преимущественно объединен с воздухонепроницаемым слоем, например, на основе бутилкаучука, таким образом, чтобы создать в пневматическом изделии воздухонепроницаемый устойчивый к проколам ламинат.

B1

016823

Настоящее изобретение относится к самозаклеивающимся составам и их использованию в качестве слоев, устойчивых к проколам, в "надувном" изделии любого типа, то есть по определению, в любом изделии, которое принимает свою используемую форму, когда оно накачено воздухом.

Более конкретно изобретение относится к применению подобных составов в надувных изделиях, в частности в шинах, для заклеивания любых отверстий, обусловленных проколами при работе.

В последние годы производители шин попытались разработать новые пути решения задачи, которая берет свое начало с момента начала использования колес с надувными шинами, а именно, как обеспечить дальнейшее движение транспортного средства, несмотря на значительную или полную потерю давления в одной или более шин. В течение десятилетий запасная шина считалась единственным и универсальным решением. Затем в последнее время появились значительные преимущества от возможности обходиться без запасной шины. Была разработана идея "расширенной маневренности". Связанные с этим технологии позволяют транспортному средству ехать с той же самой шиной, завися от некоторых ограничений, которые должны учитываться, после прокола или падения давления. Это позволяет, например, доехать до места ремонта без остановки часто при случайных обстоятельствах, чтобы установить запасное колесо.

Было особенно трудно разработать самозаклеивающиеся составы, которые могут достичь подобную цель и которые по определению способны автоматически, то есть без какого-либо вмешательства извне, заклеить шину в случае ее прокола инородным телом, таким как гвоздь.

Для того чтобы быть используемым, самозаклеивающийся слой должен удовлетворять многим условиям, имеющим физическую и химическую природу. В частности, он должен быть эффективным в очень широком диапазоне рабочих температур и в течение всего срока службы шин. Он должен быть способен закрыть отверстие, когда прокалывающий предмет остается на месте, и в том случае, когда предмет удаляется, он должен заполнить отверстие и заклеить шину.

Были рассмотрены многие решения, но они не могли быть использованы в шинах транспортных средств, главным образом в них отсутствовала стабильность в течение времени и эффективность в условиях крайних экстремальных рабочих температур.

Для того чтобы помочь оставаться эффективным при высокой температуре, в документе US 4113799 (или FR 2318042) предложен в качестве самозаклеивающегося слоя состав, содержащий комбинацию частично сшитых бутилкаучуков с высокой молекулярной массой и низкой молекулярной массой, возможно в присутствии маленького участка термопластичного стирольного эластомера. Для хорошей результативности заклеивания упомянутый состав содержит от 55 до 70 вес.% вещества, придающего клейкость.

В документе US 4228839 предложено в качестве самозаклеивающегося слоя для пневматической шины каучуковое соединение, содержащее первый полимерный материал, который разрушается при облучении, такой как полизобутилен, и второй полимерный слой, в котором при облучении образуются поперечные связи, предпочтительно бутилкаучук.

В документе US 4426468 также предложен самозаклеивающийся состав для пневматической шины на основе поперечно-сшитого бутилкаучука с очень высокой молекулярной массой.

Известный недостаток бутилкаучуков заключается в том, что они испытывают большие гистерезисные потери (высокий уровень дубильного вещества  $\delta$ ) в широком диапазоне температур, при этом этот недостаток оказывает влияние на самозаклеивающиеся составы сами по себе, придавая им большое увеличение в гистерезисе и значительно ухудшая сопротивление качению шин.

Кроме того, эти составы на основе бутилкаучука могут быть также недостаточно эффективными после отсроченного выталкивания или удаления прокалывающего предмета, который оставался на месте в конструкции пневматической шины в течение длительного периода времени.

В документе EP 1090069 предложены, как его часть, самозаклеивающиеся составы, содержащие очень мало бутилкаучука, характерная композиция которого содержит на 100 вес.ч. термопластичного стирольного эластомера, от 80 до 140 ч. жидкого пластификатора, от 110 до 190 ч. смолы, повышающей клейкость, и от 2 до 20 ч. добавки.

Было обнаружено, что во время своего исследования самозаклеивающийся состав, который не требует бутилкаучука и который проявляет в надувном изделии улучшенную характеристику стойкости к проколам по сравнению с самозаклеивающимися составами по предшествующему уровню техники, в частности во время применения при высокой температуре. По сравнению с обычными самозаклеивающимися составами он значительно улучшает скорость склеивания отверстия, оставленного после удаления, главным образом отсроченного удаления, прокалывающего предмета.

Таким образом, в соответствии с первым объектом настояще изобретение относится к надувному изделию, снаженному слоем, устойчивым к проколам и содержащим в качестве самозаклеивающегося состава соединение эластомера, содержащее, по меньшей мере, в качестве преобладающего эластомера термопластичный стирольный эластомер (TPS), маслонаполнитель больше чем 200 на 100 вес.ч. каучука и больше чем 20 на 100 вес.ч. каучука углеводородной смолы, температура ( $T_g$ ) стеклования которой превышает 0°C.

Предпочтительно надувное изделие по изобретению, главным образом пневматическая шина, также

содержит воздухонепроницаемый слой, который будучи объединенным с вышеупомянутым слоем, устойчивым к проколам, составляет воздухонепроницаемый, устойчивый к проколам ламинат, который является особенно предпочтительным, когда упомянутый ламинат размещен, например, на внутренней стенке надувного изделия или пневматической шины.

Настоящее изобретение относится, в частности, к пневматическим шинам, устанавливаемым на автомобилях пассажирского или туристского типа, внедорожниках (SUV), двухколесных транспортных средствах (главным образом, мотоциклах, велосипедах), самолетах, промышленных транспортных средствах, выбранных из микроавтобусов, тяжелых транспортных средств, то есть поездов метро, автобусов, дорожно-транспортных средств (грузовики, буксируемые транспортные средства, автоприцепы; трейлеры), внедорожных транспортных средствах, таких как сельскохозяйственные и строительные транспортные средства, и другого транспорта или погрузочных транспортных средств.

Изобретение и его преимущества будут легко понятны в свете описания и приведенных в качестве примера вариантов осуществления изобретения, которые следуют ниже, а также единственного чертежа, который относится к этим вариантам осуществления изобретения, на котором схематично показана в радиальном разрезе пневматическая шина с радиальным усилением каркаса с использованием самозаклеивающегося состава в соответствии с настоящим изобретением.

#### **Подробное описание изобретения**

В настоящем описании, если иное не указано, все указанные проценты (%) являются вес.%.

Кроме того, любой интервал значений, обозначенный выражением "между a и b", представляет собой интервал значений от значения больше чем a и до значения меньше чем b (то есть исключая границы a и b), тогда как интервал значений, обозначенный выражением "от a до b", означает интервал значений от значения a до b (то есть включая точные границы a и b).

##### **I-1. Самозаклеивающийся состав.**

Самозаклеивающийся состав или материал, используемый в соответствии с изобретением, является эластомерным составом, содержащим, по меньшей мере, в качестве преобладающего эластомера, термопластичный стирольный эластомер и в качестве пластификатора маслонаполнитель с весовым содержанием более 200 на 100 вес.ч. и больше чем 20 на 100 вес.ч. углеводородной смолы,  $T_g$  которой превышает 0°C.

##### **I-1-А. Термопластичный стирольный эластомер.**

Термопластичные стирольные (TPS) эластомеры являются термопластичными эластомерами в виде блок-сополимеров на основе стирола.

Имея структуру, промежуточную между термопластичными полимерами и эластомерами, они состоят, как известно, из твердых полистирольных блоков, связанных мягкими эластомерными блоками, например блоками полибутиадиена, полизопрена или поли(этилен-бутылен) блоками. Часто они являются трехблочными эластомерами с двумя твердыми сегментами, связанными мягким сегментом. Твердые и мягкие сегменты могут иметь линейную, звездообразную или разветвленную конфигурацию.

Предпочтительно TPS эластомер выбирают из группы, состоящей из блок-сополимеров стирол-бутиадиен-стирола (SBS), стирол-изопрена-стирола (SIS), стирол-бутиадиен-изопрен-стирола (SBIS), стирол-изобутилен-стирола (SIBS), стирол-этилен-бутылен-стирола (SEBS), стирол-этилен-пропилен-стирола (SEPS) и стирол-этилен-этилен-пропилен-стирола (SEEPS) или смесей этих сополимеров.

Более предпочтительно эластомер выбирают из группы, образованной SEBS сополимерами, SEPS сополимерами и смесями этих сополимеров.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретения содержание стирола в TPS эластомере составляет от 5 до 50%.

Термопластичная природа эластомера ниже указанного минимума испытывает риск быть значительно сокращенной, тогда как выше рекомендуемого максимума эластичность состава может испытывать неблагоприятное влияние. По этим причинам более предпочтительным является содержание стирола от 10 до 40%, в частности от 15 до 35%.

Для  $T_g$  TPS эластомера (измеренной с помощью метода DSC (дифференциальной сканирующей калориметрии) в соответствии со стандартом D3418,1999 ASTM (Американское общество по испытанию материалов)) является предпочтительным ниже -20°C, более предпочтительно ниже -40°C.

Значение  $T_g$  выше этих минимальных температур, означая более высокую  $T_g$  самого самозаклеивающегося состава, может уменьшить эффективность самозаклеивающегося состава при использовании при очень низкой температуре. Для подобного использования более предпочтительной  $T_g$  TPS эластомера является даже ниже -50°C.

Среднечисленная молекулярная масса (обозначенная  $M_n$ ) TPS эластомера находится предпочтительно от 50000 до 500000 г/моль, более предпочтительно от 75000 до 450000 г/моль. Ниже указанных минимальных значений когезия между цепочками TPS эластомера за счет их разбавления (количество наполнителя) испытывает риск ухудшиться. Кроме того, повышение температуры использования ведет к риску неблагоприятного влияния на механические свойства, главным образом, на свойства при разрушении, приводя в результате к сокращенной "горячей" эффективности. Кроме того, слишком высокая моле-

кулярная масса  $M_n$  может быть губительной в отношении гибкости состава при рекомендованных содержаниях маслонаполнителя. Таким образом, было обнаружено, что  $M_n$ , находящаяся в диапазоне от 250000 до 400000, была особенно подходящей, главным образом, для применения самозаклеивающегося состава в пневматической шине.

Среднечисленную молекулярную массу ( $M_n$ ) TPS эластомера определяют известным образом с помощью пространственно-эксклюзационной хроматографии (SEC). Образец сначала растворяют в тетрагидрофуране с концентрацией около 1 г/л и затем раствор фильтруют на фильтре с пористостью 0,45 мкм перед впрыскиванием. Используемым устройством является хроматограф WATERS Alliance. Вымывающим растворителем является тетрагидрофуран, скорость потока составляет 0,7 мл/мин, температура системы составляет 35°C, при этом время анализа составляет 90 мин. Используют комплект из четырех последовательных колонн WATERS, а именно, колонна STYRAGEL HMW7, колонна STYRAGEL HMW6E и две колонны STYRAGEL HT6E. Впрыскиваемый объем раствора полимерного образца составляет 10 мл. Детектором является дифференциальный рефрактометр WATERS 2410, при этом связанным с ним программным обеспечением для обработки данных хроматографии является система WATERS MILLENIUM. Рассчитанные средние молекулярные массы относятся к калибровочной кривой, полученной с помощью образцов полистирола.

TPS эластомер может составлять всю эластомерную матрицу или преобладающий участок матрицы по весу (предпочтительно более чем 50% и более предпочтительно более чем 70%), когда он включает в себя один или больше других эластомеров, либо термопластичных или нет, например эластомеров диенового типа.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения TPS эластомер является единственным эластомером и единственным термопластичным эластомером, имеющимся в самозаклеивающемся составе.

TPS эластомеры, такие как, например, SEPS или SEBS, в частности с высокими уровнями наполнения маслами, хорошо известны и коммерчески доступны. В качестве примеров коммерческих TPS с наполнителем можно упомянуть изделия, продаваемые фирмой Vita Thermoplastic Elastomers или VTC ("VTC TPE grou") под наименованием "Dryflex" (например, "Dryflex 967100" или "Mediprene" (например, "Mediprene 500000M") и те, которые продаются фирмой Multibase под наименованием "Multiflex" (например, "Multiflex G00"). Эти изделия, разработанные, в частности, для медицинского, фармацевтического или косметического применений, могут быть изготовлены соответственно, что касается TPE, путем экструзии или формования, например, начиная с сырья, доступного в форме шариков или гранул.

Конечно, TPS эластомеры также доступны в виде без наполнителей. В качестве примеров можно сослаться на эластомеры типа SEBS или SEPS, продаваемые фирмой Kraton под наименованием "Kraton G" (например, изделия G1650, G1651, G1654, G1730) или фирмой Kuraray под наименованием "Septon" (например, S2005, S2006, S8004, S8006).

Эти TPS эластомеры доказали, что способны после приведения в соответствие содержания в них масляного наполнителя и добавки углеводородной смолы, внутри рекомендуемых диапазонов, выполнять функцию эффективного самозаклеивающегося состава, как будет подробно объяснено далее.

#### I-1-B. Масло-наполнитель.

Вторым основным составляющим самозаклеивающегося состава является маслонаполнитель (или пластифицирующее масло), используемое в очень большом количестве, более 200 частей, то есть более 200 на 100 вес.ч. полного эластомера (то есть TPS эластомер плюс, где подходит, дополнительный эластомер (эластомеры) предпочтительно больше чем 250 ч).

Может быть использован любой маслонаполнитель, предпочтительно тот, который имеет слабо полярный характер, способный наполнять или пластифицировать эластомеры, особенно термопластичные эластомеры.

При температуре окружающей среды (23°C) эти масла, которые являются относительно вязкими, являются жидкими средами (то есть в качестве напоминания, веществами, обладающими способностью, в конечном счете, принимать форму своего контейнера), в противоположность главным образом смолам, которые по природе своей являются твердыми веществами.

Предпочтительно маслонаполнитель выбирают из группы, образованной полеолефиновыми маслами (то есть теми, которые получаются в результате полимеризации олефинов,monoолефинов или диолефинов), парафиновыми маслами, нафтеновыми маслами (низкой или высокой вязкости), ароматическими маслами, минеральными маслами и смесями этих масел.

Более предпочтительно маслонаполнитель выбирают из группы, образованной полибутенами, парафиновыми маслами или смесями этих масел. Даже более предпочтительно используется полизобутиленовое масло, в частности полизобутиленовое масло ("PIB").

Примеры полизобутиленовых масел включают в себя те масла, которые продают, в частности, фирма Univar под торговым наименованием "Dunapak Poly" (например, "Dunapak Poly 190"), фирма BASF под торговым наименованием "Glissopal" (например, "Glissopal 1000") или "Oppanol" (например, "Oppanol B12"); парафиновые масла продают, например, фирма Exxon под торговым наименованием "Te-

lura 618" или фирма Repsol под торговым наименованием "Extensol 51".

Среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) маслонаполнителя составляет предпочтительно от 200 до 30000 г/моль, еще более предпочтительно от 300 до 10000 г/моль. Для исключительно низких значений  $M_n$  существует риск перехода масла наружу из самозаклеивающегося состава, тогда как исключительно высокие значения  $M_n$  могут приводить к тому, что этот состав становится слишком жестким. Значение  $M_n$  от 350 до 4000 г/моль, в частности от 400 до 3000 г/моль, доказывает, что оно является превосходным компромиссом для предназначенных применений, в частности для применения в пневматической шине.

Среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) маслонаполнителя определяют с помощью пространственно-эксклюзионной хроматографии (SEC), причем образец сначала растворяют в тетрагидрофуране с концентрацией около 1 г/л и затем раствор фильтруют на фильтре с пористостью 0,45 мкм перед впрыскиванием. Устройством является хроматограф WATERS Alliance. Разбавляющим раствором является тетрагидрофуран, скорость потока составляет 1 мл/мин, температура системы составляет 35°C, при этом время анализа составляет 30 мин. Используют комплект из двух колон WATERS с торговым наименованием "STYRAGEL HT6E". Впрыскиваемый объем раствора полимерного образца составляет 100 мл. Детектором является дифференциальный рефрактометр WATERS 2410, при этом связанным с ним программным обеспечением для обработки данных хроматографии является система WATERS MILLENIUM. Рассчитанные молекулярные массы относятся к калибровочной кривой, полученной с образцами полистирола.

Специалист в данной области техники будет знать в свете описания и ниже следующих вариантов осуществления изобретения, как подобрать количество маслонаполнителя в соответствии с конкретными условиями применения самозаклеивающегося состава, в частности в надувном изделии, в котором предполагается его использовать.

Предпочтительно, чтобы содержание маслонаполнителя составляло от 200 до 700 ч. на 100 вес.ч. каучука, более предпочтительно от 250 до 600 ч. на 100 вес.ч. каучука. Ниже указанного минимума самозаклеивающийся состав испытывает риск иметь очень высокую жесткость для некоторых применений, тогда как ниже рекомендуемого максимума существует риск, что состав будет иметь недостаточную когезию. По этой причине содержание маслонаполнителя более предпочтительно составляет от 300 до 500 ч. на 100 вес.ч. каучука, особенно для применения самозаклеивающегося состава в пневматическойшине.

#### I-1-C. Углеводородная смола.

Третьим основным составляющим компонентом самозаклеивающегося состава является углеводородная смола,  $T_g$  которой больше чем 0°C, предпочтительно больше чем +20°C, причем смола используется при весовом содержании более 20 ч. на 100 вес.ч. каучука, предпочтительно более 30 ч. на 100 вес.ч. каучука, в частности, по меньшей мере, равно 50 ч. на 100 вес.ч. каучука.

Как известно специалистам в данной области техники, термин "смола" сохранен в настоящей заявке по определению, состав, который, с одной стороны, является твердым при комнатной температуре (23°C) (в противоположность жидкому пластификатору, такому как масло) и, с другой стороны, является совместимым (то есть смешиваемым при используемом содержании) с составом эластомера, для которого он предназначен, так чтобы действовать как настоящий разбавитель.

Углеводородные смолы являются полимерами, хорошо известными специалистам в данной области техники, которые могут быть использованы, в частности, как пластификаторы или вещества, придающие липкость, в полимерных матрицах. Они были описаны, например, в работе, озаглавленной "Hydrocarbon resins" R. Mildenberg, M. Zander и G. Collin (New York, VCH, 1997, ISBN 3-527-28617-9), гл. 5 которой посвящена их применению, особенно в каучуковых шинах (5.5. "Rubber Tires and Mechanical Goods"). Смолы могут быть алифатического, или гидрогенизированного ароматического, или алифатического/ароматического типа, то есть на основе алифатических и/или ароматических мономеров. Они могут быть природными или синтетическими смолами, на основе нефти (также известными в подобном случае как нефтяные смолы) или не на основе нефти. Согласно одному конкретному варианту осуществления изобретения углеводородная смола имеет по меньшей мере одну из следующих характеристик:

$T_g$  превышает 20°C; в частности превышает 30°C;

среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) составляет от 400 до 2000 г/моль, главным образом, от 5000 до 1500 г/моль и

показатель полидисперсности (PI) меньше чем 3, главным образом, меньше чем 2 (необходимо напомнить, что  $PI=M_w/M_n$ , где  $M_w$  - средневесовая молекулярная масса).

Более конкретно, эта углеводородная смола имеет все вышеуказанные характеристики.

$T_g$  измеряют согласно стандарту 03418(1999) ASTM. Макроструктуру ( $M_w$ ,  $M_n$  и PI) углеводородной смолы определяют с помощью пространственно-эксклюзионной хроматографии (SEC); растворителем является тетрагидрофуран; температура составляет 35°C, концентрация 1 г/л; скорость потока 1 мл/мин; раствор отфильтрован на фильтре с пористостью 0,45 мкм перед впрыскиванием; применяют калибровку Мура с образцами полистирола; используют комплект из 3 колонн "WATERS", установленных последо-

вательно ("STYRAGEL" HR4E, HR1 и HR0,5); дифференциальный рефрактометр ("WATERS2410") обнаружения и связанное с ним операционное программное обеспечение ("WATERS EMPOWER").

В качестве примеров таких углеводородных смол можно упомянуть смолы, выбранные из группы, состоящей из циклопентадиеновых (CPD) или дициклопентадиеновых (DCPD) гомополимерных или сополимерных смол, терпеновых гомополимерных или сополимерных смол, гомополимерных или сополимерных смол фракции C<sub>5</sub> и смесей этих смол. Среди вышеперечисленных сополимерных смол, можно назвать более конкретно смолы, выбранные из группы, состоящей из (D)CPD гомополимерных смол, (D)CPD/стироловых сополимерных смол, полидипентеновых смол, дипентен/стироловых сополимерных смол, дипентен/(D)CPD сополимерных смол, стироловых сополимерных смол/сополимерных смол фракции C<sub>5</sub>, сополимерных смол фракций C<sub>5</sub>/C<sub>9</sub> и смесей этих смол.

Термин "терпен" включает в себя здесь, как это известно, α-пинен, β-пинен и дипентен мономеры. Предпочтительно использовать мономер дипентен, соединение, которое, как известно, находится в виде трех возможных изомеров: L-дипентена (левовращающий энантиомер), D-дипентена (правовращающий энантиомер) или еще дипентена, рацемическая смесь правовращающего и левовращающего энантиомеров. Подходящими винилароматическими мономерами являются, например, стирол, фенол, α-метилстирол, орто-, мета- и параметилстирол, винилтолуол, пара-трет-бутилстирол, метоксицистиролы, хлорстиролы, винидмезитилен, дивинилбензол, винилнафталин и любой винилароматический мономер, полученный из C<sub>9</sub> (или, в более общем случае, из от C<sub>8</sub> до C<sub>10</sub> разбавленного).

Более конкретно можно упомянуть также о смолах, выбранных из группы, образованной из (D)CPD гомополимерных смол, (D)CPD/стирол сополимерных смол, смол полидипентена, дипентен/стирол сополимерных смол, дипентен/(D)CPD сополимерных смол, сополимерных смол фракции C<sub>5</sub>/стирол сополимерных смол, сополимерных смол фракции C<sub>5</sub>/фракции C<sub>9</sub> и смесей этих смол.

Все вышеперечисленные смолы хорошо известны специалистам в данной области техники и коммерчески доступны, например продаются фирмой DRT под торговым наименованием "Dercolyte", что касается смол полидипентена, фирмой Neville Chemical Company под наименованием "Super Nevtac" или фирмой Kolon под наименованием "Hikorez", что касается смол фракции C<sub>5</sub>/стирольных смол или смол фракции C<sub>5</sub>/фракции C<sub>9</sub>, или еще фирмой Struktol под наименованием "40 MS" или "60 NS" (смеси ароматических и/или алифатических резин).

Содержание углеводородных смол составляет предпочтительно от 20 до 200 ч. на 100 вес.ч. каучука, более предпочтительно от 50 до 150 ч. на 100 вес.ч. каучука. Ниже этих минимальных значений характеристика устойчивости к проколам может быть недостаточной при высокой температуре, обычно выше 70°C, тогда как выше рекомендованных максимальных значений существует риск недостаточной механической прочности или термического сопротивления материала.

#### I-1-D. Различные добавки.

Три составляющих компонента, описанных выше, а именно TPS эластомер, маслонаполнитель и углеводородная пластифицирующая смола, являются достаточными сами по себе для самозаклеивающегося состава, чтобы полностью выполнять функцию сопротивления проколам, что касается надувных изделий, в которых он применяется.

Однако различные другие добавки могут быть добавлены, обычно в малом количестве (предпочтительно с содержаниями меньше чем 20 ч. на 100 вес.ч. каучука, более предпочтительно меньше чем 10 ч. на 100 вес.ч. каучука) такие как, например, усиливающие наполнители, такие как сажа, не усиливающие или инертные наполнители, слоистые наполнители, стабилизаторы, такие как ультрафиолетовый стабилизатор, антиоксиданты или антиозонанты, различные другие стабилизаторы и красящие вещества, предпочтительно те, которые могут быть использованы для окрашивания самозаклеивающегося состава. Кроме эластомеров, описанных выше (TPS и других возможных эластомеров), самозаклеивающихся состав может также содержать, опять в меньшей весовой фракции по отношению к TPS эластомеру, полимеры, отличные от эластомеров, такие как, например, термопластичные полимеры, совместимые с TPS эластомером.

#### 1-2. Применение самозаклеивающегося состава в качестве устойчивого к проколам слоя.

Самозаклеивающийся состав или материал, описанный выше, является упругим твердым составом при 23°C, который главным образом характеризуется, благодаря его специальному составу, очень высокой гибкостью и деформируемостью.

Состав может быть применен в качестве слоя, устойчивого к проколам, в "надувных" изделиях любого типа, то есть по определению любом изделии, которое принимает используемую форму, когда изделие наполнено воздухом.

В качестве примеров таких надувных изделий, можно упомянуть надувные лодки, шары и мячи, используемые для игр и в спорте.

Упомянутый состав является, в частности, пригодным для применения в качестве слоя, устойчивого к проколам, в надувном изделии или полуфабрикате, изготовленном из каучука, более конкретно в пневматическойшине для моторизованного транспортного средства, такого как двухколесное, пассажирское или промышленное транспортное средство, или для немоторизованного транспортного средства, такого

как велосипед.

Такой слой, устойчивый к проколам, предпочтительно помещают на внутренней стенке надувного изделия, полностью или частично покрывая ее, но также он может быть полностью встроен во внутреннюю структуру.

Толщина слоя, устойчивого к проколам, составляет предпочтительно больше чем 0,3 мм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мм (в частности, от 1 до 5 мм).

Будет легко понятно, что в зависимости от конкретных областей применения и от используемых размеров и давлений, способ применения изобретения может изменяться, причем слой, устойчивый к проколам, тогда имеет несколько предпочтительных диапазонов толщины. Таким образом, например, в случае шин для пассажирского транспортного средства слой может иметь толщину по меньшей мере 0,5 мм, предпочтительно от 1 до 5 мм. Согласно другому примеру в случае шин для промышленных или сельскохозяйственных транспортных средств предпочтительная толщина может составлять от 1 до 6 мм. Согласно другому примеру в случае шин для транспортных средств, используемых в гражданском строительстве или для самолетов, предпочтительная толщина может составлять от 2 до 10 мм. Наконец, согласно другому примеру для шин велосипедов предпочтительная толщина может составлять от 0,4 до 2 мм.

Самозаклеивающийся состав, описанный здесь, имеет преимущество, заключающееся в практическом отсутствии по всему очень широкому диапазону рабочих температур для пневматических шин ухудшения сопротивления качению по сравнению с пневматической шиной, которая не включает в себя такой самозаклеивающийся слой. По сравнению с обычными самозаклеивающимися составами он значительно улучшает скорость заклеивания отверстия, остающегося, в частности, после отсроченного удаления прокалывающего предмета.

Кроме того, обычные самозаклеивающиеся составы очень подвержены пластической деформации. Когда шины катятся, упомянутые составы часто выталкиваются из частей боковин этих шин за счет действия центробежных сил и собираются под частью вершины. Это не так в случае с составами, рекомендованными настоящим изобретением, которые могут быть размещены по всей площади внутренней части шин.

Наконец, достаточно неожиданно самозаклеивающийся состав, описанный здесь, продемонстрировал характеристики устойчивости к проколам, которые очень значительно улучшились во время использования при высокой температуре, обычно выше 70°C или даже выше, подобно тем характеристикам, с которыми сталкиваются, например, во время продолжительного качения шины на очень высокой скорости.

Конечно изобретение применяется в случаях, при которых самозаклеивающийся состав, описанный выше, используется в пневматическойшине или в любом другом надувном изделии без того, чтобы он был обязательно скомбинирован с воздухонепроницаемым слоем.

Однако согласно конкретному и предпочтительному варианту осуществления изобретения самозаклеивающийся состав скомбинирован, по меньшей мере, с воздухонепроницаемым вторым слоем для того, чтобы создать самозаклеивающийся многослойный ламинат, который мог бы быть использован, в частности, в качестве внутренней стенки надувного изделия, такого как пневматическая шина.

Второй слой ламината может содержать любой тип материала, способного выполнять функцию пленки, не проницаемой для воздуха (или в более общем случае для газов), который может быть, например, металлическим материалом или полимерным материалом. Предпочтительно этот воздухонепроницаемый слой имеет толщину больше чем 0,05 мм и более предпочтительно от 0,05 до 6 мм (например, от 0,1 до 2 мм).

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения этот воздухонепроницаемый второй слой содержит бутилкаучуковый состав. Термин "бутилкаучук" следует понимать, как известно, как обозначающий изобутилен/изопрен сополимер (сокращение IIR) и галогенизированную, предпочтительно хлорированную или бромированную, версии этого типа сополимера. Предпочтительно бутилкаучук является галогенизованным бутилкаучуком или смесью галогенизированного и негалогенированного бутилов. Бутилкаучук может быть использован сам по себе или в сочетании с одним или более другими эластомерами, главным образом, одним или более диеновым эластомером, таким как, например, природный каучук или синтетический полизопрен. Воздухонепроницаемый состав также содержит различные добавки, обычно присутствующие в воздухонепроницаемых слоях, известные специалистам в данной области техники, такие как усиливающие наполнители типа сажи, пластичные наполнители, которые улучшают уплотнение (например, филлосиликаты, такие как каолин, тальк, слюда, глины или органомодифицированные глины (называемые "органоглины"), стабилизаторы, такие как антиоксиданты или антизоонанты, системы поперечного сшивания (например, система на основе серы или на основе пероксида), различные вспомогательные средства, способствующие обработке, и другие стабилизаторы.

Два слоя вышеупомянутого ламината могут быть соединены с помощью любого подходящего средства, например, путем простой термообработки предпочтительно под давлением (например, несколько минут при 150°C и под давлением 16 бар) с помощью различных добавок или же путем вставки kleящего третьего слоя, скрепляющего два других слоя между собой.

## II. Пример варианта осуществления изобретения.

Самозаклеивающийся состав и многослойный ламинат, описанные выше, преимущественно могут быть использованы в шинах транспортных средств всех типов, в частности в шинах для пассажирских транспортных средств, которые способны катиться на очень высокой скорости, или в шинах промышленных транспортных средств, таких как тяжелые транспортные средства, которые способны катиться и работать в условиях особенно высокой внутренней температуры.

В качестве примера на единственном приложенном чертеже показан очень схематично (не нарисовано в масштабе) радиальный разрез пневматической шины согласно настоящему изобретению.

Пневматическая шина 1 имеет вершину 2, усиленную усилением вершины или ремнем 6, две боковины 3 и два борта 4, причем каждый из этих бортов 4 усилен бортовой проволокой 5. Вершина 2 увенчана протектором (не показан на чертеже). Каркасное усиление 7 намотано вокруг двух бортовых проволок 5 в каждом борте, причем бортик 8 этого усиления 7 расположен, например, по направлению наружу пневматической шины 1, которая здесь показана надетой на обод колеса 9. Каркасное усиление 7 состоит, как известно, по меньшей мере из одного слоя, усиленного кордами, называемыми "радиальными" кордами, например текстильными или металлическими кордами, то есть эти корды расположены практически параллельно друг другу и продолжаются от одного борта до другого борта таким образом, чтобы образовать угол между 80 и 90° средней плоскостью окружности (плоскость, перпендикулярная оси вращения пневматической шины, которая размещена на середине расстояния между двумя бортами 4 и проходит через середину усиления вершины 6).

Пневматическая шина 1 характеризуется тем, что ее внутренняя стенка включает в себя многослойный ламинат (10), содержащий по меньшей мере два слоя (10a, 10b), причем упомянутый ламинат является самозаклеивающимся, благодаря своему первому слою (10a), и воздухонепроницаемым, благодаря своему второму слою (10b).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения два слоя (10a, 10b) покрывают, по существу, всю внутреннюю стенку пневматической шины, продолжаясь от одной боковины до другой, по меньшей мере, до фланца обода, когда пневматическая шина находится в установленном положении. В других возможных вариантах осуществления изобретения слой 10a может, однако, покрывать только один участок воздухонепроницаемой области (слой 10b), например только область вершины пневматической шины, или может продолжаться, по меньшей мере, от области вершины вниз к буртикам или вниз до срединной точки боковины (экватора) пневматической шины.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретения ламинат размещают таким образом, что самозаклеивающийся первый слой (10a) находится радиально снаружи в пневматическойшине относительно другого слоя (10b), как схематично показано на приложенном чертеже. Другими словами, самозаклеивающийся слой (10a) покрывает воздухонепроницаемый слой (10b) со стороны, обращенной к внутренней полости 11 пневматической шины 1. Другим возможным вариантом осуществления изобретения является тот, в котором этот слой (10a) является в радиальном направлении самым внутренним относительно другого слоя (10b), затем помещен между воздухонепроницаемым слоем (10b) и остальной частью структуры пневматической шины 1.

В этом примере слой 10b (с толщиной от 0,7 до 0,8 мм) основан на бутилкаучуке, имеющем обычный состав для внутреннего слоя, который обычно образует в обычной пневматическойшине в радиальном направлении внутреннюю сторону упомянутой пневматической шины, предназначенней защищать усиление каркаса от диффузии воздуха, идущего из внутреннего пространства пневматической шины. Этот воздухонепроницаемый слой 10b поэтому позволяет накачать пневматическую шину 1 и оставить ее под давлением. Его заклеивающие свойства позволяют ему гарантировать относительно низкую скорость потери давления, делая возможным сохранить пневматическую шину накаченной, в нормальном рабочем состоянии в течение достаточного времени, обычно нескольких недель или нескольких месяцев.

Слой 10a сам по себе состоит из самозаклеивающегося состава, содержащего три основных составляющих, которые являются SEBS эластомером ("G1654" фирмы Kraton) (с содержанием стирола около 30%,  $T_g$  близка к -60°C,  $M_n$  составляет около 150000 г/моль), полизобутиленовый маслонаполнитель ("Dunapak 190" фирмы Univar с  $M_n$  составляющей около 1000 г/моль) с весовым содержанием около 400 ч. на 100 вес.ч. каучука и углеводородную смолу ароматического типа (Struktol® "40MS Flakes" фирмы Struktol) с весовым содержанием около 100 ч. на 100 вес.ч. каучука.

Вышеописанный самозаклеивающийся состав был приготовлен следующим образом. Три составляющих компонента (SEBS, масло и смола) были смешаны обычным образом с использованием двухвинтового экструдера ( $L/B=40$ ) при температуре обычно выше точки плавления состава (около 190°C). Используемый экструдер содержит два различных питателя (бункера) (для SEBS, с одной стороны, и для смолы, с другой стороны) и насос для впрыскивания жидкой среды под давлением для полизобутиленового маслонаполнителя; экструдер снабжен матрицей, позволяющей выдавливать изделие требуемых размеров.

Слой 10a, следовательно, размещенный между слоем 10b и полостью 11 пневматической шины, обеспечивает эффективную защиту пневматической шины в отношении потерь давления, обусловленных

случайными дырками, обеспечивая автоматическое заклеивание этих дырок.

Если инородное тело, такое как гвоздь, проходит через структуру надувного изделия, например стенку, такую как боковина 3 или вершина 6 пневматической шины 1, состав, служащий в качестве самозаклеивающегося слоя, подвергается некоторым напряжениям. Как реакция на эти напряжения и благодаря его преимущественным свойствам деформируемости и эластичности, состав создает область заклеенного контакта вокруг всего тела. Не имеет значения, является ли контур или профиль тела одинаковым или стандартным, так как гибкость самозаклеивающегося состава позволяет ему проникать в незначительные отверстия. Взаимодействие между самозаклеивающимся составом и инородным телом заклеивает область, на которую воздействует тело.

В том случае, когда инородное тело изъято либо случайно, либо преднамеренно, остается прокол, который может создавать относительно существенную утечку в зависимости от его размера. Самозаклеивающийся состав, подверженный гидростатическому давлению, является достаточно гибким и деформируемым для закрытия путем деформирования, прокола, предупреждая выход газа из места утечки. Главным образом в случае пневматической шины оказалось, что гибкость самозаклеивающегося состава может выдерживать без всяких проблем силы, действующие от окружающих стенок, даже вовремя фаз деформации нагруженной пневматической шины и когда шина катится.

Пневматическая шина, снабженная своим самозаклеивающимся слоем (10a), как описано выше, может быть изготовлена до или после вулканизации (отверждения).

В первом случае (т.е. перед тем как пневматическую шину вулканизируют) самозаклеивающийся состав просто наносят соответствующим образом на требуемое место таким образом, чтобы создать слой 10a. Затем соответствующим образом осуществляют вулканизацию. TPS эластомеры способны как следует выдерживать напряжения, связанные с этапом вулканизации.

Предпочтительный вариант изготовления для специалиста в области изготовления шин будет заключаться, например, во время первого этапа в нанесении плоской поверхности самозаклеивающегося состава непосредственно на строительный барабан в виде тонкого слоя подходящей толщины (например, от 2 до 6 мм), перед этим его покрывают воздухонепроницаемым слоем, за которым следует остальная часть структуры пневматической шины согласно технологиям изготовления, хорошо известным специалисту в данной области техники. Этот тип процесса также позволяет легко осуществить второй вариант осуществления изобретения, в котором воздухонепроницаемый слой 10b является в радиальном направлении самым наружным.

Во втором случае (то есть после вулканизации пневматической шины) самозаклеивающийся состав наносят на внутреннюю сторону вулканизированной пневматической шины с помощью любого соответствующего средства, например путем пайки, путем распыления или путем экструзии или формовкой на пескодувной машине, пленку соответствующей толщины.

Во время испытаний были протестированы две шины (размеры "27/68-18"), установленные сзади спортивной машины (Porsche 997). Внутренняя стенка одной из шин (уже включающая в себя воздухонепроницаемый слой 10b) была покрыта от буртика до буртика самозаклеивающимся слоем (10a), описанным выше, толщиной 4,5 мм, и затем шины были вулканизированы.

Пневматические шины, снабженные датчиками давления и температуры, были первыми подвергнуты высокоскоростному предварительному эксплуатационному тесту достаточной длительности, чтобы привести их к их рабочей температуре (внутренняя температура выше +70°C).

Затем на пневматическойшине согласно настоящему изобретению (включая самозаклеивающийся слой) в нагретом состоянии были сделаны четыре отверстия диаметром 6 мм и два отверстия диаметром 2 мм через покрышку и блок вершины с использованием пробойников, которые были незамедлительно удалены.

Эксплуатационный тест был незамедлительно продолжен. Неожиданно эта пневматическая шина выдержала, пробегая при 180 км/ч, в течение 1 ч без потерь давления, после чего время эксплуатационного теста было остановлено.

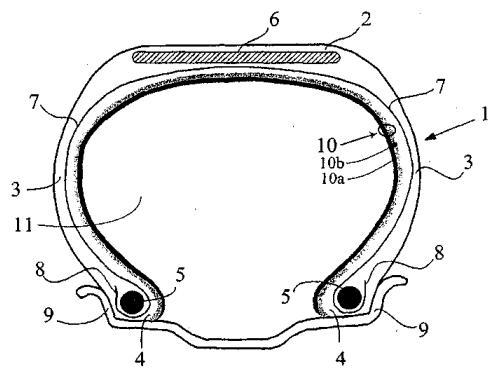
С помощью несамозаклеивающегося состава и при тех же условиях, что описаны выше, пневматическая контрольная шина (содержащая несамозаклеивающийся состав), продырявленная таким же путем, теряет давление меньше чем за 1 мин, становясь полностью непригодной для работы.

Такой же эксперимент был затем осуществлен путем снижения до около 100 ч. на 100 вес.ч. каучука (то есть путем уменьшения коэффициентов примерно на 4) содержания PIB масла ("Dupaak 190") в составе, который во всем остальном был идентичен составу, описанному ранее, и содержащему SEBS эластомер ("G1654"), маслонаполнитель и 100 ч. на 100 вес.ч. углеводородной смолы (Struktol® "40MS Flakes"). Соответствующая пневматическая контрольная шина, которая соответствующим образом отличается от предшествующей шины согласно настоящему изобретению только своим содержанием маслонаполнителя, составляющим меньше 200 ч. на 100 вес.ч. каучука, была продырявлена таким же путем, но сначала при низкой температуре и в статическом состоянии (то есть без предварительной эксплуатации): эта контрольная шина испытала потерю давления накачивания меньше чем за 3 мин, причем такой результат конечно делает ее незамедлительно полностью непригодной для высокотемпературного эксплуа-

тационного теста на транспортном средстве.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Надувное изделие, имеющее слой, устойчивый к проколам и содержащий в качестве самозаклеивающегося состава композицию эластомера, которая содержит, по меньшей мере, в качестве преобладающего эластомера термопластичный стирольный эластомер (TPS), более чем 200 на 100 мас.ч. эластомера масла в качестве наполнителя и более чем 20 на 100 мас.ч. эластомера углеводородной смолы, температура ( $T_g$ ) стеклования которой превышает 0°C.
2. Изделие по п.1, в котором TPS эластомер выбран из группы, состоящей из блок-сополимеров стирол-бутадиен-стирола (SBS), стирол-изопрен-стирола (SIS), стирол-бутадиен-изопрен-стирола (SBIS), стирол-изобутилен-стирола (SIBS), стирол-этилен-бутилен-стирола (SEBS), стирол-этилен-пропилен-стирола (SEPS) и стирол-этилен-этилен-пропилен-стирола (SEEPS) или смесей этих сополимеров.
3. Изделие по п.2, в котором TPS эластомер выбран из группы, состоящей из SEBS сополимеров, SEPS сополимеров и смесей этих сополимеров.
4. Изделие по любому из пп.1-3, в котором TPS эластомер содержит от 5 до 50 мас.% стирола.
5. Изделие по любому из пп.1-4, в котором температура ( $T_g$ ) стеклования TPS эластомера составляет менее -20°C.
6. Изделие по любому из пп.1-5, в котором среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) TPS эластомера составляет от 50000 до 500000 г/моль.
7. Изделие по любому из пп.1-6, в котором масло выбрано из группы, состоящей из полиолефиновых масел, парафиновых масел, нафтеновых масел, ароматических масел, минеральных масел и смесей этих масел.
8. Изделие по п.7, в котором масло выбрано из группы, состоящей из полибутенов, парафиновых масел и смесей этих масел.
9. Изделие по п.8, в котором масло представляет собой полизобутиленовое масло.
10. Изделие по любому из пп.1-9, в котором среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) масла составляет от 200 до 30000 г/моль.
11. Изделие по любому из пп.1-10, в котором содержание масла составляет от 200 до 700 мас.ч. на 100 мас.ч. эластомера.
12. Изделие по любому из пп.1-11, в котором содержание углеводородной смолы составляет от 20 до 200 мас.ч. на 100 мас.ч. эластомера.
13. Изделие по любому из пп.1-12, в котором углеводородная смола имеет  $T_g$  более +20°C.
14. Изделие по любому из пп.1-13, в котором среднечисленная молекулярная масса ( $M_n$ ) углеводородной смолы составляет от 400 до 2000 г/моль.
15. Изделие по любому из пп.1-14, в котором углеводородная смола выбрана из группы, состоящей из циклопентадиеновых (CPD) или дициклопентадиеновых (DCPD) гомополимерных или сополимерных смол, терпеновых гомополимерных или сополимерных смол, гомополимерных или сополимерных смол фракции C<sub>5</sub> и смесей этих смол.
16. Изделие по п.15, в котором углеводородная смола выбрана из группы, состоящей из (D)CPD гомополимерных смол, (D)CPD/стироловых сополимерных смол, полидипентеновых смол, дипентен/стироловых сополимерных смол, дипентен/(D)CPD сополимерных смол, стироловых сополимерных смол/сополимерных смол фракции C<sub>5</sub>, сополимерных смол фракций C<sub>5</sub>/C<sub>9</sub> и смесей этих смол.
17. Изделие по любому из пп.1-16, в котором самозаклеивающийся состав применен в виде слоя, устойчивого к проколам, толщина которого превышает 0,3 мм.
18. Изделие по п.17, в котором слой, устойчивый к проколам, имеет толщину от 0,5 до 10 мм.
19. Изделие по любому из пп.1-18, в котором слой, устойчивый к проколам, является слоем, нанесенным на внутреннюю стенку надувного изделия.
20. Изделие по любому из пп.1-19, представляющее собой изделие из каучука.
21. Изделие по п.20, представляющее собой пневматическую шину.
22. Изделие по любому из пп.1-21, в котором слой, устойчивый к проколам, представляет собой слой, скомбинированный с воздухонепроницаемым слоем в виде воздухонепроницаемого самозаклеивающегося ламина.
23. Изделие по п.22, в котором воздухонепроницаемый слой выполнен на основе бутилкаучука.



Евразийская патентная организация, ЕАПО  
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2