



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

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2007129094/12, 30.09.2005**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.09.2005(30) Конвенционный приоритет:
29.12.2004 US 60/639,939(43) Дата публикации заявки: **10.02.2009**(45) Опубликовано: **20.11.2009** Бюл. № 32(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **US 2004044118 A1, 04.03.2004. US**
2002100530 A1, 01.08.2002. US 6293327 B1,
25.09.2001. US 50663268 A, 05.11.1991. RU
2107702 C1, 27.03.1998.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **30.07.2007**(86) Заявка РСТ:
US 2005/035052 (30.09.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/071312 (06.07.2006)Адрес для переписки:
101000, Москва, М.Златоустинский пер., 10,
кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", пат.пов.
И.А.Веселищкой, рег. № 11

(72) Автор(ы):

УАДДЕЛЛ Уолтер Харви (US),
ТРЕЙСИ Доналд С. (US),
БОТФЕЛД Стьюарт У. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭКСОНМОБИЛ КЕМИКЭЛ ПЕЙТЕНТС
ИНК. (US)**(54) ПОДОБРАННЫЕ ЭЛАСТОМЕРНЫЕ СМЕСИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ИЗДЕЛИЯХ**

(57) Реферат:

В заявке описаны подобранные эластомерные смеси, включающие по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер. Так, в частности, описаны смеси, включающие по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер изобутилена и метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в которых по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер включает по меньшей мере 9,0 мас.% метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в пересчете на массу по

меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера; и по меньшей мере один каучук общего назначения. Описаны также изделия, изготовленные из этих смесей, и способы их изготовления. Техническим результатом является улучшение перерабатываемости эластомерных смесей, которые могут быть использованы для изготовления шинных изделий, при одновременном сохранении или улучшении воздухонепроницаемости и/или других свойств этих смесей. 5 н. и 21 з.п. ф-лы, 3 ил., 12 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007129094/12, 30.09.2005**
 (24) Effective date for property rights:
30.09.2005
 (30) Priority:
29.12.2004 US 60/639,939
 (43) Application published: **10.02.2009**
 (45) Date of publication: **20.11.2009 Bull. 32**
 (85) Commencement of national phase: **30.07.2007**
 (86) PCT application:
US 2005/035052 (30.09.2005)
 (87) PCT publication:
WO 2006/071312 (06.07.2006)

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

(72) Inventor(s):
**UADDELL Uolter Kharvi (US),
TREJSI Donald S. (US),
BOTFELD St'juart U. (US)**
 (73) Proprietor(s):
**EhKSONMOBIL KEMIKEhL PEJTENTS INK.
(US)**

(54) SELECTED ELASTOMER MIXTURES AND APPLICATION THEREOF IN PRODUCTS

(57) Abstract:
FIELD: medicine.
SUBSTANCE: application describes the elastomer mixtures containing at least one halogenated statistical copolymer. Thus specifically there are disclosed mixtures containing at least one halogenated statistical copolymer of isobutylene and methyl styrene, preferentially para-methyl styrene wherein at least one halogenated statistical copolymer includes at least 9.0 wt % of methyl styrene, preferentially para-methyl styrene, on the

basis of weight of at least one halogenated statistical copolymer; and at least one general-purpose rubber. There are also disclosed products made of these mixtures, and manufacturing processes thereof.

EFFECT: improved processibility of elastomer mixtures to be used for manufacturing of tyre products with simultaneous maintenance or improvement of airtightness and/or other properties of these mixtures.

23 cl, 3 dwg, 12 tbl

R U 2 3 7 3 2 2 6 C 2

R U 2 3 7 3 2 2 6 C 2

ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ССЫЛКИ НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

По настоящей заявке испрашивается приоритет для заявки на патент US серийный №60/639939, поданной 29 декабря 2004 г., описание которой включено в настоящее описание в качестве ссылки.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к подобранным эластомерным смесям, включающим по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер. Так, в частности, настоящее изобретение относится к смесям, включающим по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер изобутилена и метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в которых по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер включает по меньшей мере 9,0 мас.% метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера; и по меньшей мере один каучук общего назначения. Изобретение также относится к изделиям, изготовленным из этих смесей, и способам их изготовления.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В шинной промышленности изготовители шин и компонентов шин, когда изготавливают такие изделия, располагают бескрайним выбором. Выбор компонентов для технических резиновых смесей шин и компонентов шин зависит, например, от баланса целевых свойств и конечной цели применения. Так, в частности, когда изготавливают ту часть шины, которая связана с непроницаемостью для воздуха, такую как внутренняя оболочка шины, изготовители прибегают к мириадам технических приемов, включая широко распространенное применение в различных вариантах "бутил"-каучуков или эластомеров. Бутилкаучуки, в общем сополимеры изобутилена и изопрена, необязательно галоидированные, находят широкое применение благодаря их способности придавать шине необходимые свойства воздухонепроницаемости. Так, например, благодаря экономическим преимуществам и преимуществам в переработке могут быть использованы смеси бутилкаучуков с другими каучуками, такими как натуральные каучуки.

Однако такие смеси имеют свои недостатки. Таким образом, шинная промышленность занята постоянными поисками улучшений в области прошлых применений. Так, например, благодаря их усовершенствованиям в сравнении с бутилкаучуками особый интерес вызывают эластомеры Ecxpro™ (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт.Техас), обычные галоидированные статистические сополимеры изобутилена и пара-метилстирола. Подобно бутилкаучукам, принимая во внимание экономические и технологические цели, изготовление шины или компонентов шин из 100% эластомеров Ecxpro™ не является идеальным применением в шинной промышленности. Следовательно, во многих случаях смесь эластомеров Ecxpro™ со вспомогательными эластомерами или другими полимерами образует смесь, обладающую необходимым балансом свойств, достигаемых посредством приемлемых технологических окон (см., например, US №№6293327 и 5386864, заявку US №2002/151636, JP 2003170438 и JP 2003192854 (применение различных технических приемов в отношении смесей технических эластомеров Ecxpro™ с другими полимерами)).

Ссылки на описание других известных технических решений включают US №№5063268, 5391625, 6051653 и 6624220, WO 1992/02582, WO 1992/03302, WO 2004/058825, EP 1331107 A и EP 0922732 A.

Однако благодаря жестким требованиям к шинам и неустанным поискам в шинной

промышленности усовершенствованной шины и/или усовершенствованного способа изготовления шины или ее соответствующих компонентов существует также потребность в улучшениях этих смесей. Так, например, технические эластомеры Ecxpro™, обычно содержащие примерно 5 или примерно 7 мас.% пара-метилстирола в пересчете на массу статистического сополимера, используемые самостоятельно или в сочетании с другими полимерами в смесях, все еще обуславливают потребность в улучшениях балансов свойств шины или компонента шины и/или способа изготовления шины или компонентов шин. Таким образом, все еще сохраняется проблема улучшения перерабатываемости эластомерных смесей, которые могут быть использованы для изготовления шинных изделий, при одновременном сохранении или улучшении воздухо непроницаемости и/или других свойств этих смесей.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном из вариантов объектом изобретения является смесь, включающая по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер изобутилена и метилстирола, где по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер включает по меньшей мере 9,0 мас.% метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера, и по меньшей мере один каучук общего назначения.

В одном из вариантов по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер может включать по меньшей мере 9,5 мас.% метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера.

В одном из вариантов по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер может включать по меньшей мере 10,0 мас.% метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера.

В одном из вариантов по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер может включать по меньшей мере 11,0 мас.% метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера.

В одном из вариантов по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер может включать по меньшей мере 12,0 мас.% метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера.

В одном из вариантов по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер может включать по меньшей мере 13,0 мас.% метилстирола, предпочтительно пара-метилстирола, в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера.

В любом из предыдущих вариантов смесь может включать от 70 до 97 част./100 по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера и от 30 до 3 част./100 по меньшей мере одного каучука общего назначения.

В любом из предыдущих вариантов смесь может включать от 75 до 97 част./100 по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера и от 25 до 3 част./100 по меньшей мере одного каучука общего назначения.

В любом из предыдущих вариантов смесь может включать от 80 до 97 част./100 по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера и от 20 до 3 част./100 по меньшей мере одного каучука общего назначения.

В любом из предыдущих вариантов смесь может включать от 85 до 97 част./100 по

меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера и от 15 до 3 част./100 по меньшей мере одного каучука общего назначения.

В любом из предыдущих вариантов смесь может включать от 90 до 97 част./100 по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера и от 10 до 3 част./100 по меньшей мере одного каучука общего назначения.

В любом из предыдущих вариантов по меньшей мере один каучук общего назначения может включать натуральные каучуки (НК), изопреновый каучук (ИК), бутадиен-стирольный каучук (БСК), бутадиеновый каучук (БК), изопрен-бутадиеновый каучук (ИБК), стирол-изопрен-бутадиеновый каучук (СИБК), этилен-пропиленовый каучук (ЭПД), этилен-пропилен-диеновый каучук (тЭПД) или их смеси.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг.1 показано сопоставление предлагаемой по изобретению смеси, одного варианта выполнения изобретения, со смесями, обычно используемыми в промышленности, с точки зрения удерживания давления воздуха в шине (УДВШ).

На фиг.2 показано сопоставление предлагаемой по изобретению смеси, одного варианта выполнения изобретения, со смесями, обычно используемыми в промышленности, с точки зрения долговечности шины.

На фиг.3 показано сопоставление предлагаемой по изобретению смеси, одного варианта выполнения изобретения, со смесями, обычно используемыми в промышленности, с точки зрения внутрикаркасного давления (ВКД).

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Далее описаны различные конкретные варианты, версии и примеры выполнения изобретения, включая предпочтительные варианты и определения, которые приняты в настоящем описании с целью понимания сущности заявленного изобретения. С целью установить нарушение прав в отношении объема "изобретения" следует обратиться к любому одному или нескольким пунктам прилагаемой формулы изобретения, включая их эквиваленты и элементы или ограничения, которые эквивалентны перечисленным.

В качестве новой схемы нумерации для групп Периодической таблицы элементов в настоящем описании использована схема, которая представлена в Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985).

Встречающееся в настоящем описании понятие "полимер" может быть использовано как охватывающее гомополимеры, сополимеры, тройные сополимеры и т.д. Подобным же образом понятие "сополимер" может относиться к полимеру, включающему звенья по меньшей мере двух мономеров необязательно со звеньями других мономеров.

Когда в настоящем описании речь о полимере идет как о включающем мономер, этот мономер содержится в полимере в полимеризованной форме мономера или в форме производного этого мономера. Подобным же образом когда каталитические компоненты описаны как включающие компоненты в нейтральных стабильных формах, для специалиста в данной области техники вполне понятно, что ионогенная форма компонента является формой, в которой он взаимодействует с мономерами с образованием полимеров.

Встречающееся в настоящем описании понятие "эластомер" или "эластомерная смесь" относится к любому полимеру или композиции полимеров (такой как смеси полимеров), соответствующей определению по стандарту ASTM D1566. Понятие "эластомер" охватывает смешанные смеси полимеров, такие как приготовленные

смешением в расплаве и/или реакторные смеси полимеров. Эти понятия и понятие "каучук (каучуки)" могут быть использованы в настоящем описании как взаимозаменяемые.

5 Встречающееся в настоящем описании понятие "част./100" означает частей на сто частей каучука и является мерой, общепринятой в данной области техники, в которой доли компонентов смеси определяют относительно основного эластомерного компонента, в пересчете на 100 мас.част.эластомера (эластомеров) или каучука (каучуков).

10 Используемое в настоящем описании понятие "эластомер или полимер на изобутиленовой основе" относится к эластомерам или полимерам, включающим по меньшей мере 70 мольных % повторяющихся звеньев из изобутилена.

15 Используемое в настоящем описании понятие "изоолефин" относится к любому олефиновому мономеру, обладающему по меньшей мере одним углеродным атомом, у которого имеются два замещения при этом углеродном атоме.

Используемое в настоящем описании понятие "мультиолефин" относится к любому мономеру, обладающему двумя или большим числом двойных связей. Так, например, мультиолефином может быть любой мономер, включающий две сопряженные 20 двойные связи, такой как сопряженный диен, в частности изопрен.

Используемое в настоящем описании понятие "углеводород" относится к молекулам или сегментам молекул, содержащим главным образом водородные и углеродные атомы. В некоторых вариантах понятие "углеводород" охватывает также галоидированные аналоги углеводородов и аналоги, содержащие гетероатомы, как 25 это более подробно обсуждается ниже.

Варианты выполнения настоящего изобретения включают эластомерную смесь, включающую по меньшей мере один статистический сополимер, включающий изомоноолефин с C_4 по C_7 . По меньшей мере один статистический сополимер может 30 быть галоидирован, например, атомом брома или хлора. В одном из вариантов по меньшей мере один статистический сополимер представляет собой изобутилен/п-алкилстирольный сополимер, включающий по меньшей мере 10 мас.% п-алкилстирола, такого как п-метилстирол, в пересчете на общую массу по меньшей мере одного статистического сополимера.

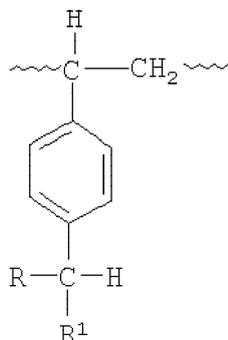
35 Эластомерная смесь может также включать вспомогательный эластомер. Этот вспомогательный эластомер может быть выбран из "каучуков общего назначения", таких как натуральный каучук, бутадиеновый каучук, бутадиен-стирольный каучук и их смеси. Смесь может также включать по меньшей мере одну термопластичную 40 смолу, по меньшей мере один наполнитель и/или модифицированный слоистый наполнитель, такой как органически модифицированная расслаивающаяся глина.

Эластомеры

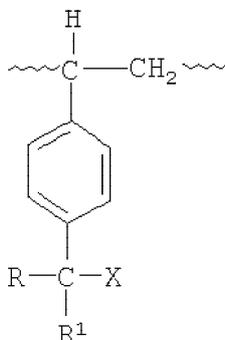
45 Эластомерные смеси по настоящему изобретению включают по меньшей мере один статистический сополимер, включающий изомоноолефины с C_4 по C_7 , такие как изобутилен, и пара-алкилстирольный сомономер, предпочтительно пара-метилстирол, содержащий по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, пара-изомера, а также необязательно включают функционализированные сополимеры, в которых по меньшей мере одна или несколько алкильных замещающих 50 групп, имеющих в стирольных мономерных звеньях, содержат бензильный атом галогена или какую-либо другую функциональную группу. В другом варианте сополимер может представлять собой статистический эластомерный сополимер этилена или α -олефина с C_3 по C_6 и пара-алкилстирольного сомономера, такого как

пара-метилстирол, содержащий по меньшей мере 80 мас.%, по другому варианту по меньшей мере 90 мас.%, пара-изомера, и необязательно включают функционализированные сополимеры, в которых по меньшей мере одна или несколько алкильных замещающих групп, имеющих в стирольных мономерных звеньях, содержат бензильный атом галогена или какую-либо другую функциональную группу. Иллюстративные материалы могут быть охарактеризованы как полимеры, включающие следующие мономерные звенья, статистически размещенные вдоль полимерной цепи:

(1)



(2)



в которых каждый из R и R¹ независимо обозначает водородный атом, низший алкил, такой как алкил с C₁ по C₇, или первичные или вторичные алкилгалогениды, а X обозначает функциональную группу, такую как атом галогена. В одном из вариантов каждый из R и R¹ обозначает водородный атом. Вплоть до 60 мольных % пара-замещенных стирольных звеньев, входящих в структуру статического сополимера, могут обладать вышеприведенной функционализованной структурой (2) в одном варианте и от 0,1 до 5 мольных % - в другом варианте. Тем не менее в еще одном варианте содержание функционализованной структуры (2) составляет от 0,2 до 3 мольных %.

Функциональная группа X может представлять собой атом галогена или какую-либо другую функциональную группу, которую можно внедрять нуклеофильным замещением бензильного атома галогена другими группами, такими как остатки карбоновых кислот, солей карбоновых кислот, эфиров, амидов и имидов карбоновых кислот, гидроксильная, алкоксидная, феноксидная, тиолатная, тиоэфирная, ксантогенатная, цианидная, цианатная, аминогруппа и их смеси. Эти функционализованные изомоноолефиновые сополимеры, способ их получения, способы функционализации и вулканизации более конкретно представлены в US 5162445.

В одном из вариантов эластомер включает статистические полимеры изобутилена и пара-метилстирола, включающие от 0,5 до 20 мольных % звеньев пара-метилстирола, в которых до 60 мольных % метильных замещающих групп, находящихся в бензильном кольце, содержат атом брома или хлора, в частности атом брома (пара-бромметилстирол), а также их варианты, функционализованные остатками кислот и сложных эфиров.

В другом варианте функциональную группу выбирают с таким расчетом, чтобы, когда полимерные компоненты смешивают при высоких температурах, она могла взаимодействовать или образовывать полярные связи с функциональными группами, содержащимися в матричном полимере, например такими, как кислотные, амино- или гидроксильные функциональные группы.

В некоторых вариантах эти статистические сополимеры обладают по существу

гомогенным композиционным распределением, вследствие чего содержание пара-алкилстирольных звеньев в по меньшей мере 95 мас.% полимера находится в 10%-ном диапазоне относительно среднего содержания пара-алкилстирольных звеньев в полимере. Типичные сополимеры характеризуются узким
5 молекулярно-массовым распределением (M_w/M_n), составляющим меньше 5, по другому варианту меньше 2,5, типичной средневязкостной молекулярной массой в интервале от 200000 до 2000000 и типичной среднечисленной молекулярной массой в интервале от 25000 до 750000, как это определяют гельпроникающей хроматографией.

10 Эластомер, такой как статистический сополимер, который обсуждался выше, может быть получен суспензионной полимеризацией, как правило в разбавителе, включающем галоидированный углеводород (углеводороды), такой как хлорированный углеводород и/или фторированный углеводород, включая их смеси
15 (см., например, WO 2004/058828, WO 2004/058827, WO 2004/058835, WO 2004/058836, WO 2004/058825, WO 2004/067577 и WO 2004/058829), мономерной смеси с использованием в качестве катализатора кислоты Льюиса, последующим галоидированием, предпочтительно бромированием, в растворе в присутствии галогена и инициатора свободно-радикальной полимеризации, такого как тепло и/или свет, и/или химический
20 инициатор, и необязательным последующим электрофильным замещением атома брома другим функциональным остатком.

В одном из вариантов бромированные изобутилен/п-метилстирольные сополимеры, "БИМС" полимеры, обычно содержат от 0,1 до 5 мольных %
25 бромметилстирольных групп в пересчете на общее количество дериватизированных из мономеров звеньев в сополимере. В другом варианте содержание бромметильных групп составляет от 0,2 до 3,0 мольного %, от 0,3 до 2,8 мольного % в ином варианте, от 0,4 до 2,5 мольного % в еще одном варианте и тем не менее от 0,3 до 2,0 в другом варианте, где целевым интервалом может быть любое сочетание любого верхнего
30 предела с любым нижним пределом. Если выразиться по-другому, то типичные сополимеры содержат от 0,2 до 10 мас.% атомов брома в пересчете на массу полимера, от 0,4 до 6 мас.% атомов брома в другом варианте и от 0,6 до 5,6 мас.% в еще одном варианте и являются по существу свободными от кольцевых атомов галогена или атомов галогена в главной полимерной цепи. В одном варианте статистический
35 полимер представляет собой сополимер из звеньев, дериватизированных из изоолефина с C_4 по C_7 (или изомоноолефина), звеньев, дериватизированных из пара-метилстирола, и звеньев, дериватизированных из пара-галометилстирола, причем пара-галометилстирольные звенья содержатся в этом полимере в количестве от 0,4
40 до 3,0 мольного % в пересчете на общее число звеньев пара-метилстирола, а дериватизированные из пара-метилстирола звенья содержатся в количестве от 3 до 15 мас.% в пересчете на общую массу полимера в одном варианте и от 4 до 10 мас.% в другом варианте. В еще одном варианте пара-галометилстирол представляет собой пара-бромметилстирол.

45 В вариантах, касающихся смесей, по меньшей мере один статистический сополимер, как он представлен выше, можно объединять с "каучуком общего назначения".

Каучук общего назначения, часто называемый товарным каучуком, может представлять собой любой каучук, который обычно обеспечивает высокую прочность
50 и хорошее сопротивление истиранию в сочетании с низким гистерезисом и высокой упругостью. Эти эластомеры требуют наличия противостарителей в готовой смеси, поскольку они обычно характеризуются плохими как теплостойкостью, так и озоностойкостью. Часто на рынке они легко узнаваемы благодаря их низким

продажным ценам в сравнении с ценами на особые эластомеры и большим объемам их потребления, как это изложено School в работе RUBBER TECHNOLOGY, COMPOUNDING AND TESTING FOR PERFORMANCE, с.125 (Dick, ed., Hanser, 2001).

5 Примеры каучуков общего назначения включают натуральные каучуки (НК), изопреновый каучук (ИК), бутадиен-стирольный каучук (БСК), бутадиеновый каучук (БК), изопрен-бутадиеновый каучук (ИБК), стирол-изопрен-бутадиеновый каучук (СИБК) и их смеси. Этилен-пропиленовый каучук (ЭПД), этилен-пропилен-диеновый
10 каучук (тЭПД) и их смеси также часто называют эластомерами общего назначения.

В другом варианте смесь может также включать натуральный каучук. Натуральные каучуки подробно описаны Subramaniam в работе Rubber Technology, сс.179-208 (под ред. Morton, Chapman & Hall 1995). Целевые варианты
15 натуральных каучуков по настоящему изобретению выбирают из малайзийских каучуков, таких как SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20, SMR 50 и их смеси, причем вязкость по Муни этих натуральных каучуков при 100°C (ML 1+4) составляет от 30 до 120, более предпочтительно от 40 до 65. Испытание на вязкость по Муни, о котором идет речь в настоящем описании, проводят в соответствии со
20 стандартом ASTM D-1646.

В другом варианте смесь может также включать бутадиеновый каучук (БК). Вязкость по Муни бутадиенового каучука, как ее определяют при 100°C (ML 1+4), может находиться в интервале от 35 до 70, от 40 до 65 в другом варианте и тем не менее в еще одном варианте от 45 до 60. Некоторыми примерами промышленных
25 синтетических каучуков, которые могут быть использованы при выполнении настоящего изобретения, являются продукты BUDENE™ 1207 или BR 1207 (фирма Goodyear Chemical Company, Акрон, шт.Огайо). Примером является полибутадиен с высоким содержанием цис-звеньев (цис-БК). Понятие
30 "цис-полибутадиен" или "полибутадиен с высоким содержанием цис-звеньев" означает, что используют 1,4-цис-полибутадиен, где количество цис-компонента составляет по меньшей мере 95%. Конкретным примером полибутадиеновых технических продуктов с высоким содержанием цис-звеньев, используемых в смеси, является продукт BUDENE™ 1207.

35 В другом варианте смесь может также включать изопреновый каучук (ИК). Вязкость по Муни изопренового каучука, которую определяют при 100°C (ML 1+4), может находиться в интервале от 35 до 70, от 40 до примерно 65 в другом варианте и тем не менее от 45 до 60 в еще одном варианте. Примером промышленного
40 синтетического каучука, который может быть использован при выполнении настоящего изобретения, является NATSYN™ 2200 (фирма Goodyear Chemical Company, Акрон, шт.Огайо).

В другом варианте смесь может также включать каучуки со звеньями, дериватизированными из этилена и пропилена, такие как ЭПД и тЭПД, приемлемые
45 также для использования в качестве вспомогательных каучуков. Примерами сомономеров, приемлемых при получении тЭПД, являются этилиденнорборнен, 1,4-гексадиен, дициклопентадиен, а также другие соединения. Эти каучуки описаны в Rubber Technology 260-283 (1995). Приемлемый этилен-пропиленовый каучук
50 технически доступен как продукт VISTALON™ (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт.Техас).

В другом варианте смесь может включать так называемый полукристаллический сополимер ("ПКС"). Полукристаллические сополимеры описаны в WO 00/69966.

Обычно в одном варианте такой ПКС представляет собой сополимер из дериватизированных из этилена или пропилена звеньев и дериватизированных из α -олефина звеньев, причем этот α -олефин содержит от 4 до 16 углеродных атомов, а в другом варианте ПКС представляет собой сополимер из дериватизированных из этилена звеньев и дериватизированных из α -олефина звеньев, причем этот α -олефин содержит от 4 до 10 углеродных атомов, где ПКС обладает некоторой степенью кристалличности. В еще одном варианте ПКС представляет собой сополимер из дериватизированных из 1-бутена звеньев и звеньев, дериватизированных из другого α -олефина, причем этот другой α -олефин содержит от 5 до 16 углеродных атомов, где ПКС также обладает некоторой степенью кристалличности. ПКС может также представлять собой сополимер этилена и стирола.

Эластомер может содержаться в нанокompозите в интервале до 90 част./100 в одном варианте, до 50 част./100 в другом варианте, до 40 част./100 в еще одном варианте и тем не менее до 30 част./100 в еще одном варианте. Однако в еще одном варианте эластомер может содержаться в количестве от по меньшей мере 2 част./100, от по меньшей мере 5 част./100 в другом варианте, тем не менее от по меньшей мере 5 част./100 в еще одном варианте и тем не менее от по меньшей мере 10 част./100 в другом варианте. Целесообразный вариант может включать любое сочетание любого верхнего предела и любого нижнего предела в частях на 100 част.

Так, например, эластомер либо самостоятельно, либо в виде смеси каучуков может содержаться в количестве от 5 до 90 част./100 в одном варианте, от 10 до 80 част./100 в другом варианте, тем не менее от 30 до 70 част./100 в еще одном варианте, тем не менее от 40 до 60 част./100 в другом варианте, тем не менее от 5 до 50 част./100 в еще одном варианте, однако от 5 до 40 част./100 в еще одном варианте, тем не менее от 20 до 60 част./100 в другом варианте и тем не менее от 20 до 50 част./100 в еще одном варианте, причем выбранный вариант зависит от предусмотренной конечной цели применения смеси.

Термопластичная смола

Смеси по изобретению могут включать необязательную термопластичную смолу. Термопластичные смолы, приемлемые для выполнения настоящего изобретения, можно использовать самостоятельно или в сочетании, они представляют собой смолы, содержащие атомы азота, кислорода, галогена, серы или другие группы, способные взаимодействовать с ароматическими функциональными группами, такие как атомы галогена и кислотные группы. Смолы содержатся в количестве от 30 до 90 мас.% в одном варианте, от 40 до 80 мас.% в другом варианте и тем не менее от 50 до 70 мас.% в еще одном варианте. Однако в еще одном варианте смола содержится в количестве больше 40 мас.% и больше 60 мас.% в еще одном варианте.

Приемлемые термопластичные смолы включают смолы, выбранные из группы, включающей полиамиды, полиимиды, поликарбонаты, сложные полиэфиры, полисульфоны, полилактоны, полиацетали, акрилонитрил-бутадиен-стирольные смолы (АБС), полифениленоксид (ПФО), полифениленсульфид (ПФС), полистирол, стирол-акрилонитрильные смолы (САН), смолы из сополимеров стирола/малеинового ангидрида (СМА), ароматические поликетоны (РЕЕК, РЕД и РЕКК) и их смеси.

К приемлемым термопластичным полиамидам (найлонам) относятся кристаллические или смолистые высокомолекулярные твердые полимеры, включая сополимеры и тройные сополимеры, содержащие в полимерной цепи повторяющиеся амидные звенья. Полиамиды могут быть получены полимеризацией одного или нескольких ϵ -лактамов, таких, как капролактан, пирролидион, лауриллактан и

аминоундекановый лактам, или аминокислоты, или поликонденсацией двухосновных кислот и диаминов. Пригодны нейлоны как волокнообразующих, так и формовочных сортов. Примерами таких полиамидов являются поликапролактан (нейлон-6), полилауриллактан (нейлон-12), полигексаметиленадипамид (нейлон-6,6),
 5 полигексаметиленазеламид (нейлон-6,9), полигексаметиленсебацамид (нейлон-6,10), полигексаметиленизофталамид (нейлон-6,ИФ) и продукт поликонденсации 11-аминоундекановой кислоты (нейлон-11). Дополнительные примеры приемлемых полиамидов (преимущественно тех, температура размягчения которых составляет
 10 меньше 275°C), представлены в 16 Encyclopedia of Chemical Technology с.1-105 (John Wiley & Sons, 1968), Concise Encyclopedia of Polymer Science and Technology сс.748-761 (John Wiley & Sons, 1990) и 10 Encyclopedia of Polymer Science and Technology с.392-414 (John Wiley & Sons, 1969). При выполнении настоящего изобретения можно
 15 эффективно использовать технически доступные термопластичные полиамиды, причем предпочтительны линейные кристаллические полиамиды, температура размягчения или точка плавления которых находится в пределах 160 и 260°C.

Приемлемые термопластичные сложные полиэфиры, которые могут быть использованы, включают полимерные продукты взаимодействия одной или смеси
 20 алифатических или ароматических поликарбоновых кислот, сложных эфиров или ангидридов и одного или смеси диолов. Примеры подходящих сложных полиэфиров включают поли(транс-1,4-циклогексилен), поли(алкан- C_2 - C_6 дикарбоксилаты), такие как поли(транс-1,4-циклогексиленсукцинат) и поли(транс-1,4-циклогексиленадипат);
 25 поли(цис- или -транс-1,4-циклогександиметилен)алкандикарбоксилаты, такие как поли(цис-1,4-циклогександиметилен)оксалат и поли(цис-1,4-циклогександиметилен)сукцинат; поли(алкилен- C_2 - C_4 терефталаты), такие как полиэтилентерефталат и политетраметилентерефталат;
 30 поли(алкилен- C_2 - C_4 изофтالات), такие как полиэтиленизофталаат и политетраметиленизофталаат и т.п. материалы. Предпочтительные сложные полиэфиры дериватизируют из ароматических дикарбоновых кислот, таких как нафталиновая и о-фталева кислота, и диолов с C_2 по C_4 , такие как полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат. Предпочтительные сложные
 35 полиэфиры обычно характеризуются температурой плавления в интервале от 160 до 260°C.

Полифениленэфирные (ПФЭ) термопластичные смолы, которые могут быть использованы в соответствии с настоящим изобретением, являются хорошо
 40 известными технически доступными материалами, получаемыми окислительной дегидроконденсационной полимеризацией алкилзамещенных фенолов. Обычно они представляют собой линейные аморфные полимеры, температура стеклования которых находится в интервале от 190 до 235°C. Эти полимеры, способ их получения и смеси с полистиролом дополнительно описаны в US 3383435.

45 Другие термопластичные смолы, которые можно использовать, включают поликарбонатные аналоги описанных выше сложных полиэфиров, такие как сегментированные сополимеры простых эфиров и фталатов; поликапролактоновые полимеры; стирольные смолы, такие как сополимеры стирола с меньше чем 50 мольными % акрилонитрила (САН) и смолистые сополимеры стирола, акрилонитрила
 50 и бутадиена (АБС); сульфоновые полимеры, такие как полифенилсульфон; сополимеры и гомополимеры этилена и α -олефинов с C_2 по C_8 , в одном варианте гомополимер из звеньев, дериватизированных из пропилена, а в другом варианте

статистический сополимер или блок-сополимер из звеньев, дериватизированных из этилена, и звеньев, дериватизированных из пропилена, и т.п. термопластичные смолы, которые известны в данной области техники.

Наполнители

5 Эластомерная смесь может обладать одним или несколькими наполнительными компонентами. Для простоты ссылки материалы, представленные в настоящем описании, и их эквиваленты обычно называют наполнителями. Примеры включают, хотя ими их список не ограничен, карбонат кальция, глину, слюду, диоксид кремния и
10 силикаты, тальк, диоксид титана, крахмал и другие органические наполнители, такие как древесная мука, и углеродную сажу. В одном варианте наполнитель представляет собой углеродную сажу или модифицированную углеродную сажу.

Конкретный пример включает углеродную сажу полуусилительного сорта, содержащуюся в количестве от 10 до 150 част./100, смеси, более предпочтительно от 30
15 до 120 част./100. Углеродная сажа приемлемых для использования сортов описана в Rubber Technology 59-85 (1995), они охватывают диапазон продуктов от N110 до N990. Более целесообразными вариантами углеродной сажи, которая может быть использована, например, в материале протекторов шин, являются продукты
20 N229, N351, N339, N220, N234 и N110, соответствующие стандартам ASTM D3037, D1510 и D3765. Вариантами углеродной сажи, которая может быть использована, например, в материале боковин шин, служат продукты N330, N351, N550, N650, N660 и N762. Вариантами углеродной сажи, которая может быть использована, например, в материале внутренних оболочек шин или камер, являются продукты N550, N650,
25 N660, N762, N990 и Regal 85 (фирма Cabot Corporation, Алфаретта, шт. Джорджия) и т.п.

Наполнителем может также служить модифицированная глина или он может быть использован в сочетании с модифицированной глиной, такой как расслаивающаяся глина. Слоистый наполнитель может включать слоистую глину, предварительно
30 обработанную органическими соединениями.

Слоистые глины включают по меньшей мере один силикат.

В некоторых вариантах силикат может включать по меньшей мере один "сметит" или "глину сметитного типа", относящуюся к общему классу глинистых минералов с расширяющимися кристаллическими решетками. Так, например, к ним можно отнести
35 диоктаэдральные сметиты, которые состоят из монтмориллонита, бейделита и нонтронита, и триоктаэдральные сметиты, которые включают сапонит, гекторит и соконит. Также охватываются сметитные глины, получаемые синтетическим путем, например по гидротермическим способам, как это изложено в US №№3252757,
40 3586468, 3666407, 3671190, 3844978, 3844979, 3852405 и 3855147.

Тем не менее в других вариантах по меньшей мере один силикат может включать природные или синтетические филлосиликаты, такие как монтмориллонит, нонтронит, бейделлит, бентонит, волконскоит, лапонит, гекторит, сапонит, соконит, магадит, кенияит, стевенсит и т.п., а также вермикулит, галлуазит, алюминатоксиды,
45 гидроталькит и т.п. Предусмотрены также сочетания любых из предыдущих вариантов.

Слоистая глина может быть подвергнута интеркаляции и расслаиванию обработкой органическими веществами, такими как вызывающие набухание и расслаивающие средства или добавки, способные вступать в ионообменные реакции с катионами,
50 находящимися на межслойных поверхностях слоистого силиката. Приемлемые расслаивающие средства включают катионогенные поверхностно-активные вещества, такие как аммониевые, алкиламиновые и алкиламмониевые (первичные, вторичные,

третичные и четвертичные), фосфониевые и сульфониевые производные алифатических, ароматических и арилаллифатических аминов, фосфинов и сульфидов.

Например, аминными соединениями (или обладающими соответствующим аммониевым ионом) являются соединения формулы $R^2R^3R^4N$, у которых R^2 , R^3 и R^4 , которые могут быть одинаковыми или различными, обозначают алкилы или алкены с C_1 по C_{30} в одном варианте и алкилы или алкены с C_1 по C_{20} в другом варианте. В одном варианте расслаивающее средство представляет собой так называемый длинноцепочечный третичный амин, в котором по меньшей мере R^2 обозначает алкил или алкен с C_{14} по C_{20} .

В других вариантах класс расслаивающих средств включает те, которые могут быть ковалентно связанными с межслойными поверхностями. К ним относятся полисиланы строения $-Si(R^5)_2R^6$, где R^5 в каждом случае одинаковы или различны, а их значения выбирают из алкила, алкокси и оксисилана, а R^6 обозначает органический радикал, совместимый с матричным полимером композита.

Другие приемлемые расслаивающие средства включают протонированные аминокислоты и их соли, содержащие от 2 до 30 углеродных атомов, такие как 12-аминододекановая кислота, эпсилон-капролактан и т.п. материалы. Приемлемые вызывающие набухание вещества и способы интеркалирования слоистых силикатов описаны в US 4472538, 4810734, 4889885, а также WO 92/02582.

В одном из вариантов расслаивающее средство или добавки способны взаимодействовать с галогеновыми участками галоидированного эластомера с образованием комплексов, которые содействуют расслаиванию глины. В некоторых вариантах эти добавки включают все первичные, вторичные и третичные амины и фосфины, алкил- и арилсульфиды и тиолы, а также их полифункциональные варианты. Целесообразные добавки включают длинноцепочечные третичные амины, такие как N,N-диметилпиперазин и N,N-диоктадецилметиламин, так называемые алкилметиламины дигидрированного таллового масла и т.п., и политетрагидрофуран с концевой аминогруппой, длинноцепочечные тиоловые и тиосульфатные соединения подобно гексаметилендиосульфату натрия.

Расслаивающая добавка, такая как представленная в настоящем описании, содержится в смеси в количестве, обеспечивающем достижение оптимальной способности удерживать воздух, как это определяют представленным в настоящем описании испытанием на проницаемость. Так, например, эта добавка может содержаться в количестве от 0,1 до 40 част./100 в одном варианте, от 0,2 до 20 част./100 в еще одном варианте и тем не менее от 0,3 до 10 част./100 в другом варианте.

Расслаивающую добавку можно вводить в смесь на любой стадии. Так, например, эту добавку можно вводить в эластомер с последующим добавлением слоистого наполнителя или можно вводить в сочетание по меньшей мере одного эластомера и по меньшей мере одного слоистого наполнителя, или тем не менее в еще одном варианте эту добавку можно вначале смешивать со слоистым наполнителем с последующим добавлением эластомера.

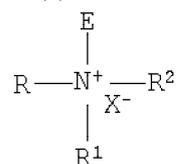
В некоторых вариантах результатом обработки описанными выше вызывающими набухание средствами является интеркаляция или расслаивание слоистых пластинок вследствие уменьшения сил ионных связей, удерживающих слои вместе, и внедрение между слоями молекул, которые создают между этими слоями промежутки с расстояниями больше 4\AA , по другому варианту больше 9\AA . Это разделение позволяет слоистому силикату с большей легкостью сорбировать между слоями способный

полимеризоваться мономерный материал и полимерный материал и упрощает дальнейшее разделение слоев, когда интеркалируемый материал подвергают сдвиговому смещению с матричным полимерным материалом с целью обеспечить равномерное диспергирование разделенных слоев в полимерной матрице.

В некоторых вариантах слоистый наполнитель включает интеркалированную алкиламмониевыми солями глину. Технические продукты доступны под названием Cloisites, их производит фирма Southern Clay Products, Inc. в Гунсаласе, шт.Техас. Их примерами служат продукты Cloisite Na⁺, Cloisite 30B, Cloisite 10A, Cloisite 25A, Cloisite 93A, Cloisite 20A, Cloisite 15A и Cloisite 6A. Они доступны также под названиями глин SOMASIF и LUCENTITE, выпускаемых фирмой CO-OP Chemical Co., LTD. в Токио, Япония. Их примерами служат продукты SOMASIF™ MAE, SOMASIF™ MEE, SOMASIF™ MPE, SOMASIF™ MTE, SOMASIF™ ME-100, LUCENTITE™ SPN и LUCENTITE(SWN).

В некоторых вариантах слоистые наполнители обычно включают частицы, содержащие множество силикатных пластинок, обладающих толщиной от 8 до 12Å, плотно прилегающих друг к другу в межслойных пространствах размерами 4Å или меньше, и включают замещаемые катионы, такие как Na⁺, Ca⁺², K⁺ и Mg⁺², которые находятся на межслойных поверхностях.

С недавнего времени модифицирующие агенты также включают полимерные цепи с функционализированными звеньями. Так, например, приемлемые модифицирующие агенты могут включать по меньшей мере одну полимерную цепь E, включающую углеродную цепь длиной от C₂₅ до C₅₀₀, где эта полимерная цепь также включает функционализованную аммонием группу, представленную следующей группой, подвешенной к полимерной цепи E:



в которой значения каждого R, R¹ и R², которые одинаковы или различны, независимо выбирают из водородного атома, алкила, алкенов и арилов с C₁ по C₂₆ замещенных алкилов, алкенов и арилов с C₁ по C₂₆, алифатических спиртов и простых эфиров с C₁ по C₂₆, карбоновых кислот, нитрилов, оксиэтилированных аминов, акрилатов и сложных эфиров с C₁ по C₂₆; и в которой X обозначает противоион аммония, такой как Br⁻, Cl⁻ и PF₆⁻.

Модифицирующий агент может также включать по меньшей мере один дополнительный агент, способный вступать в ионообменные реакции с катионами, находящимися на межслойных поверхностях слоистого наполнителя.

В других вариантах полимерная цепь может включать углеродную цепь длиной от C₃₀ до C₄₀₀; предпочтительно от

C₃₀ до C₃₀₀; а еще более предпочтительно от C₃₀ до C₃₀₀.

В одном из вариантов полимерная цепь включает дериватизированные из изобутилена звенья с функционализованной аммонием группой, как она представлена выше. В другом варианте полимерная цепь может состоять по существу из полиизобутилена с функционализованной аммонием группой, как она представлена выше. Тем не менее в еще одном варианте модифицирующий агент может включать по меньшей мере один функционализированный на конце полиизобутиленамин.

Вещества для улучшения технологических свойств

В смесях или композициях по изобретению может содержаться мягчитель.

Мягчитель может быть выбран из парафинового масла, ароматических нефтяных масел, нафтеновых масел и полибутеновых масел.

5 Полибутеновый мягчитель определенно представляет собой низкомолекулярный (M_n меньше 15000) гомополимер или сополимер дериватизированных из олефина звеньев, каждое из которых содержит от 3 до 8 углеродных атомов, более предпочтительно от 4 до 6 углеродных атомов. И тем не
10 менее в еще одном варианте полибутен представляет собой гомополимер или сополимер C_4 рафината. Такие низкомолекулярные полимеры, называемые "полибутеновыми" полимерами, описан, например, в работе Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids сс.357-392 (Rudnick & Shubkin, eds., Marcel Dekker 1999) (ниже в настоящем описании "полибутеновый мягчитель" или "полибутен").
15 Примерами такого мягчителя являются мягчители серии PARAPOL™ (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт.Техас), такие как продукты PARAPOL™ 450, 700, 950, 1300, 2400 и 2500. Полибутеновые мягчители серии PARAPOL™ как правило представляют собой синтетические жидкие
20 полибутены, причем каждая отдельная композиция обладает определенной молекулярной массой и в предлагаемой смеси могут быть использованы все их композиции. Молекулярные массы мягчителей PARAPOL™ составляют от 420 (продукт PARAPOL™ 450) до 2700 (M_n) (продукт PARAPOL™ 2500). Значения ММР продуктов PARAPOL™ находятся в интервале от 1,8 до 3, предпочтительно от 2 до 2,8.
25 Плотность (г/мл) мягчителей PARAPOL™ варьируется от примерно 0,85 (продукт PARAPOL™ 450) до 0,91 (продукт PARAPOL™ 2500); бромное число (сг/г) у мягчителей PARAPOL™ находится в интервале от 40 в случае мягчителя с M_n 450 до 8 в случае мягчителя с M_n 2700.

30 В другом варианте вещество для улучшения технологических свойств может включать поли-альфа-олефины (П-а-О), высокочистые углеводородные текучие композиции (ВЧУТК) и/или базовые компоненты группы III, такие как те, которые представлены в WO 2004/014998 со стр.14 на с.16 по стр.1 на с.24. Примеры П-а-О
35 включают олигомеры децена и соолигомеры децена и додецена. Предпочтительные П-а-О доступны под товарным знаком SuperSyn PAO (фирма ExxonMobil Chemical Company, Хьюстон, шт.Техас).

Вулканизирующие вещества и ускорители

40 Смеси, приготовленные в соответствии с настоящим изобретением, как правило содержат другие компоненты и добавки, которые обычно используют в резиновых смесях, такие как пигменты, ускорители, сшивающие и вулканизирующие материалы, антиоксиданты, антиозонанты и наполнители. В одном варианте вещества для
улучшения технологических свойств (смолы), такие как нафтеновые, ароматические нефтяные и парафиновые масла для наполнения каучука в стадии латекса, могут
45 содержаться в количестве от 1 до 30 част./100. В другом варианте нафтеновые, алифатические, парафиновые и другие ароматические смолы и масла в смеси по существу отсутствуют. Понятие "по существу отсутствуют" означает, что нафтеновые, алифатические, парафиновые и другие ароматические смолы содержатся в смеси, если
50 они вообще содержатся, в количестве не больше 2 част./100.

Полимерные смеси, например те, которые используют при изготовлении шин, обычно структурируют. Известно, что физические свойства, эксплуатационные характеристики и износостойчивость вулканизованных резиновых смесей

непосредственно связаны с числом (плотностью) поперечных сшивок и типом поперечных сшивок, образующихся во время реакции вулканизации [см., например, работу Helt и др. в The Post Vulcanization Stabilisation for NR, Rubber World, 18-23 (1991)]. Сшивающие и вулканизирующие вещества включают серу, оксид цинка и жирные кислоты. Могут быть также использованы пероксидные вулканизирующие группы. Обычно полимерные композиции можно сшивать добавлением вулканизирующих веществ, например серы, оксидов металлов (т.е. оксида цинка), металлоорганических соединений, инициаторов свободно-радикальной полимеризации и т.д., с последующим нагревом. Так, в частности, обычные вулканизирующие группы, которые как правило применяют при выполнении настоящего изобретения, представляют собой следующие вещества: ZnO, CaO, MgO, Al₂O₃, CrO₃, FeO, Fe₂O₃ и NiO. Эти оксиды металлов можно использовать в сочетании с соответствующим комплексом стеарата металла [например, Zn(стеарат)₂, Ca(стеарат)₂, Mg(стеарат)₂ и Al(стеарат)₃] или со стеариновой кислотой и либо соединением серы, либо алкилпероксидным соединением [см. также, Formulation Design and Curing Characteristics of NBR Mixes for Seals, Rubber World 25-30 (1993)]. Процесс, проводимый по такому методу, можно ускорить, а при вулканизации эластомерных смесей к ускорению прибегают часто.

Ускорители включают амины, гуанидины, тиомочевины, тиазолы, тиурамы, сульфенамиды, сульфенимиды, тиокарбаматы, ксантогенаты и т.п. Ускорения процесса вулканизации можно добиться добавлением в смесь некоторого количества ускорителя. Механизм ускоренной вулканизации натурального каучука включает сложные взаимодействия между вулканизирующим веществом, ускорителем вулканизации, активаторами и полимерами. В идеальном варианте при образовании эффективных поперечных сшивок, которые связывают между собой две полимерные цепи и повышают в целом прочность полимерной матрицы, расходуется все имеющееся вулканизирующее вещество. В данной области техники известны самые разнообразные ускорители, которые включают, хотя ими их список не ограничен, следующие продукты: стеариновая кислота, дифенилгуанидин (ДФГ), тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД), 4,4'-дитиодиморфолин (ДТДМ), тетрабутилтиурамдисульфид (ТБТД), 2,2'-бензотиазилдисульфид (МБТС), дигидрат динариевой соли гексаметилен-1,6-бистиосульфата, 2-(морфолинтио)бензотиазол (МБЗ или МОР), смеси 90% МОР и 10% МБТС (продукт МОР 90), N-трет-бутил-2-бензотиазолсульфенамид (ТББС) и N-оксидиэтилтиокарбамил-N-оксидиэтиленсульфонамид (ОТОС), 2-этилгексаноат цинка (ЭГЦ), N,N'-диэтилтиомочевина.

В одном варианте выполнения изобретения по меньшей мере одно вулканизирующее вещество содержится в количестве от 0,2 до 15 част./100 и от 0,5 до 10 част./100 в другом варианте. Вулканизирующие вещества включают те описанные выше компоненты, которые содействуют или влияют на вулканизацию эластомеров, такие как металлы, ускорители, сера, пероксиды и другие вещества, которые обычны в данной области техники.

Переработка

Смеси эластомеров могут представлять собой реакторные смеси и/или смеси расплавов. Смешение компонентов можно проводить совмещением полимерных компонентов, наполнителя и глины в форме интеркалята в любом приемлемом смесительном устройстве, таком как смеситель Banbury™, смеситель Brabender™ или, что предпочтительно, в смесителе/шприц-машине. Смешение осуществляют при температурах в интервале от максимума до точки плавления эластомера и/или

вспомогательного каучука, используемого в смеси, в одном варианте, от 40 до 250°C в другом варианте и тем не менее от 100 до 200°C в еще одном варианте, в условиях сдвигового воздействия, достаточного для того, чтобы глиняный интеркалят
5 расслоился и стал равномерно диспергированным внутри полимера с образованием нанокомпозита.

Смешение можно осуществлять в закрытом резиносмесителе BR Banbury™ с применением, например, тангенциальных роторов или в закрытом резиносмесителе Круппа с применением, например, совмещающих блоки роторов по методам,
10 известным в данной области техники. Как правило вначале от 70 до 100% эластомера или эластомеров перемешивают в течение от 20 до 90 с или до тех пор, пока температура не достигает диапазона от 40 до 60°C. Затем в резиносмеситель как правило добавляют 3/4 наполнителя и оставшееся количество эластомера, если он
15 имеется, и перемешивание продолжают до тех пор, пока температура не достигает диапазона от 90 до 150°C. Далее добавляют оставшийся наполнитель, а также мягчитель и перемешивание продолжают до тех пор, пока температура не достигает диапазона от 140 до 190°C. В дальнейшем готовую смесь подвергают отделке листованием на открытых вальцах и дают остыть, например, до температуры от 60
20 до 100°C, после чего добавляют вулканизирующие вещества. Вулканизирующие вещества можно добавлять на открытые вальцы или во время второго прохода в закрытый резиносмеситель.

В одном варианте смешение с глинами осуществляют по методам, известным
25 специалистам в данной области техники, в которых глину добавляют в полимер в то же самое время, что и углеродную сажу. Полибутеновый мягчитель в смесительном цикле как правило добавляют позднее, после того, как углеродная сажа и глина достигают в эластомерной матрице адекватного диспергирования.

Вулканизованные резиновые смеси по изобретению могут включать различные
30 эластомеры и наполнители вместе с полибутеновым мягчителем. Смеси по изобретению как правило включают эластомеры на изобутиленовой основе, такие как галоидированный изобутилен/п-метилстирольный сополимер, бутилкаучук и галоидированный звездообразный бутилкаучук (ЗОГБ), либо самостоятельно, либо в каком-нибудь сочетании друг с другом, причем в одном варианте полибутеновый
35 мягчитель содержится в количестве от 5 до 30 част./100.

В одном варианте смесь представляет собой галоидированный
изобутилен/п-метилстирольный сополимер в количестве от 60 до 100 част./100,
40 который может включать натуральный каучук в количестве от 3 до 40 част./100, полибутеновый мягчитель, содержащийся в количестве от 3 до 30 част./100, наполнитель, такой как углеродная сажа, в количестве от 20 до 100 част./100, и расслаивающуюся глину в количестве от 0,5 до 20 част./100 в одном варианте и от 2 до 15 част./100 в другом варианте. Вулканизирующие вещества, такие как фенольные смолы, сера, стеариновая кислота и оксид цинка, могут содержаться в количестве от
45 0,1 до 10 част./100.

В другом варианте смесь может представлять собой изобутилен/п-метилстирольный сополимер, содержащийся в количестве от 20 до 100 част./100 в одном варианте и от 60 до 98 част./100 в другом варианте, и полибутеновый мягчитель, содержащийся в
50 количестве от 3 до 30 част./100, наполнитель, такой как углеродная сажа, в количестве от 20 до 100 част./100 и расслаивающуюся глину в количестве от 0,5 до 20 част./100 в одном варианте и от 2 до 15 част./100 в другом варианте. Вулканизирующие вещества, такие как фенольные смолы, сера, стеариновая кислота и оксид цинка, могут

содержаться в количестве от 0,1 до 10 част./100.

Тем не менее в еще одном варианте смесь может представлять собой галоидированный изобутилен/п-метилстирольный сополимер, содержащийся в количестве от 70 до 97 част./100 в одном варианте и от 50 до 70 част./100 в другом варианте, и полибутеновый мягчитель, содержащийся в количестве от 3 до 30 част./100, наполнитель, такой как углеродная сажа, в количестве от 20 до 100 част./100 и расслаивающуюся глину в количестве от 0,5 до 20 част./100 в одном варианте и от 2 до 15 част./100 в другом варианте. Вулканизирующие вещества, такие как фенольные смолы, сера, стеариновая кислота и оксид цинка, могут содержаться в количестве от 0,1 до 10 част./100.

Эластомер на изобутиленовой основе, который может быть использован при выполнении изобретения, можно смешивать с различными другими каучуками или пластмассами, как это изложено в настоящем описании, в частности с термопластичными смолами, такими как нейлоны и полиолефины, такие как полипропилен и сополимеры пропилена. Эти смеси можно использовать в качестве пневматических диафрагм, таких как диафрагмы форматоров-вулканизаторов и внутренние оболочки, пневматические трубки (такие как пневматические амортизаторы), диафрагмы, а также для других целей, где требуется высокая способность удерживать воздух или кислород. В одном варианте проницаемость для воздуха (воздуха, кислорода или азота при 60°C) такой вулканизованной резиновой смеси составляет от $1,2 \times 10^{-8}$ до 4×10^{-8} $\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ат}$ и от $1,5 \times 10^{-8}$ до $3,5 \times 10^{-8}$ $\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{ат}$ в другом варианте.

В одном варианте пневматическая диафрагма может быть изготовлена по методу совмещения по меньшей мере одного статистического сополимера, включающего звено, дериватизированное из изомоноолефина с C_4 по C_7 , по меньшей мере одного наполнителя, полибутенового масла, обладающего среднечисленной молекулярной массой больше 400, и по меньшей мере одного вулканизирующего вещества и вулканизации этих совмещенных компонентов, как это представлено выше.

Возможность промышленного применения

Резиновые смеси по изобретению по изобретению можно экструдировать, подвергать прямому прессованию, выдувному формованию, литью под давлением и послойному формованию при изготовлении изделий различных конфигураций, включая волокна, пленки, слои, детали промышленного назначения, такие как автомобильные детали, корпуса электроприборов, потребительские изделия, упаковку и т.п.

Кроме того, эти резиновые смеси можно использовать в материалах таких изделий, как шины для грузовых автомобилей, шины для автобусов, шины для легковых автомобилей, шины для мотоциклов, шины высокой проходимости, шины для самолетов и т.п. Резиновые смеси могут служить в качестве либо материала, из которого изготавливают готовое изделие, либо компонента готового изделия. Изделие может быть выбрано из пневматических диафрагм, пневматических мембран, пленок, слоев (микрослоев и/или мультислоев), внутренних оболочек шин, камер, протекторов, диафрагм форматоров-вулканизаторов, боковин и т.п.

Все упомянутые в настоящем описании патенты и заявки на патенты, методы испытаний (такие как методы по стандартам ASTM) и другие документы включены в него в полном объеме в качестве ссылок в той степени, в которой их описание соответствует настоящему изобретению согласно всем юрисдикциям, которые такое включение допускают.

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

5 Хотя изобретение описано и проиллюстрировано со ссылкой на конкретные варианты его выполнения, для специалистов в данной области техники очевидны различные другие модификации, которые могут быть легко осуществлены, не выходя при этом из сущности и объема изобретения. Следовательно, какие-либо намерения ограничить объем прилагаемой формулы изобретения примерами и иллюстрациями, 10 приведенными в настоящем описании ранее, отсутствуют, поскольку формулу изобретения следует истолковывать как охватывающую все особенности заявленной новизны, которые свойственны настоящему изобретению, включая все отличительные особенности, которые специалистами в данной области техники, к которой относится изобретение, трактовались бы как их эквиваленты.

15 Методы испытаний

Вулканизационные свойства определяли с помощью прибора ODR 2000 и 3-градусной дуге или MDR 2000 и дуге 0,5°. Испытательные образцы вулканизовали при указанной температуре, как правило от 150 до 160°C, в течение времени, которое 20 соответствовало t_{90} + соответствующее время прогрева формы. Когда это было возможным, для определения физических свойств вулканизированной резиновой смеси проводили испытания по стандарту ASTM (см. таблицу 1). Характеристики напряжение/деформация (предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, значения модуля, энергия разрушения) определяли при комнатной 25 температуре с помощью разрывной машины Instron 4202. Твердость А по Шору определяли при комнатной температуре с помощью прибора Zwick Duromatic. Погрешность (2σ) при определении напряжения при удлинении на 100% составляла $\pm 0,11$ МПа; погрешность (2σ) при определении относительного удлинения составляла 30 $\pm 13\%$.

Используемые в данном случае и во всем настоящем описании величины "МН" и "МЛ" относятся соответственно к "максимальному вращающему моменту" и "минимальному вращающему моменту". Величина "ЧП" является числом 35 пластичности по Муни, величина "МЛ (1+4)" указывает значение вязкости по Муни. Погрешность (2σ) при этом последнем определении составляет $\pm 0,65$ ед. вязкости по Муни. Величина "t" указывает время вулканизации в минутах, а величина "ts" указывает время подвулканизации.

Разрывную прочность определяли при комнатной температуре с помощью 40 автоматизированной системы испытаний материалов Instron серии IX 6.03.08. Для этого использовали микрообразцы для испытания на растяжение в форме гантели шириной 0,25 дюйма (0,62 см) и длиной 1,0 дюйм (2,5 см) (между двумя расширенными концами). Толщину образцов варьировали и измеряли вручную с помощью цифрового измерительного прибора Mitutoyo, подключенного к системному компьютеру. 45 Образцы растягивали при скорости движения ползунка 20 дюймов/мин (51 см/мин) и фиксировали данные напряжения/деформации. Записывали средние значения напряжения/деформации у по меньшей мере трех образцов. Погрешность (2σ) при определении предела прочности при растяжении составляла $\pm 0,47$ МПа.

50 Проницаемость для кислорода определяли с применением прибора MOCON OxTran модели 2/61, работающего по принципу динамического определения пенетрации кислорода через тонкую пленку согласно публикации Pasternak и др. в 8 Journal of Polymer Science: часть А-2 с.467 (1970). Единицами измерения служат значения

куб.см•мил/м²•день•мм рт.ст. В общем этот метод состоит в следующем: плоскую пленку или образцы каучука зажимают в диффузионных ячейках, из которых продувкой с использованием не содержащего кислорода газообразного носителя удаляют остаточный кислород. Этот газообразный носитель направляют к датчику до тех пор, пока не устанавливается стабильное нулевое значение. Далее с наружной стороны камеры с диффузионными ячейками вводят чистый кислород или воздух. Кислород, диффундирующий через пленку внутрь камеры, направляют к датчику, который определяет скорость диффузии кислорода.

В одном из вариантов объектом изобретения является изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания изделию значения по прибору MOCON (как определено в настоящем описании) 37,5 куб.см•мил/м²•день•мм рт.ст. или ниже.

В одном из вариантов объектом изобретения является изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания изделию значения по прибору MOCON (как определено в настоящем описании) 35,0 куб.см•мил/м²•день•мм рт.ст. или ниже.

В одном из вариантов объектом изобретения является изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания изделию значения по прибору MOCON (как определено в настоящем описании) 32,5 куб.см•мил/м²•день•мм рт.ст. или ниже.

В одном из вариантов объектом изобретения является изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания изделию значения по прибору MOCON (как определено в настоящем описании) 30,0 куб.см•мил/м²•день•мм рт.ст. или ниже.

Испытания по определению проницаемости проводили по следующему методу. Тонкие вулканизированные испытательные образцы из образцов смесей закрепляли в диффузионных ячейках и кондиционировали на масляной бане при 65°C. Для определения проницаемости данного образца для воздуха отмечали время, которое требовалось для проникновения воздуха через него. Испытательные образцы представляли собой круглые пластинки диаметром 12,7 см и толщиной 0,38 мм.

Погрешность (2σ) при определении воздухопроницаемости составляла ±0,245 (×10⁻⁸) ед.

Испытание на удерживание давления воздуха в шине (УДВШ) проводили в соответствии с ASTM F-1112 согласно следующему методу: шины монтировали на стандартных ободах и надували до давления 240±3,5 кПа. С клапаном соединяли Т-образный адаптер, обеспечивающий возможность подключения калиброванного манометра к одной стороне и подачу воздуха с другой. Шины проверяли на утечки, кондиционировали в течение 48 ч при 21±3°C и вновь проверяли на утечки. Затем давление в шинах фиксировали в течение трехмесячного периода времени. Значения УДВШ приводили как падение давления воздуха в шинах за месяц.

В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине значения удерживания давления воздуха в шине (УДВШ) (как определено в настоящем описании) 2,0 или ниже.

В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине значения удерживания давления воздуха в шине (УДВШ) (как определено в настоящем описании) 1,8 или ниже.

В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине значения удерживания давления воздуха в шине (УДВШ) (как определено в настоящем описании) 1,6 или ниже.

5 Испытание на внутрикаркасное давление (ВКД) проводят следующим образом: шины монтируют на стандартных ободах и надувают до давления $240 \pm 3,5$ кПа. Для того чтобы сохранить давление воздуха на уровне $240 \pm 3,5$ кПа, эти шины подключают к системе постоянного внутреннего давления, в которой применяют калиброванный манометр. Эти шины проверяют на утечки, кондиционируют в течение 48 ч при $21 \pm 3^\circ\text{C}$ и вновь проверяют на утечки. Затем в шину как правило вставляют иглы для подкожных инъекций пяти калиброванных манометров с установкой наконечника иглы на каркасном корде. Показания снимают до тех пор, пока не уравнивается давление на поверхности корда (как правило 2 месяца).
10 ВКД регистрируют как среднее значение этих показаний.

В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикаркасного давления (ВКД) (как определено в настоящем описании) 80 или ниже.

В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикаркасного давления (ВКД) (как определено в настоящем описании) 75 или ниже.

25 В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикаркасного давления (ВКД) (как определено в настоящем описании) 70 или ниже.

30 В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикаркасного давления (ВКД) (как определено в настоящем описании) 65 или ниже.

35 В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикаркасного давления (ВКД) (как определено в настоящем описании) 60 или ниже.

40 В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикаркасного давления (ВКД) (как определено в настоящем описании) 55 или ниже.

Испытание шины на долговечность проводят монтированием шин на усиленных стальных ободах стандартного размера. С использованием смеси O_2/N_2 50/50 эти шины надувают до давления $240 \pm 3,5$ кПа и нагружают на испытательной машине. Шины приводят во вращение с помощью колеса диаметром 28,5 см, имитируя движение со скоростью 84,5 км/ч, в помещении с температурой $21 \pm 3^\circ\text{C}$. Нагрузку задают с использованием 100%-ной нагрузки для давления внутри шины 207 кПа, как
45 указано в справочнике The Tire Guide. Это как правило создает 30%-ный прогиб. Пробег шины по времени составляет 1 ч при 50%-ной нагрузке, а затем в течение 1 ч при 100%-ной нагрузке. Давление внутри шины в период испытания фиксируют и поддерживают давление на этом уровне ежедневно.
50

В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине долговечности (как определено в настоящем описании) 470 или выше.

5 В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине долговечности (как определено в настоящем описании) 500 или выше.

10 В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине долговечности (как определено в настоящем описании) 550 или выше.

15 В одном из вариантов шина может представлять собой изделие, включающее смесь, включающую эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине долговечности (как определено в настоящем описании) 600 или выше.

20 На фиг. 1, 2 и 3 показано, что шина, изготовленная с внутренней оболочкой, включающей смесь EXXPRO™/НК (80% EXXPRO™), обуславливает более совершенные эксплуатационные свойства, чем шина, изготовленная с внутренней оболочкой, включающей смесь бромированный бутилкаучук/НК с таким же соотношением (80% БИИК). Значения, получаемые для шины с внутренней оболочкой с EXXPRO™, приближаются к значениям, предсказанным для шины, обладающей 25 внутренней оболочкой, выполненной с использованием смеси бромбутил/НК 90/10. Смешение эластомера EXXPRO™ со вспомогательным каучуковым компонентом, т.е. натуральным каучуком, образует смесь с такими же технологическими свойствами, как у смеси внутренней оболочки шины из 100% бромбутилкаучука.

30 ТАБЛИЦА 1. Методы испытаний

Параметр	Единицы измерения	Испытание
Вязкость по Муни (полимер)	ML 1+8, 125°C, ед. измерения	ASTMD 1646
Вязкость по Муни (резиновая смесь)	ML 1+4, 100°C, ед. измерения	ASTMD 1646
МОСОН (при 60°C)	куб.см•мил/м ² •день•мм рт.ст.	См. текст
35 Воздухопроницаемость при 65°C	см ³ •см/см ² •с•ат	См. текст
Время подвулканизации по Муни	ts5, 125°C, мин	ASTMD 1646
Значение по осцилляционному дисковому пластометру (ОДП) при 160°C, дуга: ±3°		ASTM D2084
40 Пластометр с подвижной головкой (ППГ) при 160°C, дуга: ±0,5°		
ML	дН•м	
MH	дН•м	
ts2	мин	
t50	мин	
t90	мин	
45 Физические свойства вулканизованной в прессе смеси Тс 90+2 мин при 160°C Твердость	А по Шору	ASTM D2240 ASTMD 412, головка С
Напряжение 20, 100, 300%	МПа	
Предел прочности при растяжении	МПа	
Относительное удлинение при разрыве	%	
Энергия разрушения	Н/мм (Дж)	
50 После старения горячим воздухом, 72 ч при 125°C		ASTM D573
Твердость	А по Шору	
Напряжение 20, 100, 300%	МПа	

Предел прочности при растяжении	МПа	
Относительное удлинение при разрыве	%	
Энергия разрушения	Н/мм (Дж)	
Изгиб по DeMattia	мм в килоциклах	ASTM D573 (модифицированный метод)

5

Смеси с 1 по 11 готовили в лабораторном смесителе в две стадии с применением закрытого резиносмесителя Krupp GK на 1,6 л с совмещающими блоки роторами. Смеси с 1 по 11 вулканизовали в прессе.

10

Смеси с 1 по 4 (таблица 3) являются сравнительными, контрольными. Смеси с 5 по 11 (таблица 3) иллюстрируют преимущества введения смесей изобутиленовых сополимеров, включающих галометилстирольный остаток. Смеси с 5 по 11 являются галоидированными изобутилен/п-метилстирольными сополимерами, включающими различные количества атома галогена и количества п-метилстирола (п-МС) (см. таблицу 2).

15

Смеси 5 и 6 иллюстрируют применение эластомеров Ehxpro™, обладающих содержанием п-МС 5 мас.% в пересчете на сополимер в целом. Эти данные показывают, что добавление звеньев п-МС улучшает свойства пневматических диафрагм, если сравнивать с использованием только одного сополимера (смеси с 1 по 4). Смеси с 7 по 9 иллюстрируют применение эластомеров Ehxpro™, обладающих содержанием п-МС выше 5 мас.% в пересчете на сополимер. Эти данные показывают, что добавление более значительных количеств звеньев п-МС еще больше улучшает свойства пневматических диафрагм, если сравнивать с использованием только одного сополимера (смеси с 1 по 4) или эластомеров Ehxpro™, обладающих содержанием п-МС 5 мас.% (смеси 5 и 6). Смеси 10 и 11 иллюстрируют применение эластомеров Ehxpro™, обладающих содержанием Br-п-МС выше 0,85 мольных % (см. таблицу 2). Эти данные показывают, что добавление более значительных количеств звеньев Br-п-МС еще больше улучшает свойства пневматических диафрагм, если сравнивать с использованием только одного сополимера (смеси с 1 по 4) или эластомеров Ehxpro™, обладающих таким же содержанием п-МС и 0,85 мольных % Br-п-МС (смесь 7).

20

25

Смеси с 12 по 19 готовили в лаборатории в две стадии с применением закрытого резиносмесителя Krupp GK на 1,6 л с совмещающими блоки роторами. Смеси с 12 по 19 вулканизовали в прессе.

35

Смесь 12 (таблица 5) является сравнительной, контрольной. Смеси с 13 по 19 (таблица 5) иллюстрируют применение эластомеров Ehxpro™, обладающих разным содержанием звеньев п-МС в пересчете на сополимер в целом и наполнительной системой, включающей углеродную сажу и глину. В общем при добавлении расслаивающейся глины воздухопроницаемость улучшается (таблица 6).

40

ТАБЛИЦА 2. Компоненты и промышленные источники

Компонент	Краткое описание	Промышленный источник
Bromobutyl 2222	бромированный изобутиленизопреновый сополимер; вязкость по Муни (1+8, 125°C): 27-37 ед. измерения	фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
Bromobutyl 2255	бромированный изобутилен-изопреновый сополимер; вязкость по Муни (1+8, 125°C): 41-51 ед. измерения	Фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
ЗОГБ	бромированный звездообразный бромбутильный каучук 6222	фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
Chlorobutyl 1066	хлорированный изобутиленизопреновый сополимер; вязкость по Муни (1+8, 125°C): 41-51 ед. измерения	Фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
EHXPRO™ 89-1	5 мас.% звеньев п-МС, 0,75 мольных % звеньев Br-п-МС, вязкость по Муни (1+8, 125°C): 34±5 ед. измерения	фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)

45

50

5	EXXPRO™ 89-4	5 мас.% звеньев п-МС, 0,85 мольных % звеньев Вг-п-МС, вязкость по Муни (1+8, 125°C): 45±5 ед. измерения	фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
	EXXPRO™ 01-4	7,5 мас.% звеньев п-МС, 0,85 мольных % звеньев Вг-п-МС, вязкость по Муни (1+8, 125°C): 45±5 ед. измерения	Фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
	EXXPRO™ 01-5	10 мас.% звеньев п-МС, 0,85 мольных % звеньев Вг-п-МС, вязкость по Муни (1+8, 125°C):±45±5 ед. измерения	фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
	EXXPRO™ 96-4	12 мас.% звеньев п-МС, 0,85 мольных % звеньев Вг-п-МС, вязкость по Муни (1+8, 125°C):45±5 ед. измерения	фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
	EXXPRO™ 02-2	7,5 мас.% звеньев п-МС, 1,75 мольных % звеньев Вг-п-МС, вязкость по Муни (1+8, 125°C):45±5 ед. измерения	фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
10	EXXPRO™ 90-10	7,5 мас.% звеньев п-МС, 1,2 мольных % звеньев Вг-п-МС, вязкость по Муни (1+8, 125°C):45±5 ед. измерения	Фирма ExxonMobil Chemical Company (Хьюстон, шт.Техас)
	N660	углеродная сажа	Фирма Sid Richardson Carbon Company (Форт Уорт, шт.Техас)
	CALSOL™ 810	нафтенное масло ASTM ASTM типа 103	фирма R.E.Carroll, Inc (Трентон, шт.Нью-Джерси)
15	Cloisite™ 20A	модифицированная диметилдиаммонийдихлоридом таллового масла монтмориллонитная глина	фирма Southern Clay products (Гонсалес, шт.Техас)
	Structol 40MS	смесь алифатическоароматическонафтяных смол	Фирма Structol Co. of America (Стой, шт.Огайо)
	SP-1068	бромированная фенолоформальдегидная смола	фирма Schenectady International (Шенектеди, шт.Нью-Йорк)
20	Стеариновая кислота	вулканизирующее вещество	например, фирма C.K. Witco Corp.(Тафт, шт.Луизиана)
	Сера	вулканизирующее вещество	например, фирма R.E. Carroll (Трентон, шт.Нью-Джерси)
	МБТС	ускоритель вулканизации	например, фирма Vanderbilt (Норуолк, шт.Коннектикут)
25	оксид цинка KADOX™ 911	вулканизирующее вещество, оксид цинка	фирма C.P.Hall (Чикаго, шт.Иллинойс)

ТАБЛИЦА 3. Компоненты сравнительных и примерных смесей с 1 по 11

Смесь:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
30	ВИР 2222	100									
	ВИР 2255		100								
	СВВ 6222			100							
	СПР 1066				100						
	Еххрго MDX 89-1					100					
	Еххрго MDX 89-4						100				
	Еххрго MDX 01-4							100			
35	Еххрго MDX 01-5								100		
	Еххрго MDX 96-4									100	
	Еххрго MDX 90-10										100
	Еххрго MDX 02-2										100

Смесь:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
40	Углеродная сажа N660	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	SP-1068	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Structol 40MS	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	Мягчитель Calsol 810	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
45	Стеариновая кислота	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Оксид цинка Kadox 911	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Сера	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	МБТС	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25

ТАБЛИЦА 4. Свойства сравнительных и примерных смесей с 1 по 11											
Смесь:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
50	ODR 2000 при 160°C										
	ML, дН•м	7,9	11,4	7,1	9,9	8,5	10,3	11,1	10,8	9,8	11,9

	МН, дН•м	26,8	32,5	22,5	21,0	26,7	35,0	37,4	37,1	26,2	57,8	99,4
	ts2, мин	3,1	2,5	3,6	1,6	4,7	4,1	3,9	4,1	4,2	3,4	2,6
	t50, мин	5,6	4,8	5,9	2,4	8,0	7,4	7,4	7,5	7,0	6,5	4,8
	t90, мин	13,5	14,5	10,8	3,5	12,0	10,8	11,1	11,1	11,4	9,3	15,8
5	Вязкость ML(1+4) при 100°C	49,6	61,0	49,1	51,4	54,9	58,2	60,0	59,6	55,9	61,2	60,2
	Подвулканизация при 135°C, t5	14,7	11,4	15,0	10,4	19,6	16,5	14,2	18,9	18,6	14,1	8,7
	МОСОН	29,4	29,0	29,8	26,7	25,4	25,5	23,8	22,9	22,7	21,7	21,6
	относительно смеси 1	1,00	0,99	1,02	0,91	0,86	0,87	0,81	0,78	0,77	0,74	0,74
	Твердость А по Шору	41,5	41,9	42,5	36,5	47,3	49,7	50,5	50,5	50,5	57,1	70,3
10	Напряжение/деформация											
	Напряжение при 20%, МПа	0,47	0,53	0,53	0,46	0,58	0,65	0,63	0,62	0,65	0,83	1,21
	Напряжение при 100%, МПа	0,91	1,08	0,97	0,79	1,3	1,58	1,62	1,66	1,73	2,82	8,03
	Напряжение при 300%, МПа	2,87	3,68	3,01	2,44	3,81	4,92	5,21	5,28	4,45	8,35	0
	Прочность на разрыв, МПа	9,4	10,9	8,8	7,7	9,3	10,1	10,3	10,2	9,2	11,0	12,7
	Удлинение, %	829	793	817	810	885	793	763	760	839	491	180
15	Энергия разрушения, Н/мм	10,5	13,2	10,2	9,2	14,5	15,4	15,9	15,7	13,9	9,3	4,4

	Смесь:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Разнашивание при изгибе DeMattia											
20	Килоциклов	1724	1724	1724	1724	1724	1724	1760	1760	1760	451	51
	Длина трещины, мм	10,2	12,7	7,9	4,3	7,6	18,4	23,6	20,9	8,5	25	25
	Сопrotивление расслаиванию											
	Сопrotивление разрыву, Н/мм	14,4	16,7	6,3	7,1	0,9	0,8	0,9	0,6	0,7	9,7	1,7

ТАБЛИЦА 5. Компоненты сравнительных и примерных смесей с 12 по 19

	Смесь:	12	13	14	15	16	17	18	19
	ВПК 2222	100							
	Еххрго MDX 89-1		100						
	Еххрго MDX 89-4			100					
30	Еххрго MDX 01-4				100				
	Еххрго MDX 01-5					100			
	Еххрго MDX 96-4						100		
	Еххрго MDX 90-10							100	
	Еххрго MDX 02-2								100
35	Углеродная сажа N660	55	55	55	55	55	55	55	55
	Closite 20A	5	5	5	5	5	5	5	5
	SP-1068	4	4	4	4	4	4	4	4
	Structol 40MS	7	7	7	7	7	7	7	7
	Мягчитель Calsol 810	8	8	8	8	8	8	8	8
	Стеариновая кислота	1	1	1	1	1	1	1	1
40	Оксид цинка Кадох 911	1	1	1	1	1	1	1	1
	Сера	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	МБТС	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25

ТАБЛИЦА 6. Свойства сравнительных и примерных смесей с 12 по 19

	Смесь:	12	13	14	15	16	17	18	19
	ODR при 160°C								
	ML, дН•м	7,6	9,6	11,0	11,8	11,6	9,9	13,2	12,7
	МН, дН•м	31,0	27,5	36,1	37,4	37,3	25,7	56,9	89,8

	Смесь:	12	13	14	15	16	17	18	19
	ts2, мин	4,1	4,4	4,6	3,8	4,3	4,8	3,3	2,8
	t50, мин	9,4	11,1	11,6	10,7	11,3	10,2	9,7	7,3
	t90, мин	16,9	19,3	19,3	18,8	19,5	18,3	15,2	15,9

	Вязкость ML(1+4) при 100°C	45,4	51,2	54,9	56,3	56,6	51,9	59,7	56,6
	Подвулканизация при 135°C, t5, мин	16,0	5,8	6,6	5,5	5,4	6,1	4,4	4,6
	MOCON	29,0	29,4	23,4	22,9	22,2	21,4	20,6	20,7
	относительно смеси 1	0,99	0,97	0,80	0,78	0,75	0,73	0,70	0,70
5	Твердость А по Шору	45,9	47,7	50,3	51,1	49,9	50,9	57,9	68,7
	Напряжение/деформация								
	Напряжение при 20%, МПа	0,56	0,64	0,71	0,68	0,7	0,72	0,69	1,17
	Напряжение при 100%, МПа	1,14	1,48	1,76	1,73	1,78	1,67	2,91	6,95
	Напряжение при 300%, МПа	3,4	4,12	5,1	5,31	5,49	4,27	8,71	0
10	Прочность на разрыв, МПа	10,4	9,9	11,1	11,4	11,2	10,1	11,9	12,7
	Удлинение, %	775	778	739	701	693	861	476	221
	Энергия разрушения, Н/мм	11,5	12,7	12,8	13,3	13,4	14,4	9,8	5,7
	Разнашивание при изгибе DeMattia								
	Килоциклов	899	1724	1724	1760	1343	1760	51	51
	Длина трещины, мм	25	11,4	25	22,1	25	9,5	25	25
15	Сопrotивление расслаиванию								
	Сопrotивление разрыву, Н/мм	4,9	4,5	4,6	6,0	7,2	3,1	8,2	1,3

Смеси с 20 по 24 готовили на шинном заводе с применением обычной двухстадийной последовательности смешения в закрытых резиносмесителях, оборудованных тангенциальными роторами. Перемешивание маточной смеси завершали с помощью смесителя GK400 с последующим листованием на экструдере с валиковой головкой. Финализацию завершали в смесителе GK160 и смеси листовали на вальцах. Для профилирования каждой смеси для внутренней оболочки шины применяли штифтовый экструдер с подачей холодного сырья. Смеси с 20 по 23 (таблица 7) являются сравнительными, контрольными. Смесь 24 (таблица 7) иллюстрирует преимущества введения смесей изобутиленовых сополимеров, включающих галометилстирольный остаток. Смесь 24 иллюстрирует применение эластомеров Exxpro™, обладающих содержанием п-МС 10 мас.% в пересчете на сополимер в целом. Эти данные показывают, что добавление звеньев п-МС улучшает свойства пневматических диафрагм из полимерных смесей, если сравнивать с использованием только одного сополимера, т.е. сравнивать со смесями 21 и 23.

Более того, данные физических свойств (твердость, напряжение, предел прочности при разрыве, относительное удлинение, энергия разрушения) показывают, что добавление звеньев п-МС улучшает соответствующие свойства при старении, поскольку изменение в процентах относительно исходных свойств (приняты за 100%) у этих сополимерных смесей являются минимальными, если сравнивать смесь 24 со смесями 21 и 23.

В качестве внутренних оболочек в шину вводили смеси с 20 по 24. Все другие компоненты шин представляли собой материалы заводского производства. С применением машин для автоматической сборки шин собирали и вулканизовали в прессе для вулканизации шины для легковых автомобилей P205/60 SR15. Эти шины испытывали на удерживание давления воздуха в шине (УДВШ), внутрикавказное давление (ВКД) и долговечность (таблица 9). Способы и оборудование, применяемые для изготовления внутренних оболочек шин и самих шин, в данной области техники известны хорошо (см., например, US №№6834695, 6832637, 6830722, 6822027, 6814116, 6805176, 6802922, 6802351, 6799618, 6796348, 6796347, 6617383, 6564625 и 6538066). Каким-либо конкретным способом изготовления изделий, таких как внутренние оболочки шин и сами шины, объем изобретения не ограничен. Эти данные показывают, что добавление звеньев п-МС (смесь 24) улучшает свойства пневматических диафрагм (УДВШ и ВКД) и долговечность, если сравнивать с

индивидуальными сополимерными смесями, смесями 21 и 23.

ТАБЛИЦА 7. Компоненты сравнительных и примерных смесей с 20 по 24

Смесь:	20	21	22	23	24
ВНР 2222	100	80	60		
СПР 1068				80	
Еххро MDX 01-5					80
НК SMR20		20	40	20	20
Углеродная сажа N660	60	60	60	60	60
Смола SP-1068	4	4	4	4	4
Смола Structol 40MS	7	7	7	7	7

Смесь:	20	21	22	23	24
Мягчитель Calsol 810	8	8	8	8	8
Стеариновая кислота	1	1	1	1	1
Оксид цинка Кадох 911	1	1	1	1	1
Сера	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
МБТС	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25

ТАБЛИЦА 8. Свойства сравнительных и примерных смесей с 20 по 24

Смесь:	20	21	22	23	24
ППГ при 160°C, дуга: 0,5°					
ML, дН•м	1,64	1,56	1,49	1,53	2,12
MH, дН•м	4,75	4,9	5,91	5,08	6,84
t ₂ , мин	5,23	5,25	5,18	3,95	5,67
t ₅₀ , мин	3,95	4,67	5,46	3,68	6,02
t ₉₀ , мин	18,97	9,34	11,31	7,64	9,86
Вязкость по Муни, ML(1+4) при 100°C	62,7	57,5	54,4	56,8	75,8
Подвулканизация по Муни при 135°C, t ₅ , мин	9,48	9,45	7,05	11,08	9,83
МОСОН	24,7	39,3	59,8	41,8	34,7
относительно смеси 20	0,10	0,16	0,24	0,17	0,14
Твердость А по Шору	44	44	45	42	49
Напряжение/деформация					
Напряжение при 100%, МПа	1,1	1,0	1,1	0,9	1,6
Напряжение при 300%, МПа	3,9	3,5	3,9	3,2	5,5
Прочность на разрыв, МПа	10,1	9,5	11,7	10,5	12,3
Удлинение, %	771	747	692	800	683
Энергия разрушения, Н/мм	11,8	9,2	10,3	10,2	14,1
Сопrotивление расслаиванию при 100°C					
Сопrotивление разрыву, Н/мм	24,3	26,9	26,9	22,3	28,7
После старения в течение 72 ч при 125°C					

Смесь:	20	21	22	23	24
Твердость А по Шору после старения	52	56	53	59	53
Изменение, %	16	21	15	29	7
Напряжение/деформация после старения					
Напряжение при 100%, МПа	2,0	2,1	1,9	2,2	2,6
Изменение, %	43	50	41	57	38
Напряжение при 300%, МПа	5,9	5,5	4,9	5,4	7,5
Изменение, %	33	37	21	41	27
Прочность на разрыв, МПа	7,7	7,2	5,6	6,1	10,2
Изменение, %	-31	-32	-111	-72	-21
Удлинение, %	524	466	372	376	461

Изменение, %	-47	-60	-86	-113	-48
Энергия разрушения, Н/мм	6,7	5,8	3,1	4,0	8,9
Изменение, %	-77	-58	-235	-156	-59

5 Шина для легкового автомобиля P205/60 SRI 5, изготовленная с внутренней оболочкой, выполненной из смеси EXXPRO™ /НК (80% EXXPRO™), проявляет более совершенные эксплуатационные свойства, чем шина, изготовленная с внутренней оболочкой, включающей смесь бромированный бутилкаучук/НК с таким же соотношением (80% БИИК). Значения, получаемые для шины с внутренней оболочкой с EXXPRO™, приближаются к значениям, предсказанным для шины, обладающей внутренней оболочкой, выполненной с использованием смеси БИИК/НК 90/10. Смешение эластомера EXXPRO™ со вспомогательным каучуковым компонентом, т.е. натуральным каучуком, образует смесь с такими же технологическими свойствами, как у смеси внутренней оболочки шины из 100% бромбутилкаучука.

ТАБЛИЦА 9. Данные УДВШ, ВКД и долговечности шины

Смесь	УДВШ	ВКД	Долговечность
20	1,45	52,3	708,2
21	2,00	73,7	469,5
22	2,65	118,7	336,1
23	2,35	81,6	340
24	1,80	63	511,6

Смеси с 25 по 30 готовили на шинном заводе с применением обычной двухстадийной последовательности смешения в закрытых резиносмесителях, оборудованных тангенциальными роторами. Первую стадию перемешивания маточной смеси завершали с помощью смесителя GK400 с последующим листованием на экструдере с валиковой головкой. Финализацию на второй стадии завершали в смесителе GK160, и смеси листовали на вальцах. Для профилирования каждой смеси внутренней оболочки шины применяли штифтовый экструдер с подачей холодного сырья. Смеси с 25 по 27 (таблица 10) являются сравнительными, контрольными. Смеси с 28 по 30 (таблица 10) иллюстрируют преимущества введения смесей изобутиленовых сополимеров, включающих галометилстирольный остаток. Смеси с 28 по 30 иллюстрируют применение эластомеров Exxpro™, обладающих содержанием п-МС 10 мас.% в пересчете на сополимер в целом. Смеси 25 и 28 вспомогательного эластомера не содержат. Смеси 26 и 29 в качестве вспомогательного эластомера содержат 20 част./100 натурального каучука. Смеси 27 и 30 в качестве вспомогательного эластомера содержат 40 част./100 натурального каучука.

40 Данные (таблица 11) показывают, что добавление звеньев п-МС в общем улучшает свойства пневматических диафрагм полимерных смесей, если сравнивать с использованием только одного сополимера, т.е. сравнивать соответствующие смеси 25 и 28, 26 и 29 и 27 и 30.

45 Данные физических свойств показывают, что добавление звеньев п-МС улучшает технологические свойства полимерных смесей, если сравнивать с только одним полимером. Значения подвулканизации по Муни демонстрируют большее повышение в процентах, чем вулканизационные свойства t50 и t90 по ППГ, если сравнить соответствующие смеси 25 и 28, 26 и 29 и 27 и 30.

50 Более того данные физических свойств показывают, что добавление звеньев п-МС совместно с использованием вспомогательного эластомера улучшает технологические свойства полимерных смесей, если сравнивать с использованием только одного

полимера. Значения подвулканизации по Муни демонстрируют большее повышение в процентах, чем демонстрируют подвулканизация ts2 по ППГ и вулканизационные свойства t50 и t90 по ППГ (ср. соответствующие смеси 25 и 28, 26 и 29, и 27 и 30). Значения вязкости смесей EHXPRO™/НК по Муни являются более низкими, чем для внутренней оболочки шины из 100% бромбутилкаучука (ср. смеси 29 и 30 со смесью 25).

5

10

15

20

Смесь:	25	26	27	28	29	30
ВВР 2222	100	80	60			
НК SMR20		20	40		20	40
Еххпро MDX 01-5				100	80	80
SP-1068	4	4	4	4	4	4
Углеродная сажа N660	60	60	60	60	60	60
Structol 40MS	7	7	7	7	7	7
Мягчитель TDAE	8	8	8	8	8	8
Стеариновая кислота	1	1	1	1	1	1
Оксид цинка	1	1	1	1	1	1
Сера	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
МБТС	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25

25

30

35

40

45

50

	100 ВВР	80 ВВР	60 ВВР	100 Еххпро	80 Еххпро	60 Еххпро
	25	26	27	28	29	30
ППГ при 160°C, дуга: 0,5°						
ML, дН•м	1,71	1,47	1,49	1,57	1,76	1,72
MH, дН•м	4,87	5,15	6,02	6,77	6,27	6,61
ts2, мин	4,38	5,13	5,04	4,53	5,6	5,55
t50, мин	3,51	4,87	5,4	5,04	5,92	6,27
t90, мин	8,08	9,4	11,03	8,39	10,46	14,39
Вязкость по Муни, ML(1+4) при 100°C	78,2	58,5	54,2	70,1	70,2	63,6
Подвулканизация по Муни при 135°C, t5, мин	7,78	6,52	6,33	13,4	11,63	13,95
МОСОН	24,4	37,5	55,8	20,5	32,5	54,3
Воздухопроницаемость	2,78	3,05	5,00	2,46	2,87	3,77
Твердость А по Шору	48	47	47	54	48	51
Напряжение/деформация						
Напряжение при 100%, МПа	1,39	1,16	1,17	1,93	1,57	1,47
Напряжение при 300%, МПа	4,69	3,90	4,16	5,87	5,57	5,22
Прочность на разрыв, МПа	10,54	10,68	12,37	11,21	11,83	13,01
Удлинение, %	746,9	777,6	721,3	780,7	715,5	715,8
Энергия разрушения, Н/мм	15,95	13,39	12,47	18,17	16,06	15,09
Сопротивление расслаиванию при 100°C, сопротивление разрыву, Н/мм	13,10	9,68	10,59	4,42	4,49	6,19
Соответствующие изменения, %				-66,3	-53,6	-42,4
Усталостное разрушение, циклов	610442	324694	127864	357860	231268	87099
Соответствующие изменения, %				-41,4	-28,8	-31,9
После старения в течение 72 ч при 125°C						
Твердость А по Шору после старения	50	51	47	58	53	48
Напряжение/деформация после старения						
Напряжение при 100%, МПа	1,96	1,86	1,69	2,96	2,74	1,95
Изменение, %	41	60	44	53	74	33
Напряжение при 300%, МПа	6,39	5,53	5,11	8,49	8,09	6,34
Изменение, %	36	42	23	45	45	12

Прочность на разрыв, МПа	9,24	8,13	7,12	11,66	10,86	8,98
Изменение, %	-12	-24	-42	4	-8	-31
Удлинение, %	593,8	564,2	463,1	534,2	514,4	480,0
Изменение, %	-21	-17	-36	-31	-28	-33
Энергия разрушения, Н/мм	12,11	8,63	5,50	13,17	11,14	7,81
Изменение, %	-8	-35	-56	-28	-30	-48

Смеси с 25 по 30 внедряли в шину в качестве внутренних оболочек шин с применением машин для автоматической сборки шин. Все другие компоненты шин являлись материалами обычного производства. Эти шины вулканизовали в прессе для вулканизации. Смеси с 25 по 30 внедряли в шину для легкового автомобиля P205/60 SR15. Такие шины испытывали на удерживание давления воздуха в шине (УДВШ) и внутрикаркасное давление (ВКД) (таблица 12). Эти данные показывают, что добавление звеньев п-МС (смеси с 28 по 30) улучшает соответствующие свойства пневматических диафрагм (УДВШ), если сравнивать с только одними сополимерными смесями (см. смеси с 20 по 22 (таблица 9) и смеси с 25 по 27 (таблица 12)).

ТАБЛИЦА 12. Данные УДВШ и ВКД

Смесь	УДВШ	ВКД
25	1,45	57,8
26	2,00	76,5
27	2,65	108,8
28	1,32	55,8
29	1,66	78,2
30	2,56	117,4

Шины, изготовленные с внутренней оболочкой, включающей применение эластомеров Ecxpro™, обладающих содержанием п-МС 10 мас.% в пересчете на сополимер в целом, проявляют более совершенные эксплуатационные свойства, чем у шин, изготовленных с внутренней оболочкой, выполненной с использованием бромбутилкаучука, проявляющих самые низкие полученные значения УДВШ и ВКД.

Шины, изготовленные с внутренней оболочкой, включающей применение эластомеров Ecxpro™, обладающих содержанием п-МС 10 мас.% в пересчете на сополимер в целом, и вспомогательного эластомера, проявляют более лучшие эксплуатационные свойства, чем шины, изготовленные с внутренней оболочкой, выполненной из смеси бромбутилкаучук/вспомогательный эластомер с таким же соотношением. Значения УДВШ, получаемые для шины с внутренней оболочкой из EXXPRO™/НК 80/20 (смесь 29), эквивалентны значению для шины, обладающей внутренней оболочкой, выполненной из 100% БИИК (смесь 25).

Смешение эластомера EXXPRO™ со вспомогательным каучуковым компонентом, т.е. с натуральным каучуком, образует смесь с более лучшими технологическими свойствами, чем смесь внутренней оболочки шины из 100% бромбутилкаучука, если сравнить значения вязкости по Муни и подвулканизации по Муни у смесей 25, 29 и 30 (таблица 11).

Формула изобретения

1. Смесь, включающая по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер изобутилена и метилстирола, где по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер включает по меньшей мере 9,0 мас.% параметилстирола в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера, и по меньшей мере один каучук общего назначения; которая включает

от 70 до 97 ч./100 по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера и от 30 до 3 ч./100 по меньшей мере одного каучука общего назначения.

2. Смесь по п.1, в которой по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер включает по меньшей мере 9,5 мас.% параметилстирола в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера.

3. Смесь по п.1, в которой по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер галоидируют хлором или бромом.

4. Смесь по п.3, в которой по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер включает от 0,1 до 5 мас.% атома галогена в пересчете на общую массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера.

5. Смесь по п.1, в которой по меньшей мере один каучук общего назначения включает натуральные каучуки (НК), полиизопреновый каучук (ИК), поли(бутадиен-стирольный) каучук (БСК), полибутадиеновый каучук (БК), поли(изопрен-бутадиеновый) каучук (ИБК), стирол-изопрен-бутадиеновый каучук (СИБК), этилен-пропиленовый каучук (ЭПК), этилен-пропилен-диеновый каучук (тЭПД) или их смеси.

6. Смесь по п.1, которая включает по меньшей мере одну термопластичную смолу или композицию, включающую по меньшей мере одну термопластичную смолу.

7. Смесь по п.1, которая включает:

а) по меньшей мере один наполнитель, выбранный из карбоната кальция, глины, слюды, диоксида кремния, силикатов, талька, диоксида титана, крахмала, древесной муки, углеродной сажи или их смесей;

б) по меньшей мере одну глину, выбранную из монтмориллонита, нонтронита, бейделита, волконскоита, лапонита, гекторита, сапонита, соконита, магадита, кениянита, стевенсита, вермикулита, галлуазита, алюминатоксидов, гидроталькита или их смесей;

в) по меньшей мере один мягчитель, выбранный из ароматического нефтяного масла, нафтенного масла, парафинового масла или их смесей;

г) по меньшей мере одно полибутеновое вещество для улучшения технологических свойств;

д) по меньшей мере одно вулканизирующее средство или которую подвергают по меньшей мере одной обработке для получения вулканизованной смеси; или

е) любое сочетание компонентов от а) до д).

8. Смесь по п.7, в которой по меньшей мере одну глину обрабатывают модифицирующим агентом.

9. Способ приготовления смеси по одному из предыдущих пунктов.

10. Изделие, включающее смесь по одному из пп.1-8.

11. Изделие по п.10, в котором смесь включает эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания изделию значения по прибору MOCON $37,5 \text{ см}^3 \cdot \text{мил}/\text{м}^2 \cdot \text{день} \cdot \text{мм}$ рт.ст. или ниже.

12. Изделие по п.11, которое выбирают из группы, включающей внутренние оболочки шин, диафрагмы форматоров-вулканизаторов, пневматические мембраны, камеры, пневматические диафрагмы, пленки, слои (микрослой и/или мультислой), протекторы и боковины.

13. Шина, включающая изделие по п.11 или 12.

14. Шина по п.13, в которой смесь включает эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине удерживания давления воздуха в шине (УДВШ) 2,0 или ниже.

15. Шина по п.13, в которой смесь включает эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикарасного давления (ВКД) 80 или ниже.

5 16. Шина по п.13, в которой смесь включает эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине долговечности 470 или выше.

10 17. Применение изделия, изготовленного из смеси, включающей по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер изобутилена и метилстирола, где по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер включает по меньшей мере 9,0 мас.% параметилстирола в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера, и по меньшей мере один каучук общего назначения, где смесь включает от 70 до 97 ч./100 по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера и от 30 до 3 ч./100 по меньшей мере одного каучука общего назначения в шине, включающей по меньшей мере один из следующих компонентов: (а) эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине удерживания давления в шине (УДВШ) 2,0 или ниже;

15 (б) эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикарасного давления (ВКД) 80 или ниже и (в) эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине долговечности 470 или выше.

20 18. Применение по п.17, в котором смесь включает эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине удерживания давления воздуха в шине (УДВШ) 1,8 или ниже.

25 19. Применение по п.17, в котором смесь включает эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине внутрикарасного давления (ВКД) 75 или ниже.

30 20. Применение по п.17, в котором смесь включает эффективное количество по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера для придания шине долговечности 500 или выше.

35 21. Применение по п.17, в котором смесь включает от 75 до 97 ч./100 по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера и от 25 до 3 ч./100 по меньшей мере одного каучука общего назначения.

40 22. Применение по п.17, в котором по меньшей мере один галоидированный статистический сополимер включает по меньшей мере 9,5 мас.% параметилстирола в пересчете на массу по меньшей мере одного галоидированного статистического сополимера.

23. Применение по п.17, в котором смесь включает:

45 а) по меньшей мере один наполнитель, выбранный из карбоната кальция, глины, слюды, диоксида кремния, силикатов, талька, диоксида титана, крахмала, древесной муки, углеродной сажи или их смесей;

50 б) по меньшей мере одну глину, выбранную из монтмориллонита, нонтронита, бейделита, волконскоита, лапонита, гекторита, сапонита, соконита, магадита, кениянита, стевенсита, вермикулита, галлуазита, алюминатоксидов, гидроталькита или их смесей;

в) по меньшей мере один мягчитель, выбранный из ароматического нефтяного масла, нафтенowego масла, парафинового масла или их смесей;

г) по меньшей мере одно полибутеновое вещество для улучшения технологических

свойств;

д) по меньшей мере одно вулканизирующее средство или в котором смесь подвергают по меньшей мере одной обработке для получения вулканизированной смеси; или
е) любое сочетание компонентов от а) до д).

5 24. Применение по п.23, в котором по меньшей мере одну глину обрабатывают модифицирующим агентом.

25. Применение по п.23 или п.24, в котором шина обладает по меньшей мере двумя компонентами из (а), (б) и (в).

10 26. Применение по п.25, в котором шина обладает компонентами (а), (б) и (в).

15

20

25

30

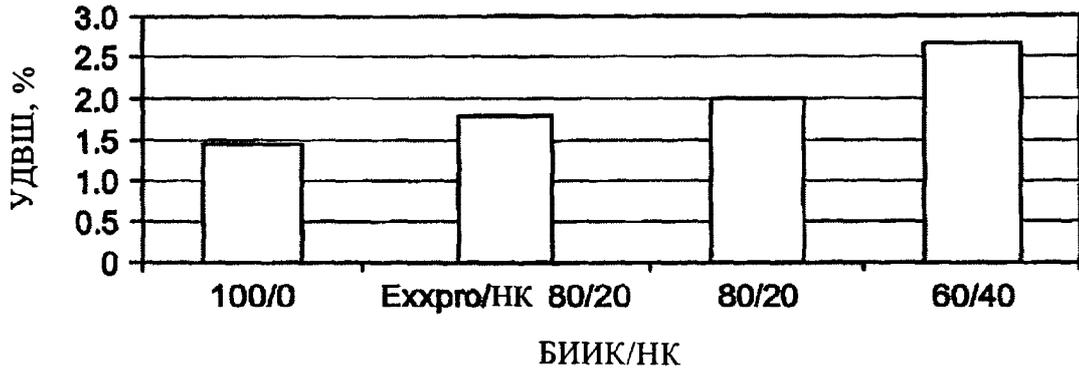
35

40

45

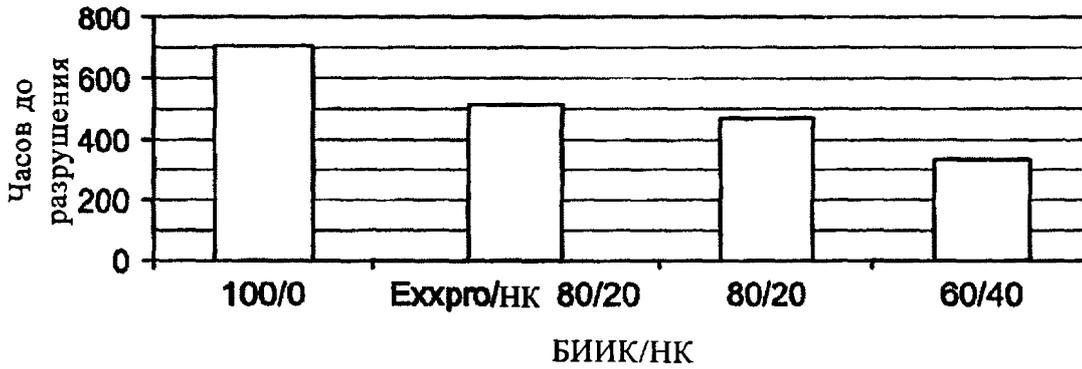
50

Удерживание давления воздуха в шине



ФИГ. 1

Долговечность



ФИГ. 2

Внутрикарасное давление



ФИГ. 3