



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 13 812 T2** 2007.02.01

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 401 933 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 13 812.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/16797**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 739 472.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/100936**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.05.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.12.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 3/00** (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

297915 P **13.06.2001** **US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**DIAS, J., Anthony, Houston, TX 77062, US; TSOU,
H., Andy, Houston, TX 77059, US; CHUNG, Y.,
David, Bellaire, TX 77401, US; WENG, Weiqing,
Houston, TX 77059, US**

(54) Bezeichnung: **NANOVERBUNDWERKSTOFFE MIT GERINGER PERMEABILITÄT**

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

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung liefert einen Nanoverbundwerkstoff (Nanokomposit) mit niedriger Durchlässigkeit, der für Luftsperranwendungen brauchbar ist und ein Gemisch aus vulkanisiertem oder unvulkanisiertem Elastomer, Nanofüllstoff wie einem Ton und einem Abblätterungsadditiv einschließlich langkettiger tertiärer Amine ist.

Hintergrund

[0002] Nanoverbundwerkstoffe sind Polymersysteme, die anorganische Teilchen mit mindestens einer Dimension im Nanometerbereich enthalten. Einige Beispiele hierfür sind in den US-A-6 060 549, US-A-6 103 817, US-A-6 034 164, US-A-5 973 053, US-A-5 936 023, US-A-5 883 173, US-A-5 807 629, US-A-5 665 183, US-A-5 576 373 und US-A-5 576 372 offenbart. Ein verbreiteter Typ von anorganischen Teilchen, der in Nanoverbundwerkstoffen verwendet wird, sind Phyllosilikate, eine anorganische Substanz aus der allgemeinen Klasse der sogenannten "Nanotone" oder "Tone". Die Interkalation sollte idealerweise in dem Nanoverbundwerkstoff stattfinden, wobei sich das Polymer in den Raum oder die Spalten zwischen den Tonoberflächen einfügt. Letztendlich ist Abblätterung erwünscht, bei der das Polymer mit den individuellen Tonplättchen von Nanometergröße vollständig dispergiert ist. Infolge der allgemeinen Verbesserung der Luftsperrqualitäten verschiedener Polymergemische, wenn Tone vorhanden sind, besteht der Wunsch nach einem Nanoverbundwerkstoff mit geringer Luftdurchlässigkeit, insbesondere einem dynamisch vulkanisierten thermoplastischen Nanoverbundwerkstoff, wie er zur Herstellung von Reifen verwendet wird.

[0003] Die Herstellung von Elastomer-Ton-Nanoverbundwerkstoffen verwendet eine Reihe von Verfahren zur Erzeugung abgeblätterter Tone. Eines der verbreitetsten Verfahren basiert auf der Verwendung von organisch modifizierten Montmorillonit-Tonen. Organotone werden durch Ionenaustauschreaktionen auf Lösungsbasis hergestellt, die Natriumionen, die auf der Oberfläche von Natrium-Montmorillonit vorkommen, durch Alkyl- oder Arylammoniumverbindungen ersetzen. Eines der Defizite dieses Verfahrens ist die begrenzte Wärmebeständigkeit der Amine. Ein Zweites ist, dass Fehlen von chemischer Bindung an die Matrix oft zu schlechten mechanischen Eigenschaften und erhöhter Hysterese führt. Ein Drittes ist der negative Einfluss, den die freigesetzten Amine und Abbauprodukte auf die Transporteigenschaften haben.

[0004] Ein Verfahren zur Verbesserung der Organotonleistung ist die Verwendung funktionalisierter Polymere zur Behandlung des Tons. Dieser Ansatz ist auf Materialien, die in Wasser löslich sind, oder auf Materialien beschränkt gewesen, die in die Polymerisationsreaktion eingebracht werden können. Dieser Ansatz wurde zur Herstellung von Nylonnanoverbundwerkstoffen verwendet, wobei beispielsweise oligomeres und monomeres Caprolactam als Modifizierungsmittel verwendet wurden. Polyolefin-Nanoverbundwerkstoffe haben Maleinsäureanhydrid-gepfropfte Polyolefine verwendet, um einige Erfolge bei der Bildung von Nanoverbundwerkstoffen zu erreichen.

[0005] Es ist beispielsweise bekannt, mit abgeblättertem Ton gefülltes Nylon als schlagfeste Kunststoffmatrix zu verwenden, wie es in der US-A-6 060 549 von Li et al. offenbart ist. Li et al. offenbaren insbesondere ein Gemisch aus thermoplastischem Harz wie Nylon und Copolymer aus einem C₄- bis C₇-Isomonoolefin und einem para-Methylstyrol und einem para-(Halogenmethylstyrol), wobei das Gemisch auch Nylon einschließt, das abgeblätterte Tone enthält, die als hochschlagfestes Material verwendet werden. Die japanische ungeprüfte Anmeldung P2000-160024 von Yuichi et al. offenbart eine thermoplastische Elastomerezusammensetzung, die als Luftsperrschicht verwendet werden kann. Der Nanoverbundwerkstoff von Yuichi et al. schließt ein ähnliches Gemisch ein, wie es in Li et al. offenbart wurde.

[0006] Nanoverbundwerkstoffe sind auch mit bromierten Copolymeren von Isobutylen und para-Methylstyrol gebildet worden. Siehe beispielsweise Elspass et. al., US-A-5 807 629, US-A-5 883 173 und US-A-6 034 164. Es hat sich herausgestellt, dass die Effizienz der Tonabblätterung durch Erhöhen des Bromierungsniveaus erhöht wird. Diese Copolymere sind leider sehr reaktiv, und es ist schwierig, hohe Funktionalisierungsniveaus ohne zu viel zusätzliche Vulkanisierung zu erreichen. Optimale Leistung erfordert bei vielen Anwendungen das Mindestvulkanisierungsniveau, das akzeptable physikalische Eigenschaften ergibt, wobei auf diese Weise Alterung und Dauerhaftigkeit maximiert werden.

[0007] Die WO-A-02/31048 offenbart thermoplastische Zusammensetzungen für halogenierte Elastomere.

[0008] Die US-A-4 256 857 offenbart Brombutylkautschukverbindungen mit verbesserter Grünfestigkeit.

[0009] Es ist daher nach wie vor ein Problem, einen als Luftsperrung geeigneten Nanoverbundwerkstoff zu erzielen, insbesondere eine Luftsperrung, die das Copolymer (oder "Interpolymer") eines C₄- bis C₇-Isomonoolefins und eines para-Methylstyrols und eines para-(Halogenmethylstyrols) einbaut. Während die Schlagfestigkeits-eigenschaften und Abriebbeständigkeit von Kunststoffen wie Polyamiden erhöht werden, neigt dieses Copolymer dazu, verglichen mit Polyamid allein oder anderen Kunststoffmatrizes von niedriger Durchlässigkeit eine schlechte Luftsperrung zu sein. Was benötigt wird, ist ein abgeblätterter Nanoverbundwerkstoff aus halogeniertem Copolymer von C₄- bis C₇-Isomonoolefin, para-Methylstyrol und para-(Halogenmethylstyrol).

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Erfindungsgemäß werden ein Nanoverbundwerkstoff, eine Zwischenlage und ein Reifen wie in irgendeinem der angefügten Ansprüchen definiert geliefert.

[0011] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet einen Nanoverbundwerkstoff, der halogenierte Elastomere einschließt, wie beispielsweise Interpolymere von C₄- bis C₇-Isomonoolefin, para-Methylstyrol und para-(Halogenmethylstyrol), die niedrige Gehalte an reaktivem Bromid aufweisen jedoch durch die Zugabe von funktionalisiertem Additiv hinsichtlich der Bildung eines abgeblätterten Nanoverbundwerkstoffs aktiviert sind. Das Copolymer kann alternativ mit höheren Bromierungsniveaus ausgewählt werden, und danach wird ein Teil dieser Stellen mit dem Additiv komplexiert, wodurch ihre Reaktivität bei der Vulkanisierung herabgesetzt wird. Gemäß einer anderen Ausführungsform schließt der Nanoverbundwerkstoff halogenierte Elastomere ein, die von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten, von Multiolefin abgeleitete Einheiten und von halogeniertem Multiolefin abgeleitete Einheiten umfassen, oder "halogenierten Butyl"-Kautschuk. Das Additiv sollte zur Reaktion mit den Halogenstellen an dem Polymer in der Lage sein, um Komplexe zu bilden, die zum Abblättern des Tons beitragen.

[0012] Der Ton kann gemäß einer Ausführungsform vor dem Mischen mit dem Interpolymer abgeblättert werden und gemäß einer anderen Ausführungsform mit einem Gegenion ionenaustauscht werden.

[0013] Eine Ausführungsform der Erfindung beinhaltet einen Nanoverbundwerkstoff, der für Luftsperrungen brauchbar ist und Ton, Interpolymer oder halogenierten Butylkautschuk, Abblätterungsadditiv und gegebenenfalls polyfunktionales Härtungsmittel einschließt, wobei das Abblätterungsmittel Amin mit der Struktur R²R³R⁴N ist, in der R², R³ und R⁴ C₁- bis C₂₀-Alkyle oder Alkene sind, die gleich oder verschieden sein können. Das Interpolymer ist ein Copolymer aus von C₄- bis C₇-Isomonoolefin abgeleiteten Einheiten, von para-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten und von para(Halogenmethylstyrol) abgeleiteten Einheiten, wobei die von para(Halogenmethylstyrol) abgeleiteten Einheiten in 0,4 bis 1 Mol.% in dem Interpolymer vorhanden sind. Gemäß einer Ausführungsform ist das Amin ein tertiäres Amin, und mindestens R₁ ist ein C₁₄- bis C₂₀-Alkyl oder -Alken. Das Abblätterungsmittel kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethyloctadecylamin, N,N-Dioctadecylmethylamin, Di(hydriertes Talgalkyl)methylamin, Polytetrahydrofuran mit endständigem Amin und Mischungen derselben. Das Abblätterungsmittel kann ferner eine Thiosulfatverbindung sein, wie Hexamethylen-Natriumthiosulfat. Der Nanoverbundwerkstoff kann auch einen Füllstoff wie Ruß enthalten. Der Ton kann unbehandelter Natrium-Montmorillonit oder ein traditioneller, organisch modifizierter Ton sein.

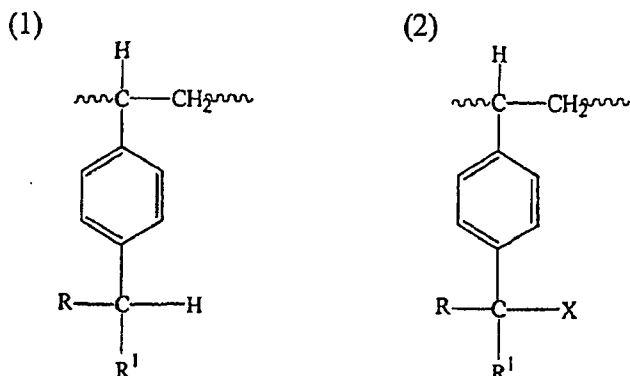
Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0014] Die vorliegende Erfindung schließt Nanoverbundwerkstoffzusammensetzung von halogenierten Elastomeren und Tönen ein, die mit einem oder mehreren Abblätterungsadditiven behandelt worden sind. Die Erfindung ist hier nicht auf die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten beschränkt. Das halogenierte Elastomer kann ein Interpolymer sein, das gemäß einer Ausführungsform von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten, von para-Methylstyrol abgeleitete Einheiten und von para-(Halogenmethylstyrol) abgeleitete Einheiten umfasst und gemäß einer anderen Ausführungsform von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten, von Multiolefin abgeleitete Einheiten und von halogeniertem Multiolefin abgeleitete Einheiten umfasst. Der Nanoverbundwerkstoff kann außerdem andere Vernetzungsmittel, Thermoplasten und Sekundärkautschuke oder "Allzweckkautschuke" wie hierin beschrieben einschließen.

Halogeniertes Elastomer

[0015] Die Interpolymere sind gemäß einer Ausführungsform der Erfindung statistische elastomere Copolymere von C₄- bis C₇-Isomonoolefin, wie Isobutylen, und para-Alkylstyrolcomonomer, vorzugsweise para-Methylstyrol, das mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% des para-Isomers enthält, und schließen auch funktionalisierte Interpolymere ein, wobei mindestens einige der in den Styrolmonomereinheiten

ten vorhandenen Alkylsubstituentengruppen benzylisches Halogen oder irgendeine andere funktionale Gruppe enthalten. Das Interpolymer ist gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung ein statistisches elastomeres Copolymere von Ethylen oder einem C₃- bis C₆-alpha-Olefin und einem para-Alkylstyrolcomonomer, vorzugsweise para-Methylstyrol, das mindestens 80 Gew.-%, insbesondere mindestens 90 Gew.-% des para-Isomers enthält, und schließen auch funktionalisierte Interpolymere ein, wobei mindestens einige der in den Styrolmonomereinheiten vorhandenen Alkylsubstituentengruppen benzylisches Halogen oder irgendeine andere funktionale Gruppe enthalten. Bevorzugte Materialien können als Interpolymere charakterisiert werden, die die folgenden Monomereinheiten statistisch entlang der Polymerkette beabstandet enthalten:



in denen R und R¹ unabhängig Wasserstoff, niederes Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₇-Alkyl und primäre oder sekundäre Alkylhalogenide sind und X eine funktionale Gruppe wie Halogen ist. Vorzugsweise sind R und R¹ jeweils Wasserstoff. Bis zu 60 Mol.% des in der Interpolymerstruktur vorhandenen para-substituierten Styrols können gemäß einer Ausführungsform die obige funktionalisierte Struktur (2) sein, und gemäß einer anderen Ausführungsform 0,1 bis 5 Mol.%. Gemäß einer noch anderen Ausführungsform beträgt die Menge der funktionalisierten Struktur (2) 0,4 bis 1,5 Mol.%, insbesondere 0,4 bis 1 Mol.%.

[0016] Die funktionale Gruppe X kann Halogen oder irgendeine andere funktionale Gruppe sein, die durch nukleophile Substitution von benzylischem Halogen mit anderen Gruppen wie Carbonsäuren, Carboxysalzen, Carboxyestern, Amiden und Imiden, Hydroxy, Alkoxid, Phenoxid, Thiolat, Thioether, Xanthat, Cyanid, Cyanat, Amino und Mischungen derselben eingebracht worden sein kann. Diese funktionalisierten Isomonoolefincopolymere, deren Herstellungsverfahren, Funktionalisierungsverfahren und Härtung sind insbesondere in der US-A-5 162 445 offenbart.

[0017] Besonders brauchbar von derartigen funktionalisierten Materialien sind elastomere statistische Interpolymere von Isobutylen und para-Methylstyrol, die 0,5 bis 20 Mol.% para-Methylstyrol enthalten, wobei bis zu 60 Mol.% der an dem Benzylring vorhandenen Methylsubstituentengruppen ein Brom- oder Chloratom enthalten, vorzugsweise ein Bromatom (para-(Brommethylstyrol)) sowie säure- oder esterfunktionalisierte Versionen davon.

[0018] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Funktionalität so gewählt, dass sie mit in dem Matrixpolymer vorhandenen funktionalen Gruppen, beispielsweise Säure-, Amino- oder Hydroxy-funktionalen Gruppen, reagieren oder polare Bindungen bilden kann, wenn die Polymerkomponenten bei hohen Temperaturen gemischt werden.

[0019] Diese funktionalisierten Interpolymere haben eine im Wesentlichen homogene Zusammensetzungsverteilung, so dass mindestens 95 Gew.-% des Polymers einen para-Alkylstyrolgehalt innerhalb von 10% des durchschnittlichen para-Alkylstyrolgehalts des Polymers haben. Wünschenswerte Interpolymere sind auch durch eine enge Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) von weniger als 5, insbesondere weniger als 2,5, ein bevorzugtes durchschnittliches Molekulargewicht (Viskositätsmittel) im Bereich von 200 000 bis 2 000 000, und ein bevorzugtes durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel) im Bereich von 25 000 bis 750 000 gekennzeichnet, bestimmt gemäß Gelpermeationschromatographie.

[0020] Die Interpolymere können durch eine Aufschlammungspolymerisation der Monomermischung unter Verwendung von Lewissäurekatalysator und anschließende Halogenierung, vorzugsweise Bromierung, in Gegenwart von Halogen und radikalischem Initiator, wie Wärme und/oder Licht und/oder chemischem Initiator, und gegebenenfalls anschließende elektrophile Substitution von Brom durch einen anderen funktionalen Anteil hergestellt werden.

[0021] Bevorzugte BIMS-Polymere sind bromierte Polymere, die im Allgemeinen 0,1 bis 5 Mol.% Brommethylstyrolgruppen relativ zu der Gesamtmenge der von Monomer abgeleiteten Einheiten in dem Polymer enthalten. Gemäß einer anderen Ausführungsform beträgt die Menge der Brommethylgruppen 0,2 bis 3,0 Mol.%, und gemäß einer noch anderen Ausführungsform 0,3 bis 2,8 Mol.%, und gemäß einer noch anderen Ausführungsform 0,4 bis 2,5 Mol.% und gemäß einer noch anderen Ausführungsform 0,3 bis 2,0, wobei ein erwünschter Bereich irgendeine Kombination aus irgendeiner oberen Grenze mit irgendeiner unteren Grenze sein kann. Anders ausgedrückt enthalten bevorzugte Copolymere 0,2 bis 10 Gew.-% Brom, bezogen auf das Gewicht des Polymers, gemäß einer anderen Ausführungsform 0,4 bis 6 Gew.-% Brom und gemäß einer anderen Ausführungsform 0,6 bis 5,6 Gew.-% und sind im Wesentlichen frei von Ringhalogen oder Halogen in der Polymergrundgerüstkette. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das Interpolymer ein Copolymer aus von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleiteten Einheiten (oder Isomonoolefin), von para-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten und von para-(Halogenmethylstyrol) abgeleiteten Einheiten, wobei die para-(Halogenmethylstyrol)-einheiten in dem Interpolymer von 0,4 bis 3,0 Mol.% vorhanden sind, bezogen auf die Gesamtanzahl von para-Methylstyrol, und wobei die von para-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten gemäß einer Ausführungsform in 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% vorhanden sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, und gemäß einer anderen Ausführungsform von 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das para-(Halogenmethylstyrol) para-(Brommethylstyrol).

[0022] Der erfindungsgemäße Nanoverbundwerkstoff kann auch eine halogenierte Butylkautschukkomponente, entweder zusammen mit dem Interpolymer oder als einziges Elastomer, in Kombination mit dem abgeblätternen Ton enthalten. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist die halogenierte Kautschukkomponente ein halogeniertes Copolymer von C₄- bis C₆-Isoolefin und Multiolefin. Gemäß einer anderen Ausführungsform ist die halogenierte Kautschukkomponente ein Gemisch aus Polydien oder Blockcopolymer und Copolymer von C₄- bis C₆-Isoolefin und konjugiertem oder "sternförmig verzweigtem" Butylpolymer. Das erfindungsgemäß brauchbare halogenierte Butylpolymer kann somit als halogeniertes Elastomer beschrieben werden, das von C₄- bis C₇-Isoolefin abgeleitete Einheiten, von Multiolefin abgeleitete Einheiten und von halogeniertem Multiolefin abgeleitete Einheiten umfasst, und schließt sowohl "halogenierten Butylkautschuk" als auch sogenannten "halogenierten sternförmig verzweigten" Butylkautschuk ein.

[0023] Gemäß einer Ausführungsform ist der halogenierte Butylkautschuk bromierter Butylkautschuk, und gemäß einer anderen Ausführungsform chlorierter Butylkautschuk. Allgemeine Eigenschaften und Verarbeitung von halogenierten Butylkautschuken ist in THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 105–122 (Herausgeber Robert F. Ohm, R. T. Vanderbilt Co., Inc. 1990), und in RUBBER TECHNOLOGY 311–321 (Herausgeber Maurice Morton, Chapman & Hall 1995) beschrieben. Butylkautschuke, halogenierte Butylkautschuke und sternförmig verzweigte Butylkautschuke sind von Edward Kresge und H. C. Wang in 8 KIRK-OTHEMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 934–955 (John Wiley & Sons, Inc. 4. Auflage 1993) beschrieben worden.

[0024] Die halogenierte Kautschukkomponente der vorliegenden Erfindung schließt bromierten Butylkautschuk, chlorierten Butylkautschuk, sternförmig verzweigten Polyisobutylenkautschuk, sternförmig verzweigten bromierten Butyl(polyisobutylen/isopren-Copolymer)kautschuk; Isobutylen-Brommethylstyrol-Copolymere wie Isobutylen/meta-Brommethylstyrol, Isobutylen/para-Brommethylstyrol, Isobutylen/Chlormethylstyrol, halogeniertes Isobutylen-Cyclopentadien und Isobutylen/para-Chlormethylstyrol und ähnliche halogenmethylierte aromatische Interpolymere wie in der US-A-4 074 035 und der US-A-4 395 506; Isopren und halogenierte Isobutylenopolymere, Polychloropren und dergleichen sowie Mischungen von irgendwelchen der obigen ein, ohne Einschränkung darauf. Einige Ausführungsformen der halogenierten Kautschukkomponente sind auch in der US-A-4 703 091 und der US-A-4 632 963 beschrieben.

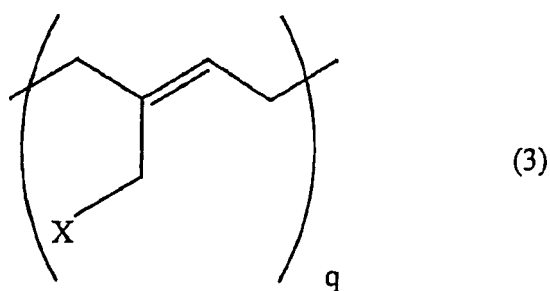
[0025] Insbesondere wird gemäß einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen bromierten Kautschukkomponente ein halogenierter Butylkautschuk verwendet. "Halogenierter Butylkautschuk" bezieht sich hierin auf sowohl Butylkautschuk als auch auf sogenannten "sternförmig verzweigten" Butylkautschuk, der im Folgenden beschrieben wird. Der halogenierte Butylkautschuk wird durch die Halogenierung von Butylkautschuk hergestellt. Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen halogenierten Butylkautschuks verwendeten Olefinpolymerisationseinsatzmaterialien sind jene olefinischen Verbindungen, die konventionell zur Herstellung von Kautschukpolymeren vom Butyltyp verwendet werden. Die Butylpolymere werden hergestellt, indem eine Comonomermischung umgesetzt wird, wobei die Mischung mindestens (1) eine C₄- bis C₆-Isoolefinmonomerkomponente wie Isobutylen mit (2) einer Multiolefin- oder konjugierten Dienmonomerkomponente aufweist. Das Isoolefin ist gemäß einer Ausführungsform im Bereich von 70 bis 99,5 Gew.-% der gesamten Comonomermischung vorhanden, und gemäß einer anderen Ausführungsform 85 bis 99,5 Gew.-%. Die konjugierte Dienkomponente ist gemäß einer Ausführungsform in 30 bis 0,5 Gew.-% in der Comonomermischung vorhanden, und

gemäß einer anderen Ausführungsform 15 bis 0,5 Gew.-%. Gemäß einer noch anderen Ausführungsform sind 8 bis 0,5 Gew.-% der Comonomermischung konjugiertes Dien.

[0026] Das Isoolefin ist eine C_4 bis C_6 -Verbindung, wie Isobutylen, Isobuten 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 2-Methyl-2-buten und 4-Methyl-1-penten. Das Multiolefin ist ein konjugiertes C_4 - bis C_{14} -Dien, wie Isopren, Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Myrcen, 6,6-Dimethylfulven, Cyclopentadien, Hexadien und Piperlylen. Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Butylkautschukpolymers wird durch Umsetzen von 92 bis 99,5 Gew.-% Isobutylen mit 0,5 bis 8 Gew.-% Isopren oder durch Umsetzung von 95 bis 99,5 Gew.-% Isobutylen mit 0,5 Gew.-% bis 5,0 Gew.-% Isopren in einer weiteren Ausführungsform erhalten.

[0027] Halogenierter Butylkautschuk wird durch die Halogenierung des oben beschriebenen Butylkautschukprodukts hergestellt. Die Halogenierung kann mit irgendeinem Mittel durchgeführt werden, und die Erfindung ist hier durch das Halogenierungsverfahren nicht eingeschränkt. Verfahren zum Halogenieren von Polymeren wie Butylpolymeren sind in der US-A-2 631 984, der US-A-3 099 644, der US-A-4 554 326, der US-A-4 681 921, der US-A-4 650 831, der US-A-4 384 072, der US-A-4 513 116 und der US-A-5 681 901 offenbart. Gemäß einer Ausführungsform liegt das Halogen in den sogenannten II- und III-Strukturen vor, wie beispielsweise in RUBBER TECHNOLOGY auf 298–299 (1995) erörtert wird. Gemäß einer Ausführungsform wird der Butylkautschuk in Hexanverdünnungsmittel bei 40 bis 60°C unter Verwendung von Brom (Br_2) oder Chlor (Cl_2) als Halogenierungsmittel halogeniert. Der halogenierte Butylkautschuk hat gemäß einer Ausführungsform eine Mooney-Viskosität von 20 bis 70 (ML 1 + 8 bei 125°C) und gemäß einer anderen Ausführungsform von 25 bis 55. Der Halogengewichtsprozentsatz beträgt gemäß einer Ausführungsform 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des halogenierten Butylkautschuks, und gemäß einer anderen Ausführungsform 0,5 bis 5 Gew.-%. Gemäß einer noch anderen Ausführungsform ist der Halogengewichtsprozentsatz des halogenierten Butylkautschuks 1 bis 2,2 Gew.-%.

[0028] Gemäß einer anderen Ausführungsform kann der halogenierte Butyl- oder sternförmig verzweigte Butylkautschuk so halogeniert sein, dass die Halogenierung in der primären allylischen Position vorliegt. Dies wird typischerweise mit solchen Mitteln wie freiradikalischer Bromierung oder freiradikalischer Chlorierung oder durch Verfahren wie sekundärer Behandlung von halogenierten Kautschuken, wie durch Erwärmen des Kautschuks, erreicht, um den allylisch halogenierten Butyl- und sternförmig verzweigten Butylkautschuk zu bilden. Übliche Verfahren zur Bildung des allylisch halogenierten Polymers werden von Gardner et al. in der US-A-4 632 963, der US-A-4 649 178, der US-A-4 703 091 offenbart. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist der halogenierte Butylkautschuk so, dass die halogenierten Multiolefineinheiten primäre allylisch halogenierte Einheiten sind, und wobei die primäre allylische Konfiguration gemäß einer Ausführungsform in mindestens 20 Mol.-% (relativ zu der Gesamtmenge an halogeniertem Multiolefin) vorhanden ist, und gemäß einer anderen Ausführungsform mindestens 30 Mol.-%. Diese Anordnung kann wie folgt (3) beschrieben werden, wobei X Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom ist und q gemäß einer Ausführungsform mindestens Mol.-% ist, bezogen auf die Gesamtmol von Halogen gemäß einer Ausführungsform, und gemäß einer anderen Ausführungsform mindestens 30 Mol.-% und gemäß noch einer anderen Ausführungsform 25 Mol.-% bis 90 Mol.-%:



[0029] Eine kommerzielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen halogenierten Butylkautschuks ist Bromobutyl 2222 (ExxonMobil Chemical Company). Seine Mooney-Viskosität beträgt 27 bis 37 (ML 1 + 8 bei 125°C, ASTM 1646, modifiziert), und der Bromgehalt ist 1,8 bis 2,2 Gew.-% relativ zu dem Bromobutyl 2222. Die Härtecharakteristika von Bromobutyl 2222 sind ferner wie folgt: MH ist von 28 bis 40 dN·m, ML ist von 7 bis 18 dN·m (ASTM D2084, modifiziert). Eine weitere kommerzielle Ausführungsform des halogenierten Butylkautschuks ist Bromobutyl 2255 (ExxonMobil Chemical Company). Seine Mooney-Viskosität beträgt 41 bis 51 (ML 1 + 8 bei 125°C, ASTM 1646, modifiziert), und der Bromgehalt ist 1,8 bis 2,2 Gew.-%. Die Härtecharakteristika von Bromobutyl 2255 sind ferner wie folgt: MH ist von 34 bis 48 dN·m, ML ist von 11 bis 21 dN·m (ASTM D2084, modifiziert). Die Erfindung ist nicht auf die kommerzielle Quelle von irgendeiner der halogenierten Kautschukkomponenten eingeschränkt.

[0030] Gemäß einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen bromierten Kautschukkomponente wird ein verzweigter oder "sternförmig verzweigter" halogenierter Butylkautschuk verwendet. Gemäß einer Ausführungsform ist der sternförmig verzweigte halogenierte Butylkautschuk ("SBHR") eine Zusammensetzung von Butylkautschuk, der halogeniert ist oder nicht, und Polydien oder Blockcopolymer, das halogeniert ist oder nicht. Das Halogenierungsverfahren ist detailliert in der US-A-4 074 035, der US-A-5 071 913, der US-A-5 286 804, der US-A-5 182 333 und der US-A-6 228 978 beschrieben. Die Erfindung ist nicht durch das Verfahren zur Bildung des SBHR eingeschränkt. Die Polydiene/das Blockcopolymer oder Verzweigungsmittel (hierin im Folgenden "Polydiene") sind typischerweise kationisch reaktiv und während der Polymerisation von Butyl- oder halogeniertem Butylkautschuk vorhanden, oder können mit dem Butyl- oder halogenierten Butylkautschuk gemischt werden, um den SBHR zu bilden. Das Verzweigungsmittel oder Polydien kann irgendein geeignetes Verzweigungsmittel sein, und die Erfindung ist nicht auf den zur Herstellung des SBHR verwendeten Polydiéntyp eingeschränkt.

[0031] Gemäß einer Ausführungsform ist der SBHR typischerweise eine Zusammensetzung von dem Butyl- oder halogenierten Butylkautschuk wie bereits beschrieben und einem Copolymer von Polydien und partiell hydriertem Polydien ausgewählt aus der Gruppe, zu der Styrol, Polybutadien, Polyisopren, Polypiperylen, Naturkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk, Styrol-Butadien-Styrol- und Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere gehören. Diese Polydiene sind, bezogen auf die Gewichtsprozent Monomer, gemäß einer Ausführungsform in mehr als 0,3 Gew.-% und gemäß einer anderen Ausführungsform 0,3 bis 3 Gew.-% und gemäß einer noch anderen Ausführungsform 0,4 bis 2,7 Gew.-% vorhanden.

[0032] Eine kommerzielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen SBHRs ist Bromobutyl 6222 (ExxonMobil Chemical Company), mit einer Mooney-Viskosität (ML 1 + 8 bei 125°C, ASTM 1646, modifiziert) von 27 bis 37, und einem Bromgehalt von 2,2 bis 2,6 Gew.-% relativ zu dem SBHR. Die Härtingscharakteristika von Bromobutyl 6222 sind ferner wie folgt: MH ist von 24 bis 38 dN·m, ML ist von 6 bis 16 dN·m (ASTM D2084, modifiziert).

[0033] Die halogenierte Kautschukkomponente ist in dem erfindungsgemäßen Gemisch gemäß einer Ausführungsform von 10 bis 90 phr, gemäß einer anderen Ausführungsform 20 bis 80 phr und gemäß einer noch anderen Ausführungsform 30 bis 70 phr vorhanden, wobei ein erwünschter Bereich irgendeine Kombination von irgendeiner oberen phr-Grenze mit irgendeiner unteren phr-Grenze sein kann.

Ton

[0034] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten mindestens ein Interpolymer oder einen halogenierten Butylkautschuk wie oben beschrieben, gemischt durch irgendein geeignetes Mittel mit mindestens einem quellbaren Ton, der entweder mit Abblätterungsadditiv vorgemischt worden ist oder nicht. Für erfindungsgemäße Zwecke geeignete quellbare, Schichten aufweisende Tonmaterialien schließen natürliche oder synthetische Phyllosilikate, insbesondere Smektit-Tone wie Montmorillonit, Nontronit, Beidellit, Volkonskoit, Laponit, Hectorit, Saponit, Sauconit, Magadit, Kenyait, Stevensit und dergleichen sowie Vermiculit, Halloysit, Aluminiumoxide, Hydrotalkite und dergleichen ein. Diese Schichten aufweisenden Tone umfassen im Allgemeinen Teilchen, die mehrere Silikatplättchen mit einer Dicke von 8 bis 12 Å enthalten, die durch Abstände zwischen den Schichten von 4 Å oder weniger eng aneinander gebunden sind und austauschbare Kationen wie Na⁺, Ca⁺², K⁺ oder Mg⁺² enthalten, die an den Oberflächen zwischen den Schichten vorhanden sind.

[0035] Der Schichten aufweisende Ton kann durch Behandlung mit organischen Molekülen (Quell- oder Abblätterungs-"Mitteln" oder "Additiven"), die Ionenaustauschreaktionen mit den an Zwischenschichtoberflächen vorhandenen Kationen des Schichten aufweisenden Silikats eingehen können, Interkalation eingehen und abgeblättert werden. Zu geeigneten Abblätterungsadditiven gehören kationische Tenside, wie Ammonium, Alkylamine oder Alkylammonium- (primär, sekundär, tertiär oder quaternär), Phosphonium- oder Sulfoniumderivate von aliphatischen, aromatischen oder arylaliphatischen Aminen, Phosphinen und Sulfiden. Erwünschte Aminverbindungen (oder das entsprechende Ammoniumion) sind jene mit der Struktur R²R³R⁴N, in der R², R³ und R⁴ gemäß einer Ausführungsform C₁- bis C₃₀-Alkyle oder Alkene sind, gemäß einer anderen Ausführungsform C₁- bis C₂₀-Alkyle oder Alkene sind, die gleich oder verschieden sein können. Gemäß einer Ausführungsform ist das Abblätterungsmittel ein sogenanntes langkettiges tertiäres Amin, wobei mindestens R² C₁₄- bis C₂₀-Alkyl oder -Alken ist.

[0036] Zu einer anderen Klasse von Abblätterungsadditiven gehören jene, die kovalent an die Zwischenschichtenoberflächen gebunden werden können. Hierzu gehören Polysilane mit der Struktur -Si(R⁵)₂R⁶, in der R⁵ bei jedem Vorkommen gleich oder verschieden ist und ausgewählt ist aus Alkyl, Alkoxy oder Oxysilan und

R⁶ ein organischer Rest ist, der mit dem Matrixpolymer des Verbundwerkstoffs verträglich ist.

[0037] Andere geeignete Abblättermittel schließen protonierte Aminosäuren und deren Salze ein, die 2 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten, wie 12-Aminododecansäure, ϵ -Caprolactam und ähnliche Materialien. Geeignete Quellmittel und Verfahren zum Interkalieren in Schichten aufweisende Silikate sind in der US-A-4 472 538, der US-A-4 810 734, der US-A-4 889 885 sowie der WO-A-92/02582 offenbart.

[0038] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Abblätterungsadditiv bzw. sind die Abblätterungsadditive zur Reaktion mit den Halogenstellen an dem Interpolymer imstande, um Komplexe zu bilden, die zum Abblättern des Tons beitragen. Gemäß einer Ausführungsform schließt das Additiv alle primären, sekundären und tertiären Amine und Phosphine; Alkyl- und Arylsulfide und -thiole und deren polyfunktionalen Versionen ein. Zu wünschenswerten Additiven gehören: langkettige tertiäre Amine wie N,N-Dimethyloctadecylamin, N,N-Dioctadecylmethylamin, sogenanntes Di(hydriertes Talgalkyl)methylamin und dergleichen und Polytetrahydrofuran mit endständigem Amin, langkettige Thiol- und Thiosulfatverbindungen wie Hexamethylen-Natriumthiosulfat.

[0039] Das Abblätterungsadditiv, wie es hier beschrieben ist, ist in der Zusammensetzung in einer Menge vorhanden, um optimale Luftdichtheit zu erreichen, wie durch den hier beschriebenen Durchlässigkeitstest gemessen wird. Das Additiv kann beispielsweise gemäß einer Ausführungsform in 0,1 bis 20 phr und gemäß einer anderen Ausführungsform in 0,2 bis 15 phr und gemäß einer noch anderen Ausführungsform in 0,3 bis 10 phr vorhanden sein. Das Abblätterungsadditiv kann der Zusammensetzung während irgendeiner Stufe zugegeben werden; beispielsweise kann das Additiv dem Interpolymer zugegeben werden, gefolgt von der Zugabe des Tons, oder es kann der Mischung aus Interpolymer und Ton zugegeben werden, oder das Additiv kann gemäß einer anderen Ausführungsform zuerst mit dem Ton gemischt werden, gefolgt von Mischen mit dem Interpolymer.

[0040] Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird eine verbesserte Undurchlässigkeit des Interpolymers durch Anwesenheit von mindestens einem polyfunktionalen Härtungsmittel erreicht. Eine Ausführungsform derartiger polyfunktionaler Härtungsmittel kann durch die Formel Z-R⁷-Z' beschrieben werden, in der R⁷ eines von C₁- bis C₁₅-Alkyl-, C₂- bis C₁₅-Alkenyl- und cyclischem aromatischen C₆- bis C₁₂-Anteil sein kann, substituiert oder unsubstituiert, und Z und Z' gleich oder verschieden sind und eines von einer Thiosulfatgruppe, Mercaptogruppe, Aldehydgruppe, Carbonsäuregruppe, Peroxidgruppe, Alkenylgruppe oder anderer ähnlicher Gruppe sind, die zur intermolekularen oder intramolekularen Vernetzung von einem oder mehreren Strängen eines Polymers mit reaktiven Gruppen wie Ungesättigtheit in der Lage ist. Sogenannte Bisthiosulfatverbindungen sind ein Beispiel für eine erwünschte Klasse von polyfunktionalen Verbindungen, die von der obigen Formel umfasst sind. Nicht-einschränkende Beispiele für diese polyfunktionalen Härtungsmittel sind Hexamethylenbis(natriumthiosulfat) und Hexamethylenbis(zimtaldehyd) und andere, die in der Kautschukkomponiertechnik wohl bekannt sind. Diese und andere geeignete Mittel sind beispielsweise in BLUE BOOK, MATERIALS, COMPOUNDING INGREDIENTS, MACHINERY AND SERVICES FOR RUBBER (Don. R. Smith, Herausgeber, Lippincott & Petto Inc. 2001) offenbart. Das polyfunktionale Härtungsmittel kann, falls vorhanden, in der Zusammensetzung gemäß einer Ausführungsform von 0,1 bis 8 phr und gemäß einer anderen Ausführungsform von 0,2 bis 5 phr vorhanden sein.

[0041] Die Behandlung mit den oben beschriebenen Quellmitteln führt zur Interkalation oder "Abblätterung" der Schichten aufweisenden Plättchen infolge einer Reduktion der Ionenkräfte, die die Schichten zusammenhalten, und der Einbringung von Molekülen zwischen die Schichten, die dazu dienen, die Schichten in Abständen von mehr als 4 Å, vorzugsweise mehr als 9 Å zu halten. Diese Trennung ermöglicht es dem Schichten aufweisenden Silikat das leichtere Sorbieren von polymerisierbarem Monomermaterial und polymerem Material zwischen den Schichten und erleichtert weitere Delaminierung der Schichten, wenn das Interkalat mit Matrixpolymermaterial unter Scherung gemischt wird, um eine gleichförmige Dispersion der abblätterten Schichten in der Polymermatrix zu liefern.

[0042] Die Menge an Ton oder abgeblättertem Ton, die in die Nanoverbundwerkstoffe gemäß einer Ausführungsform der Erfindung eingebaut wird, reicht aus, um eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder Sperreigenschaften des Nanoverbundwerkstoffs zu entwickeln, beispielsweise der Zugfestigkeit oder der Sauerstoffdurchlässigkeit. Die Mengen liegen im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-% gemäß einer Ausführungsform und 1 bis 5 Gew.-% gemäß einer anderen Ausführungsform, bezogen auf den Polymergehalt des Nanoverbundwerkstoffs. In Teilen auf 100 Teile Kautschuk (phr) ausgedrückt kann der Ton oder abgeblätterte Ton gemäß einer Ausführungsform in 1 bis 30 phr und gemäß einer anderen Ausführungsform in 5 bis 20 phr vorhanden sein. Gemäß einer Ausführungsform ist der abgeblätterte Ton ein Alkylamin-abgeblätterter Ton.

Sekundärkautschukkomponente

[0043] Eine Sekundärkautschuk- oder "Allzweckkautschuk"-Komponente kann in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und erfindungsgemäßen Endanwendungsgegenständen vorhanden sein. Zu diesen Kautschuken gehören Naturkautschuke, Polyisoprenkautschuk, Poly(styrol-co-butadien)-Kautschuk (SBR), Polybutadienkautschuk (BR), Poly(isopren-co-butadien)-Kautschuk (IBR), Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk (SI-BR), Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPM), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Polysulfid, Nitrilkautschuk, Propylenoxidpolymere, sternförmig verzweigter Butylkautschuk und halogenierter sternförmig verzweigter Butylkautschuk, bromierter Butylkautschuk, chlorierter Butylkautschuk, sternförmig verzweigter Polyisobutylenkautschuk, sternförmig verzweigter bromierter Butyl(polyisobutylen/isopren-Copolymer)-Kautschuk; Poly(isobutylen-co- α -methylstyrol) und halogeniertes Poly(isobutylen-co-p-methylstyrol), wie beispielsweise Terpolymer aus von Isobutylen abgeleiteten Einheiten, von α -Methylstyrol abgeleitete Einheiten und von α -Brommethylstyrol abgeleitete Einheiten, ohne Einschränkung auf diese.

[0044] Eine wünschenswerte Ausführungsform der vorhandenen Sekundärkautschukkomponente ist Naturkautschuk. Naturkautschuke sind detailliert von Subramaniam in RUBBER TECHNOLOGY 179–208 (Maurice Morton, Chapman & Hall 1995) beschrieben worden. Wünschenswerte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Naturkautschuke sind ausgewählt aus malaysischem Kautschuk, wie SMR CV, SMR 5, SMR 10, SMR 20 und SMR 50 und Mischungen derselben, wobei die Naturkautschuke eine Mooney-Viskosität bei 100°C (ML 1 + 4) von 30 bis 120, insbesondere 40 bis 65 haben. Der hier genannte Mooney-Viskositätstest ist gemäß ASTM D-1646.

[0045] Polybutadien(BR)-Kautschuk ist ein weiterer wünschenswerter Sekundärkautschuk, der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung brauchbar ist. Die Mooney-Viskosität des Polybutadienkautschuks, gemessen bei 100°C (ML 1 + 4), kann im Bereich von 35 bis 70, gemäß einer anderen Ausführungsform von 40 bis etwa 65 und gemäß einer noch anderen Ausführungsform 45 bis 60 sein. Einige kommerzielle Beispiele für diese erfindungsgemäß brauchbaren synthetischen Kautschuke sind NATSYN™ (Goodyear Chemical Company) und BUDENE™ 1207 oder BR 1207 (Goodyear Chemical Company). Ein wünschenswerter Kautschuk ist Polybutadien mit hohem cis-Gehalt (cis-BR). Mit "cis-Polybutadien" oder "Polybutadien mit hohem cis-Gehalt" ist gemeint, dass 1,4-cis-Polybutadien verwendet wird, bei dem die Menge der cis-Komponente mindestens 95% beträgt. Ein Beispiel für in der Zusammensetzung verwendete kommerzielle cis-Polybutadienprodukte ist BUDENE™ 1207.

[0046] Kautschuke aus von Ethylen und Propylen abgeleiteten Einheiten, wie EPM und EPDM, sind als Sekundärkautschuke ebenfalls geeignet. Beispiele für geeignete Comonomere zur Herstellung von EPDM sind Ethylidennorbornen, 1,4-Hexadien, Dicyclopentadien und andere. Diese Kautschuke sind in RUBBER TECHNOLOGY 260–283 (1995) beschrieben. Ein geeigneter Ethylen-Propylen-Kautschuk ist im Handel als VISTALON™ (ExxonMobil Chemical Company, Houston TX) erhältlich.

[0047] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist der Sekundärkautschuk ein halogener Kautschuk als Teil der Terpolymerzusammensetzung. Der halogenierte Butylkautschuk ist bromierter Butylkautschuk und gemäß einer anderen Ausführungsform chlorierter Butylkautschuk. Die allgemeinen Eigenschaften und die Verarbeitung von halogenierten Butylkautschuken ist in THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK 105–122 (Herausgeber Robert F. Ohm, R. T. Vanderbilt Co., Inc. 1990) und in RUBBER TECHNOLOGY 311–321 (1995) beschrieben. Butylkautschuke, halogenierte Butylkautschuke und sternförmig verzweigte Butylkautschuke sind von Edward Kresge und H. C. Wang in 8 KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 934–955 (John Wiley & Sons, Inc. 4. Auflage 1993) beschrieben worden.

[0048] Zu der erfindungsgemäßen Sekundärkautschukkomponente gehören mindestens einer oder mehrere von bromiertem Butylkautschuk, chloriertem Butylkautschuk, sternförmig verzweigtem Polyisobutylenkautschuk, sternförmig verzweigtem bromiertem Butyl(polyisobutylen/isopren-Copolymer)kautschuk, halogeniertem Poly(isobutylen-co- α -methylstyrol), wie beispielsweise Terpolymere aus von Isobutylen abgeleiteten Einheiten, von p-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten und von α -Brommethylstyrol abgeleiteten Einheiten (BrIBMS) und ähnlichen halogenmethylierten aromatischen Interpolymeren, wie in der US-A-5 162 445, der US-A-4 074 035 und der US-A-4 395 506, halogenierten Isopren- und halogenierten Isobutylen-copolymeren, Polychloropren und dergleichen und Mischungen von irgendwelchen der obigen, jedoch ohne Einschränkung darauf. Einige Ausführungsformen der halogenierten Kautschukkomponente sind auch in der US-A-4 703 091 und der US-A-4 632 963 beschrieben.

[0049] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist ein sogenanntes semikristallines Copolymer ("SCC")

als Sekundär-"Kautschuk"-Komponente vorhanden. Semikristalline Copolymere sind in der WO-A-00/69966 beschrieben. Das SCC ist im Allgemeinen ein Copolymer aus von Ethylen oder Propylen abgeleiteten Einheiten und von α -Olefin abgeleiteten Einheiten, wobei das α -Olefin gemäß einer Ausführungsform 4 bis 16 Kohlenstoffatome hat, und gemäß einer anderen Ausführungsform ist das SCC ein Copolymer aus von Ethylen abgeleiteten Einheiten und von α -Olefin abgeleiteten Einheiten, wobei das α -Olefin 4 bis 10 Kohlenstoffatome hat, wobei das SCC einen gewissen Kristallinitätsgrad hat. Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist das SCC ein Copolymer aus von 1-Buten abgeleiteten Einheiten und von einem anderen α -Olefin abgeleiteter Einheit, wobei das andere α -Olefin 5 bis 16 Kohlenstoffatome hat, wobei das SCC ebenfalls einen gewissen Kristallinitätsgrad hat. Das SCC kann auch ein Copolymer von Ethylen und Styrol sein.

[0050] Die Sekundärkautschukkomponente der Elastomerzusammensetzung kann gemäß einer Ausführungsform in einem Bereich von bis zu 90 phr, gemäß einer anderen Ausführungsform von bis zu 50 phr, gemäß einer weiteren Ausführungsform von bis zu 40 phr und gemäß einer noch anderen Ausführungsform in bis zu 30 phr vorhanden sein. Gemäß einer noch anderen Ausführungsform ist der Sekundärkautschuk von mindestens 2 phr und von mindestens 5 phr gemäß einer anderen Ausführungsform und von mindestens 5 phr gemäß einer noch anderen Ausführungsform und von mindestens 10 phr gemäß einer weiteren Ausführungsform vorhanden. Eine wünschenswerte Ausführungsform kann irgendeine Kombination von irgendeiner oberen phr-Grenze bis zu irgendeiner unteren phr-Grenze einschließen. Der Sekundärkautschuk kann entweder individuell oder als Gemisch von Kautschuken, wie beispielsweise NR und BR, in 5 phr bis 90 phr gemäß einer Ausführungsform und von 10 bis 80 phr gemäß einer anderen Ausführungsform und von 30 phr bis 70 phr gemäß einer weiteren Ausführungsform und von 40 bis 60 phr gemäß einer noch anderen Ausführungsform und von 5 phr bis 50 phr gemäß einer weiteren Ausführungsform und von 5 bis 40 phr gemäß einer noch anderen Ausführungsform und in 20 phr bis 60 phr gemäß einer anderen Ausführungsform und von 20 bis 50 phr gemäß einer noch anderen Ausführungsform vorhanden sein, wobei die gewählte Ausführungsform von der gewünschten Endanwendung der Zusammensetzung abhängt.

Thermoplast

[0051] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann gegebenenfalls ein thermoplastisches Harz einschließen. Die für die Durchführung der vorliegenden Erfindung geeigneten thermoplastischen technischen Harze können einzeln oder in Kombination verwendet werden und sind Harze, die Stickstoff, Sauerstoff, Halogen, Schwefel oder andere Gruppen enthalten, die zur Wechselwirkung mit aromatischen funktionalen Gruppen wie Halogen oder sauren Gruppen in der Lage sind. Die Harze sind in dem Nanoverbundwerkstoff von 30 bis 90 Gew.-% des Nanoverbundwerkstoffs gemäß einer Ausführungsform und von 40 bis 80 Gew.-% gemäß einer anderen Ausführungsform und von 50 bis 70 Gew.-% gemäß einer noch anderen Ausführungsform vorhanden. Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das Harz in einem Gehalt von mehr als 40 Gew.-% des Nanoverbundwerkstoffs vorhanden, und gemäß einer weiteren Ausführungsform mehr als 60 Gew.-%.

[0052] Zu geeigneten technischen Harzen gehören Harze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamiden, Polyimiden, Polycarbonaten, Polyestern, Polysulfonen, Polylactonen, Polyacetalen, Acrylnitril-Butadien-Styrolharzen (ABS), Polyphenylenoxid (PPO), Polyphenylensulfid (PPS), Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Harzen (SAN), Styrol-Maleinsäureanhydrid-Harzen (SMA), aromatischen Polyketonen (PEEK, PED und PEKK) und Mischungen derselben und gegebenenfalls Polyolefinen.

[0053] Geeignete thermoplastische Polyamide (Nylon-Materialien) umfassen kristalline oder harzartige feste Polymere mit hohem Molekulargewicht einschließlich Copolymeren und Terpolymeren mit sich wiederholenden Amideinheiten innerhalb der Polymerkette. Polyamide können durch Polymerisation von einem oder mehreren ϵ -Lactamen hergestellt werden, wie Caprolactam, Pyrrolidion, Lauryllactam und Aminoundecansäurelactam oder Aminosäure, oder durch Kondensation von zweibasigen Säuren und Diaminen. Sowohl faserbildende Nylon-Materialien als auch Nylon-Materialien von Formungsqualität sind geeignet. Beispiele für solche Polyamide sind Polycaprolactam (Nylon-6), Polylauryllactam (Nylon-12), Polyhexamethylenadipamid (Nylon-6,6), Polyhexamethylenazelaamid (Nylon-6,9), Polyhexamethylensebacamid (Nylon-6,10), Polyhexamethylenisophthalamid (Nylon-6,IP) und das Kondensationsprodukt von 11-Aminoundecansäure (Nylon-11). Weitere Beispiele für befriedigende Polyamide (insbesondere jene mit einem Erweichungspunkt unter 275°C) sind in 16 *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY* 1-105 (John Wiley & Sons 1968), *CONCISE ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING* 748-761 (John Wiley & Sons, 1990) und 10 *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY* 392-414 (John Wiley & Sons 1969) beschrieben. Im Handel erhältliche thermoplastische Polyamide können vorteilhaft zur Durchführung dieser Erfindung verwendet werden, wobei lineare kristalline Polyamide mit einem Erweichungspunkt oder Schmelzpunkt zwischen 160 und 260°C bevorzugt sind.

[0054] Geeignete verwendbare thermoplastische Polyester schließen die Polymerreaktionsprodukte von einem oder einer Mischung von aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäureestern von Anhydriden und einem oder einer Mischung von Diolen ein. Zu Beispielen für befriedigende Polyester gehören Poly(trans-1,4-cyclohexylen), C₂₋₆-Alkandicarboxylate wie Poly(trans-1,4-cyclohexylensuccinat) und Poly(trans-1,4-cyclohexylenadipat); Poly(cis- oder trans-1,4-cyclohexandimethylen)alkandicarboxylate wie Poly(cis-1,4-cyclohexan-di-methylen)oxalat und Poly-(cis-1,4-cyclohexan-di-methylen)succinat, Poly(C₂₋₄-alkylenterephthalate) wie Polyethylenterephthalat und Polytetramethylenterephthalat, Poly(C₂₋₄-alkylenisophthalate) wie Polyethylenisophthalat und Polytetramethylenisophthalat und ähnliche Materialien. Bevorzugte Polyester leiten sich von aromatischen Dicarbonsäuren ab, wie Naphthalin- oder Phthalsäuren und C₂- bis C₄-Diolen, wie Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat. Bevorzugte Polyester haben einen Schmelzpunkt im Bereich von 160°C bis 260°C.

[0055] Thermoplastische technische Poly(phenylenether)harze, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind wohl bekannte, im Handel erhältliche Materialien, die durch die oxidative Kopplungspolymerisation von alkylsubstituierten Phenolen hergestellt werden. Sie sind allgemein lineare amorphe Polymere mit einer Glasübergangstemperatur im Bereich von 190°C bis 235°C. Diese Polymere, ihr Herstellungsverfahren und Gemische mit Polystyrol sind ferner in der US-A-3 383 435 beschrieben.

[0056] Andere thermoplastische Harze, die verwendet werden können, schließen die Polycarbonatanaloga der oben beschriebenen Polyester ein, wie segmentiertes Poly(ether-co-phthalate); Polycaprolactonpolymere; Styrolharze wie Copolymere von Styrol mit weniger als 50 Mol.% Acrylnitril (SAN) und harzartige Copolymere von Styrol, Acrylnitril und Butadien (ABS); Sulfonpolymere wie Polyphenylsulfon; Copolymere und Homopolymere von Ethylen und C₂- bis C₈- α -Olefine, gemäß einer Ausführungsform ein Homopolymer aus von Propylen abgeleiteten Einheiten und gemäß einer anderen Ausführungsform ein statistisches Copolymer oder Blockcopolymer aus von Ethylen abgeleiteten Einheiten und von Propylen abgeleiteten Einheiten und ähnliche technische Harze, wie sie in der Technik bekannt sind.

[0057] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auch eine oder mehrere Füllstoffkomponenten einschließen, wie Calciumcarbonat, Ton, Glimmer, Siliciumdioxid und Silikate, Talkum, Titandioxid und Ruß. Gemäß einer Ausführungsform ist der Füllstoff Ruß oder modifizierter Ruß. Der bevorzugte Füllstoff ist Ruß von Semiverstärkungsqualität und ist in einem Gehalt von 10 bis 150 phr des Gemisches, insbesondere 30 bis 120 phr vorhanden. Brauchbare Rußsorten, die in RUBBER TECHNOLOGY 59-85 (1995) beschrieben sind, liegen im Bereich von N110 bis N990. Besonders wünschenswerte Ausführungsformen des erfindungsgemäß beispielsweise in Reifenlaufflächen brauchbaren Rußes sind N229, N351, N339, N220, N234 und N110, bereitgestellt gemäß ASTM (D3037, D1510 und D3765). Ausführungsformen von erfindungsgemäß beispielsweise in Seitenwänden von Reifen brauchbarem Ruß sind N330, N351, N550, N650, N660 und N762. Ausführungsformen von erfindungsgemäß beispielsweise in Zwischenlagen von Reifen brauchbarem Ruß sind N550, N650, N660, N762 und N990.

[0058] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann gegebenenfalls Härtungssysteme einschließen, die die funktionalisierte elastomere Copolymerkomponente des Gemisches härten können, um vulkanisierbare Zusammensetzungen zu liefern. Geeignete Härtungssysteme für die erfindungsgemäße elastomere Copolymerkomponente schließen organische Peroxide, Zinkoxid in Kombination mit Zinkstearat oder Stearinsäure und gegebenenfalls einen oder mehrere der folgenden Beschleuniger oder Vulkanisierungsmittel ein: Permalux (Di-ortho-tolylguanidinsalz von Dicatecholborat), HVA-2 (m-Phenyl-bis-maleimid), Zisnet (2,4,6-Trimer-capto-5-triazin), ZDEDC (Zinkdiethyldithiocarbamat) und andere Dithiocarbamate, Tetron A (Dipentamethylenthuramhexasulfid), Vultac-5 (alkyliertes Phenoldisulfid), SP1045 (Phenol-Formaldehyd-Harze), SP1056 (bromiertes Alkylphenol-Formaldehyd-Harz), DPPD (Diphenyl-Phenylendiamin), Salicylsäure (o-Hydroxybenzoesäure), Holzharz (Abietinsäure), und TMTDS (Tetramethylthiuramdisulfid) in Kombination mit Schwefel. Die Zusammensetzung kann auch mit Ultraviolettlicht oder Elektronenbestrahlung gehärtet werden.

[0059] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch andere konventionelle Additive enthalten, wie Farbstoffe, Pigmente, Antioxidantien, Wärme- und Lichtstabilisatoren, Weichmacher, Öle und andere Bestandteile, die in der Technik bekannt sind.

[0060] Das Mischen der Komponenten kann durchgeführt werden, indem die Polymerkomponenten und der Ton in Form eines Interkalats in irgendeiner geeigneten Mischvorrichtung wie einem BanburyTM-Mischer, BrabenderTM-Mischer oder vorzugsweise einem Mischer/Extruder kombiniert und bei Temperaturen im Bereich von 120°C bis zu 300°C unter Bedingungen mit ausreichender Scherung gemischt werden, um das Abblättern und gleichförmige Dispergieren des Ton-Interkalats in dem Polymer unter Bildung des Nanoverbundwerk-

stoffs zu ermöglichen.

[0061] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zu verschiedenen geformten Gegenständen einschließlich Fasern, Folien, Industrieteilen wie Automobilteilen, Haushaltsgeräten, Konsumprodukten, Verpackungen und dergleichen extrudiert, formgepresst, blasgeformt oder spritzgegossen werden. Die resultierenden Gegenstände zeigen sowohl hohe Schlagfestigkeit als auch niedrige Dampfdurchlässigkeit. Die hier beschriebene Zusammensetzung ist insbesondere für Luftsperranordnungen wie Blasen und Zwischenlagen und Innenschläuche für Automobile (einschließlich Lastwagen, Nutz- und Personenfahrzeuge) oder die Luftfahrt geeignet.

[0062] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst somit einen Nanoverbundwerkstoff, der ein oder mehrere Tone, Interpolymer, ein oder mehrere Abblätterungsadditiv(e) umfasst, wobei das/die Abblätterungsadditiv(e) Amin mit der Struktur $R^2R^3R^4N$ ist, in der R^2 , R^3 und R^4 C_1 - bis C_{20} -Alkyle oder Alkene sind, die gleich oder verschieden sein können. Diese Zusammensetzung ist für solche Gegenstände wie Luftreifenkomponenten, insbesondere Laufflächen, Seitenwände, Zwischenlagen und Innenschläuche geeignet. Die Zusammensetzung ist insbesondere für Luftsperranordnungen wie Blasen und Zwischenlagen für Reifen und Innenschläuche geeignet. Die Zusammensetzung kann auch ein oder mehrere polyfunktionale Härtungsmittel wie oben beschrieben umfassen.

[0063] Eine andere Ausführungsform des für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeigneten Interpolymers kann als Polyisobutyleninterpolymer beschrieben werden, das 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% von para-Methylstyrol abgeleitete Einheiten und von 0,2 Mol.-% bis 1,5 Mol.-% von para-Brommethylstyrol abgeleiteten Einheiten umfasst, bezogen auf das Gewicht des Interpolymers.

[0064] Gemäß einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder erfindungsgemäßen Luftsperranordnung ist das Interpolymer ein Copolymer aus von C_4 - bis C_7 -Isomonoolefin abgeleiteten Einheiten, von para-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten und von para-(Halogenmethylstyrol) abgeleiteten Einheiten, wobei die von para-(Halogenmethylstyrol) abgeleiteten Einheiten in 0,4 bis 1,5 Mol.-% vorhanden sind, bezogen auf die Gesamtanzahl der Mole an von Monomer abgeleiteten Einheiten, die gemäß einer Ausführungsform in das Interpolymer eingebaut worden sind, und das para-Methylstyrol ist von 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gewicht des Interpolymers.

[0065] Gemäß einer Ausführungsform der Zusammensetzung kann das Abblätterungsamin so beschrieben werden, dass mindestens R^2 C_{14} - bis C_{20} -Alkyl oder -Alken ist. Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das Abblätterungsmittel ausgewählt aus N,N-Dimethyloctadecylamin, N,N-Dioctadecylmethylamin, Di(hydriertes Talgalkyl)methylamin, Polytetrahydrofuran mit endständigem Amin und Mischungen derselben.

[0066] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das Abblätterungsmittel eine Thiosulfatverbindung oder andere Verbindung ausgewählt aus Strukturen, die durch die Formel $Z-R^7-Z'$ beschrieben werden, wobei R^7 einer von einem C_1 - bis C_{15} -Alkyl-, C_2 - bis C_{15} -Alkenyl- und cyclischem aromatischem C_6 - bis C_{12} -Anteil ist, der substituiert oder unsubstituiert ist; und Z und Z' gleich oder verschieden und eines von einer Thiosulfatgruppe, Mercaptogruppe, Aldehydgruppe, Carbonsäuregruppe, Peroxidgruppe, Alkenylgruppe oder anderer ähnlicher Gruppe sind, die zu intermolekularer oder intramolekularer Vernetzung von einem oder mehreren Strängen eines Polymers mit reaktiven Gruppen, wie Ungesättigkeit, in der Lage sind. Gemäß einer Ausführungsform ist die Thiosulfatverbindung Hexamethylenammoniumthiosulfat.

[0067] Gemäß einer anderen Ausführungsform ist das eine oder sind die mehreren polyfunktionalen Härtungsmittel, falls vorhanden, ausgewählt aus Strukturen, die durch die Formel $Z-R^7-Z'$ beschrieben werden, wobei R^7 einer von einem C_1 - bis C_{15} -Alkyl-, C_2 - bis C_{15} -Alkenyl- und cyclischem aromatischem C_6 - bis C_{12} -Anteil ist, der substituiert oder unsubstituiert ist; und Z und Z' gleich oder verschieden und eines von einer Thiosulfatgruppe, Mercaptogruppe, Aldehydgruppe, Carbonsäuregruppe, Peroxidgruppe, Alkenylgruppe oder anderer ähnlicher Gruppe sind, die zu intermolekularer oder intramolekularer Vernetzung von einem oder mehreren Strängen eines Polymers mit reaktiven Gruppen, wie Ungesättigkeit, in der Lage sind. Beispiele für solche Strukturen schließen Hexamethylenbis(natriumthiosulfat) und Hexamethylenbis(zimtaldehyd) und Mischungen davon ein. Diese "polyfunktionalen Härtungsmittel" können als Abblätterungsadditiv allein dienen, oder können als Härtungsmittel zusätzlich zu einem anderen Abblätterungsadditiv gemäß einer Ausführungsform der Zusammensetzung dienen.

[0068] Gemäß einer Ausführungsform ist das Abblätterungsadditiv in dem Nanoverbundwerkstoff in 0,1 bis 30 phr und gemäß einer anderen Ausführungsform von 5 bis 20 phr vorhanden.

[0069] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Zusammensetzung ist der Alkylamin-abgeblätterte Ton ein Dimethyl(talgalkyl)octylammoniummethylsulfat-abgeblätterter Ton und ist in dem Nanoverbundwerkstoff gemäß einer anderen Ausführungsform von 0,3 bis 20 phr vorhanden. Gemäß einer noch anderen Ausführungsform ist der Alkylamin-abgeblätterte Ton ein Dimethyldi(hydriertes Talgalkyl)ammoniumchlorid-abgeblätterter Ton.

[0070] Gemäß einer anderen Ausführungsform kann die Zusammensetzung oder Luftsperrmittel umfassen, wie Zink, Zinkstearat, Stearinsäure, Schwefel und Mischungen derselben und andere Metalle, Metalloxide und Metall-Carbonsäure (Fettsäure)-Komplexe, die in der Kautschukhärtungstechnik üblich sind.

[0071] Gemäß einer noch anderen Ausführungsform wird der Ton vor dem Mischen mit dem Interpolymer vorbehandelt; das Interpolymer, Ton oder Abblätterungsadditiv werden gemäß einer noch anderen Ausführungsform zusammengegeben (somit nicht vorbehandelt).

[0072] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Testverfahren und Beispiele

Durchlässigkeitsprüfung

[0073] Alle Probestücke wurden unter langsamem Abkühlen formgepresst, um defektfreie Kissen zu liefern. Für die Kautschukproben wurde eine Druck- und Härtungspresse verwendet. Die typische Dicke eines formgepressten Kissens war bei Verwendung einer Arbor-Presse um die 15 mil (38,1 μm), danach wurden aus geformten Kissen für Durchlässigkeits-tests Scheiben mit 2" (5,08 cm) Durchmesser ausgestanzt. Diese Scheiben wurden in einem Vakuumofen bei 60°C vor der Messung über Nacht konditioniert. Die Sauerstoffdurchlässigkeitsmessungen erfolgten mit einem Mocon OX-TRAN 2/61 Durchlässigkeitstestgerät bei 40°C gemäß dem Prinzip von R. A. Pasternak et. al. in 8 JOURNAL OF POLYMER SCIENCE: PART A-2 467 (1970). So hergestellte Scheiben wurden auf einer Schablone montiert und mit Vakuumfett versiegelt. 10 psi (68,95 kPa) Stickstoff wurden auf einer Seite der Scheibe gehalten, während auf der anderen Seite 10 psi (68,95 kPa) Sauerstoff gehalten wurden. Unter Verwendung des Sauerstoffsensors auf der Stickstoffseite konnte der Anstieg der Sauerstoffkonzentration auf der Stickstoffseite im Zeitverlauf aufgezeichnet werden. Die für Sauerstoff zum Durchdringen der Scheibe erforderliche Zeit oder die Zeit, die die Sauerstoffkonzentration auf der Stickstoffseite zum Erreichen eines konstanten Werts brauchte, wurde aufgezeichnet und zur Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit verwendet.

[0074] Das Mischen von BIMS mit Cloisit-Ton und Aminen wurde mit einem BrabenderTM-Mischer bei 150°C und 60 UpM durchgeführt. Härtungsmittel wurden anschließend in einer Mühle zugegeben. Cloisit-Tone wurden vor ihrer Verwendung beim Mischen über Nacht getrocknet. Die Zusammensetzungen dieser Gemische sind in Tabelle 2 aufgeführt. Tertiäre Amine wurden in 0,5 beziehungsweise 1 Moläquivalent Brom zugegeben. Kautschuk und tertiäre Amine wurden zuerst über 6 Minuten zugegeben, anschließend Cloisit-Ton über weitere 5 Minuten. Alle BIMS-Gemische wurden gehärtet, um Kissen für die Durchlässigkeitsmessung mit einem Mocon-Durchlässigkeitstestgerät herzustellen. Durchlässigkeitswerte sind in den Tabellen 2 bis 5 für die ausgewählten Zusammensetzungen 1A–8A, 1B–8B, 1C–8C und 1D–4D aufgeführt. Die Daten zeigen, dass die Zugabe der tertiären Amine und polyfunktionalen Härtungsmittel die Luftundurchlässigkeit des BIMS-Interpolymers verbessert. Die Zugabe eines vorbehandelten Tons zusammen mit dem tertiären Amin verbessert, wie in Tabelle 4 gezeigt wird, die Luftundurchlässigkeit der BIMS-Interpolymerproben 3C und 7C weiter. In Tabelle 5 wird gezeigt, dass die Zugabe des behandelten Tons und Amins die Luftdurchlässigkeit eines BIMS-Interpolymers mit einem Bromgehalt von 1,2 Mol.% verbessert.

[0075] Die Sauerstoffdurchlässigkeit ($\text{cm}^3 \cdot \text{mil} / (\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{mm Hg})$) der erfindungsgemäßen Nanoverbundwerkstoffe bei 40°C liegt bei einer Ausführungsform im Bereich von weniger als 20 $\text{cm}^3 \cdot \text{mil} / (\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{mm Hg})$ und bei einer anderen Ausführungsform von weniger als 18 $\text{cm}^3 \cdot \text{mil} / (\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{mm Hg})$ und bei einer weiteren Ausführungsform von weniger als 15 $\text{cm}^3 \cdot \text{mil} / (\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{mm Hg})$ und bei einer noch anderen Ausführungsform wünschenswerterweise von weniger als 13 $\text{cm}^3 \cdot \text{mil} / (\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{mm Hg})$ und gemäß einer noch anderen Ausführungsform von weniger als 10 $\text{cm}^3 \cdot \text{mil} / (\text{m}^2 \cdot \text{Tag} \cdot \text{mm Hg})$.

[0076] Ausführungsformen des fertigen erfindungsgemäßen Nanoverbundwerkstoffs sind als Luftsperrmittel brauchbar, wie sie zur Herstellung von Zwischenlagen für Motorfahrzeuge verwendet werden. Die Nanoverbundwerkstoffe sind insbesondere brauchbar in Zwischenlagen und Innenschläuchen für Gegenstände wie Lastwagenreifen, Busreifen, Personenkraftwagen, Motorradreifen, off-Road-Reifen und dergleichen. Die ver-

besserte Wärmealterungsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Zwischenlagenzusammensetzung macht sie besonders geeignet zur Verwendung in Lastwagenreifen, um die Runderneuerungsfähigkeit des Reifens zu erhöhen.

[0077] Obwohl die vorliegende Erfindung in Bezug auf spezielle Ausführungsformen beschrieben und veranschaulicht worden ist, werden Durchschnittsfachleute erkennen, dass sich daraus viele Varianten ergeben, die hier nicht notwendigerweise illustriert sind. Aus diesem Grund sollte daher nur auf die angefügten Ansprüche verwiesen werden, um den wahren Umfang der vorliegenden Erfindung zu ermitteln.

Tabelle 1. Materialbeschreibung

Bezeichnung	Beschreibung	Material
BIMS 8-94	BIMS 89-4 Kautschuk, 45 ML*, 0,75 Mol % Br, 5 Gew.-% PMS	EXXPRO 89-4, ExxonMobil Chemical
BIMS 3035	BIMS 3035 Kautschuk, 45 ML*, 0,48 Mol % Br, 5 Gew.-% PMS	EXXPRO Elastomers 3035, ExxonMobil Chemical
BIMS 3745	BIMS 3745 Kautschuk, 45 ML*, 1,2 Mol % Br, 7,5 Gew.-% PMS	EXXPRO Elastomers 3745, ExxonMobil Chemical
DM16D	tertiäres Amin, Hexadecyldimethylamin	Armeen DM16D, Akzo Nobel Chemical
M2HT	tertiäres Amin, Di(hydriertes talgalkyl)-methylamin**	Armeen M2HT, Akzo Nobel Chemical
6A	Montmorillonit-Ton, behandelt mit Dimethyl-di(hydriertes talgalkyl)-ammoniumchlorid	Cloisit 6A, Southern Clay
Na	Montmorillonit-Ton mit Na-Gegenionen	Cloisit Na, Southern Clay
HTS	Hexamethylenbisthiosulfat-Dinatriumsalz	Flexsys Duralink HTS
Acetylenruß	Ruß	z. B. Harwick Standard; R.T. Vanderbilt; Degussa-Huls.
THF-N	Polytetrahydrofuran mit endständigem Amin	Aldrich Chemical

*: ML ist die Mooney-Viskosität (1 + 8), gemessen bei 125°C und etwa 1 s⁻¹.

** : hydrierter Talg enthält gesättigte 3,5% C₁₄, 0,5% C₁₅, 31% C₁₆, 1% C₁₇, 61% C₁₈ und ungesättigte 3% C₁₈ (2/3 der Alkylgruppe ist C₁₈).

Tabelle 2. BIMS-Tongemische mit DM16D/M2HT und Na (unbehandelter Ton)

Komponente (phr)	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
BIMS 8-94	200	200	200	200	180	180	180	180
Na (Ton)	10	10	10	10	18	18	18	18
DM16D (t-Amin)	3,6	7,2	0	0	3,2	6,4	0	0
M2HT (t-Amin)	0	0	7	14	0	0	6,3	12,6
ZnO	2	2	2	2	1,8	1,8	1,8	1,8
Zn-Stearat	2	2	2	2	1,8	1,8	1,8	1,8
Stearinsäure	4	4	4	4	3,6	3,6	3,6	3,6
Durchlässigkeit (cm ³ mil/(m ² Tag mmHg))			25,1	26,9			22,3	25,4

Tabelle 3. BIMS-Tongemische mit HTS/THF-N

Komponente (phr)	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B
BIMS 3035	100	100	100	100	100	100	100	100
THF-N (Amin)	0	0	0	0	0	0	1	1
6A (Ton)	0	0	9	0	9	0	0	0
Na (Ton)	0	0	0	9	0	9	9	9
Ruß	30	30	30	30	30	30	30	30
Zinkoxid	2	0	2	2	0	0	2	0
Zinkoctoat	0	2	0	0	2	2	0	2
HTS (Thiosulfat)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Durchlässigkeit (cm ³ ·mil/(m ² ·Tag·mmHg))	19,1	19,9	18,7	16,9	19,3	17,0	17,1	16,8

Tabelle 4. BIMS-Tongemische mit DM16D/M2HT und 6A (behandelter Ton)

Komponente (phr)	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C	8C
BIMS 8-94	200	200	200	200	180	180	180	180
6A (Ton)	10	10	10	10	18	18	18	18
DM16D (Amin)	3,6	7,2	0	0	3,2	6,4	0	0
M2HT (Amin)	0	0	7	14	0	0	6,3	12,6
ZnO	2	2	2	2	1,8	1,8	1,8	1,8
Zn-Stearat	2	2	2	2	1,8	1,8	1,8	1,8
Stearinsäure	4	4	4	4	3,6	3,6	3,6	3,6
Durchlässigkeit (cm ³ ·mil/(m ² ·Tag·mmHg))	23,7	-	17,3	-	-	-	15,7	-

Tabelle 5. BIMS/CB-Kompounds, die Tone und DM16D/M2HT enthalten

Komponente (phr)	1D	2D	3D	4D
BIMS 3745	100	100	100	100
N660 (Ruß)	60	60	60	60
6A (Ton)	0	3	3	3
DM16D (Amin)	0	0	1,48	0
M2HT (Amin)	0	0	0	0,96
ZnO	1	1	1	1
MBTS	1,25	1,25	1,25	1,25
S	0,5	0,5	0,5	0,5
Stearinsäure	1	1	1	1
Durchlässigkeit (cm ³ ·mil/(m ² ·Tag·mmHg))	15,85	15,38	13,68	12,92

Patentansprüche

1. Nanoverbundwerkstoff, der Ton, Interpolymer, ein oder mehrere Abblätterungsadditive umfasst, wobei das eine oder die mehreren Abblätterungsadditiv(e) Amin mit der Struktur $R^2R^3R^4N$ umfasst (umfassen), in der R^2 , R^3 und R^4 C_1 - bis C_{20} -Alkyle oder Alkene sind, die gleich oder verschieden sein können, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abblätterungsadditiv aus Strukturen ausgewählt ist, die durch die Formel $Z-R^7-Z'$ beschrieben werden, in der R^7 eines von C_1 - bis C_{15} -Alkyl, C_2 - bis C_{15} -Alkenyl und cyclischem aromatischem C_6 - bis C_{12} -Anteil ist, die substituiert oder unsubstituiert sind; und Z und Z' gleich oder verschieden sind und eine von einer Thiosulfatgruppe, Mercaptogruppe, Aldehydgruppe, Carbonsäuregruppe, Peroxidgruppe, Alkenylgruppe oder anderen ähnlichen Gruppe sind, die zu intermolekularer oder intramolekularer Vernetzung eines oder mehrerer Stränge eines Polymers mit reaktiven Gruppen, wie Ungesättigkeit, in der Lage sind.
2. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Interpolymer ein Copolymer aus von C_4 - bis C_7 -Isomonoolefin abgeleiteten Einheiten, von para-Methylstyrol abgeleiteten Einheiten und von para-(Halogenmethylstyrol) abgeleiteten Einheiten ist.
3. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die von para-(Halogenmethylstyrol) abgeleiteten Einheiten in 0,1 bis 5 Mol.% in dem Interpolymer vorhanden sind.
4. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die von para-(Halogenmethylstyrol) abgeleiteten Einheiten in 0,4 bis 1,5 Mol.% in dem Interpolymer vorhanden sind.
5. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Interpolymer ein Butylkautschuk ist, der von C_4 - bis C_7 -Isoolefin abgeleitete Einheiten, von Multiolefin abgeleitete Einheiten und von halogeniertem Multiolefin abgeleitete Einheiten umfasst.
6. Nanoverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens R^2 C_{14} - bis C_{20} -Alkyl oder -Alken ist.
7. Nanoverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Abblätterungsadditiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N,N-Dimethyloctadecylamin, N,N-Dioctadecylmethylamin, Di(hydriertes Talgalkyl)methylamin, Polytetrahydrofuran mit endständigem Amin und Mischungen derselben.
8. Nanoverbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Abblätterungsadditiv eine Thiosulfatverbindung ist.
9. Nanoverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der ferner Ruß umfasst.
10. Nanoverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der ferner ein oder mehrere polyfunktionale(s) Härtungsmittel umfasst.
11. Nanoverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Abblätterungsadditiv in dem Nanoverbundwerkstoff in 0,1 bis 20 phr vorhanden ist.
12. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Abblätterungsadditiv in dem Nanoverbundwerkstoff in 0,2 bis 15 phr vorhanden ist.
13. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Abblätterungsadditiv ein mit Dimethyl(talgalkyl)octylammoniummethylsulfat abgeblätterter Ton oder ein mit Dimethyldi(hydriertes Talgalkyl)ammoniumchlorid abgeblätterter Ton ist.
14. Nanoverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der ferner ein Härtungsmittel umfasst.
15. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Härtungsmittel Zink, Zinkstearat, Stearinsäure, Schwefel und Mischungen derselben umfasst.
16. Nanoverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ton vorbehandelter Ton ist.

17. Nanoverbundwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der ferner Sekundärkautschuk ausgewählt aus Naturkautschuk, Polybutadienkautschuk, Nitrilkautschuk, Siliciumkautschuk, Polyisoprenkautschuk, Poly(styrol-co-butadien)kautschuk, Poly(isopren-co-butadien)kautschuk, Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk, Ethylen-Propylen-Kautschuk, bromiertem Butylkautschuk, chloriertem Butylkautschuk, halogeniertem Isopren, halogenierten Isobutylencopolymeren, Polychloropren, sternförmig verzweigtem Polyisobutylenkautschuk, sternförmig verzweigtem bromiertem Butylkautschuk, Poly(isobutylen-co-isopren)-Kautschuk; halogeniertem Poly(isobutylen-co-p-methylstyrol) und Mischungen derselben umfasst.

18. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die halogenierten Multiolefin-einheiten vorwiegend allylisch halogenierte Einheiten sind, die in mindestens 20 Mol.% vorhanden sind.

19. Zwischenlage, Luftblase oder Innenschlauch, die bzw. der den Nanoverbundwerkstoff gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche umfasst.

20. Reifen oder Luftsperrre, der bzw. die eine Zwischenlage, Luftblase oder einen Innenschlauch gemäß Anspruch 19 aufweist.

21. Nanoverbundwerkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Interpolymer mindestens ein Isobutyleninterpolymer umfasst, das 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% von para-Methylstyrol abgeleitete Einheiten und 0,2 Mol.% bis 1,5 Mol.% von para-Brommethylstyrol abgeleitete Einheiten umfasst, bezogen auf das Gewicht des Interpolymers.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen