

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2004-277699****(P2004-277699A)**(43) 公開日 **平成16年10月7日(2004.10.7)**(51) Int.Cl.<sup>7</sup>**C08L 15/02****C08K 3/34**

F I

C08L 15/02

C08K 3/34

テーマコード (参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-350639 (P2003-350639)  
 (22) 出願日 平成15年10月9日 (2003.10.9)  
 (31) 優先権主張番号 2406895  
 (32) 優先日 平成14年10月9日 (2002.10.9)  
 (33) 優先権主張国 カナダ (CA)

(71) 出願人 397042034  
 バイエル・インコーポレーテッド  
 カナダ・オンタリオ エヌ7テイ 7エム  
 2・サーニア・バイダルストリートサウス  
 1265  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100083356  
 弁理士 柴田 康夫  
 (74) 代理人 100104592  
 弁理士 森住 憲一  
 (74) 代理人 100122345  
 弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 充填剤を含むブチルエラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 ダイスエルおよびミル収縮が減少し、押出速度および耐熱空気老化性が改良されたゴム組成物、特にブロモブチルエラストマーを含む組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の所望によりハロゲン化された固体ブチルエラストマーおよび少なくとも1種のナノクレーを含んでなるゴム組成物。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも 1 種の所望によりハロゲン化された固体ブチルエラストマーおよび少なくとも 1 種のナノクレーを含んでなるゴム組成物。

**【請求項 2】**

ブチルエラストマーはハロゲン化ブチルエラストマーである請求項 1 に記載のゴム組成物。

**【請求項 3】**

ハロゲン化ブチルエラストマーは臭素化ブチルエラストマーである請求項 2 に記載のゴム組成物。

**【請求項 4】**

ナノクレーは、所望により有機的に変性されているモンモリロナイトである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のゴム組成物。

**【請求項 5】**

ナノクレーは有機的に変性されたものである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のゴム組成物。

**【請求項 6】**

0 . 0 1 ~ 1 0 phr のナノクレーを含む請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のゴム組成物。

**【請求項 7】**

さらに硬化系を含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のゴム組成物。

**【請求項 8】**

硬化系は、硫黄および / または硫黄化合物を含む請求項 7 に記載のゴム組成物。

**【請求項 9】**

ナノクレーを、所望によりハロゲン化された固体ブチルエラストマーおよび任意の他の成分と混合することからなる、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物の製造方法。

**【請求項 10】**

配合物を、混合後に加硫する請求項 9 に記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、少なくとも 1 種の所望によりハロゲン化された固体ブチルエラストマーおよび少なくとも 1 種のナノクレーを含んでなり、低下したダイスエルおよびミル収縮、改良された押出速度および耐熱空気老化性を有するゴム組成物、とりわけプロモブチルエラストマーを含む組成物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

強化用充填剤、例えばカーボンブラックおよびシリカがエラストマーコンパウンド（組成物）の強さおよび耐疲労性を大きく改良することは知られている。またエラストマーと充填剤との間で化学的相互作用が生じることも知られている。例えば、カーボンブラックと、高度不飽和エラストマー（例えば、ポリブタジエン（BR）およびスチレンブタジエンコポリマー（SBR））との間には良好な相互作用が生じるが、これは、このようなコポリマーに多数の炭素 - 炭素二重結合が存在するからである。ブチルエラストマーは、炭素 - 炭素二重結合を、BR または SBR に存在する二重結合の 10 分の 1 以下しか有することができず、ブチルエラストマーから製造されたコンパウンドは、カーボンブラックと低度にし

**【0003】**

ナノクレー（粘土）は、ナノメートル厚さの小板を有するナノメートル単位の大さの加工された粘土であり、粘土複合体が有機モノマーまたはポリマーと親和性を有するように変性することができる。典型的なナノクレーは、加工された天然スメクタイト粘土、例えば、ナトリウムまたはカルシウムモンモリロナイトであり、これらは、入手が容易で、

10

20

30

40

50

容易に採取でき、比較的安価であるので、ナノクレーを製造するのにまず選択される。しかしながら、天然粘土の不均質性は問題となりうる。この問題は、ヒドロタルサイトおよびラポナイトのような合成粘土を使用することにより解決することができる。これらの粘土は、「回廊空間」(gallery spacing)を供給し、選択された樹脂との相溶性を改良するために、有機的に処理されても、またされなくてもよい。ほとんどの処理は、オニウムイオン交換反応および/または双極子モーメント変化を含む。

#### 【0004】

ナノクレーは膨張粘土である。膨張粘土の構造および化学構成は、膨潤剤、典型的には水と相互作用するように、個々の小板が相互に分離されていることを意味する。

Cloisite(登録商標)ナノクレーは、Southern Clay Products, Inc.(米国テキサス州)により製造されている。この粘土は、モンモリロナイト粘土に基づく高アスペクト比添加剤である。

10

#### 【0005】

WO 98/56598 公報は、担体液体中に、(a)エラストマー(好ましくはブチル含有)ポリマー、(b)25を超えるアスペクト比を有する分散された剥脱層状充填剤、および(c)少なくとも1種の界面活性剤を含み、混合物中の固形分含量が30%未満であり、ポリマー(a)対充填剤(b)の比が20:1~1:1である、バリア被覆混合物を開示している。しかしながら、本発明は、固体エラストマーポリマーを教示し、界面活性剤を必要としない。水の不存在は、ポリマーの代わりに水と相互作用するために個々の小板が相互に必ずしも分離されていないことを意味する。加えて、固体ポリマーの使用は、製造工程でのコストを著しく低下させる。

20

【特許文献1】WO 98/56598

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

本発明は、少なくとも1種の所望によりハロゲン化された固体ブチルエラストマーおよび少なくとも1種のナノクレーを含んでなるゴム組成物を提供する。この組成物は、押出速度や低減されたダイスエールおよびミル収縮の点で、既知の充填剤含有組成物と比べて改良された特性を有する。

#### 【0007】

少なくとも1種のプロモブチルエラストマーを含むゴム組成物が特に興味深い。さらに、ナノクレーがスメクタイト粘土、特にモンモリロナイト粘土に基づくのが好ましく、Cloisite(登録商標)ナノクレーがより好ましい。

30

#### 【0008】

従って、他の要旨において、本発明は、任意に硬化系および/または他の添加剤の存在下に、所望によりハロゲン化された固体ブチルエラストマーの少なくとも1種を、ナノクレーの少なくとも1種、特にスメクタイト粘土、とりわけモンモリロナイト粘土、さらに好ましくはCloisite(登録商標)ナノクレーに基づくナノクレーと混合し、組成物を押出し、得られた充填剤を含有する所望によりハロゲン化されたブチルエラストマーの成形体を硬化することからなる方法を提供する。改良された加工性および耐熱老化性を有する硬化性組成物は、本発明の別の要旨を構成する。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

本明細書において使用する「ハロゲン化ブチルエラストマー」または「ハロブチルエラストマー」なる用語は、塩素化または臭素化ブチルエラストマーを意味する。臭素化ブチルエラストマーが好ましいので、本発明を、例としてプロモブチルエラストマーを取り上げて説明する。しかしながら、本発明は、非ハロゲン化または塩素化ブチルエラストマーの使用にも広げることができる。

#### 【0010】

本発明において用いるのに適している所望によりハロゲン化されたブチルエラストマー

50

は、臭素化ブチルエラストマーであるが、これに限定されない。このようなエラストマーは、イソブチレンと、1種またはそれ以上のコモノマー（通常、 $C_4 \sim C_6$  共役ジエン、好ましくはイソプレン、アルキル置換ビニル芳香族コモノマー、例えば  $C_1 \sim C_4$  アルキル置換スチレン）とのコポリマーであるブチルゴムの臭素化により製造することができる。市販されているこのようなエラストマーの例は、コモノマーがp-メチルスチレンである臭素化イソブチレンメチルスチレンコポリマー（BIMS）である。

#### 【0011】

臭素化ブチルエラストマーは、典型的に、1～3質量%のイソプレンおよび97～99質量%のイソブチレン（これらの量はポリマー中の炭化水素含有量に基づく）、並びに1～4質量%の臭素（これはプロモブチルポリマーに基づく）を含んでいる。代表的なプロモブチルポリマーは、ムーニー粘度（ASTM D1646、ML1+8(125)）で表して、28～55に相当する分子量を有する。

#### 【0012】

本発明において使用する場合、所望により臭素化されたブチルエラストマーは、好ましくは1～5質量%のイソプレンおよび95～99質量%のイソブチレン（これらの量はポリマー中の炭化水素含有量に基づく）、0.5～2.5質量%、より好ましくは0.75～2.3質量%の臭素（ハロゲン化されている場合であり、これは臭素化ブチルポリマーに基づく）を含んでいる。

#### 【0013】

他のエラストマーとの混合物を用いることは好ましくはなく、所望によりハロゲン化されたブチルエラストマーを単一のエラストマーとして用いるのが好ましい。混合物を用いるなら、他のエラストマーは、例えば天然ゴム、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンまたはポリクロロプレン、若しくはこれらエラストマーの1種またはそれ以上を含むエラストマーコンパウンドである。

#### 【0014】

適当なブチルエラストマーの例には、Bayer Butyl（登録商標）100、Bayer Butyl（登録商標）101-3、Bayer Butyl（登録商標）301およびBayer Butyl（登録商標）402（Bayer Inc. から市販）が含まれる。Bayer Butyl（登録商標）301は、 $51 \pm 5$  MUのムーニー粘度（ML1+8(125)）、1.85モル%の残留二重結合含有量および550000 g / モルの平均分子量（Mw）を有している。Bayer Butyl（登録商標）402は、 $33 \pm 4$  MUのムーニー粘度（ML1+8(125)）、2.25モル%の残留二重結合含有量および430000 g / モルの平均分子量（Mw）を有している。

#### 【0015】

適当な臭素化ブチルエラストマーの例には、Bayer Bromobutyl（登録商標）2030、Bayer Bromobutyl（登録商標）2040（BB2040）およびBayer Bromobutyl（登録商標）X2（Bayer Inc. から市販）が含まれる。Bayer BB2040は、 $39 \pm 4$  MUのムーニー粘度（ML1+8(125)）、 $2.0 \pm 0.3$  質量%の臭素含有量および500000 g / モルの平均分子量（Mw）を有している。

#### 【0016】

本発明は、特定のナノクレーに限定されない。すなわち、当業者に既知のあらゆるナノクレーが適している。しかしながら、所望により有機変性剤により変性された粉末天然スメクタイト粘土、例えばナトリウムまたはカルシウムモンモリロナイト、若しくは合成粘土、例えばヒドロタルサイトおよびラポナイトが好ましい。有機変性剤により変性された粉末モンモリロナイト粘土、例えば、 $(CH_3)_3 N^+(HT)_3$ （式中、HTは水素化獣脂（ $C_{18}$  約65%、 $C_{16}$  約30%、 $C_{14}$  約5%）である。）または $(CH_3)_3 N^+(CH_2-C_6H_5)(HT)$ （式中、HTは水素化獣脂（ $C_{18}$  約65%、 $C_{16}$  約30%、 $C_{14}$  約5%）である。）のハロゲン塩により変性されたモンモリロナイト粘土がさらに好ましい。これらの好ましい粘土は、Cloisite（登録商標）10A, 20A, 6A, 15A, 30B, 25A として入手できる。

#### 【0017】

本発明の組成物は、0.01～10 phr（ゴム100質量部あたり）、好ましくは1～5 phr

r、より好ましくは2～4 phrのナノクレーを含む。

【0018】

本発明の組成物は、好ましくはさらに、少なくとも1種の充填剤、例えば、カーボンブラックおよび/または無機充填剤、例えば、シリカ、珪酸塩、粘土（ペントナイトなど）、石膏、アルミナ、酸化アルミニウム、酸化マンガン、酸化カルシウム、二酸化チタン、タルクなど、およびこれらの混合物を含むことができる。

【0019】

好ましい無機充填剤は、1～100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～50  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは10～25  $\mu\text{m}$ の平均凝集粒径を有している。凝集粒子の10体積%未満が5  $\mu\text{m}$ 未満または50  $\mu\text{m}$ 超の粒径を有しているのが好ましい。適当な無定形乾燥シリカはしかも、DIN（ドイツ工業規格）66131に準じて測定して50～450  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、およびDIN 53601に準じて測定して150～500  $\text{g}/100\text{g}$ シリカのDBP吸着量、およびDIN ISO 787/11に準じて測定して0～10質量%の乾燥損失を有する。適当なシリカ充填剤は、HiSil（登録商標）210、HiSil（登録商標）233およびHiSil（登録商標）243としてPPG Industries Inc. から販売されている。また適当なのは、Bayer AG から販売のVulkasil（登録商標）S およびVulkasil（登録商標）N である。

【0020】

好ましいカーボンブラックは、ランプブラック、ファーンズブラックまたはガスブラック法により製造され、好ましくは20～200  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積（DIN 66131）を有するカーボンブラック、例えばSAF、ISAF、HAF、FEFまたはGPFカーボンブラックである。

【0021】

本発明の組成物に配合される充填剤の量は、広い範囲で変化させうる。充填剤は、好ましくは20～200 phr、より好ましくは50～150 phr の範囲の量で存在する。カーボンブラックと無機充填剤の混合物を使用するのが有利でありうる。

【0022】

充填剤入りコンパウンドを硬化して、改良された性質、例えば耐熱老化性を有する製品を得ることができる。硬化は、高エネルギー照射または硬化剤、例えば硫黄を用いて行うことができる。硫黄の好ましい量は、0.3～2.0 phr（ゴム100質量部あたり）である。活性剤、例えば酸化亜鉛を、5～0.5質量部の量で使用することもできる。他の成分、例えば、ステアリン酸、ロジン（例えば、Hercules Inc.（米国）製Pentalyn（登録商標））、油（例えば、Sunoco 製Sunpat（登録商標））、酸化防止剤、または促進剤（例えば、硫黄化合物（ジベンゾチアジルスルフィド（Bayer AG 製Vulkacit（登録商標）DM/C）など）も、硬化前にコンパウンドに添加することができる。次いで、硫黄硬化を既知の方法で行う。例えば、"Rubber Technology" 第3版の第2章 "The Compounding and Vulcanization of Rubber"（Chapman & Hall, 1995 出版）を参照することができる。

【0023】

ハロブチルエラストマーを硬化することが知られている他の硬化剤も使用することができる。BIIRを硬化するために、多くの化合物、例えば、ビスジエノフィル（例えば、HVA#2 = m-フェニレン-ビス-マレイミド）、フェノール樹脂、アミン、アミノ酸、過酸化物、酸化亜鉛などが知られている。これら硬化剤の組み合わせを使用してもよい。

【0024】

臭素化ブチルエラストマーに安定剤を添加することができる。適当な安定剤には、ステアリン酸カルシウムおよびエポキシ化大豆油が包含され、ハロゲン化ブチルゴム100質量部あたり0.5～5質量部の範囲の量で使用される。

【0025】

好ましくはハロゲン化されたブチルエラストマー、ナノクレー、任意に充填剤および添加剤を、適切には25～200 の範囲の温度で混合する。混合段階の1つでの温度は60 より高いのが好ましく、90～150 の範囲の温度が特に好ましい。一般に、混合時間は1時間を超えず、通常2～30分の範囲が適している。ブチルエラストマーおよびナノクレーを、他の成分を添加する前に少なくとも2分間混合するのが有利である。混合

は、二本ロールミキサーにより適切に行われる。二本ロールミキサーは、充填剤をエラストマー中に良好に分散させる。また、混合はバンバリーミキサー、ハーケ（Haake）またはブラベンダー小型密閉式ミキサーにより行うこともできる。押出機も、良好に混合でき、より短い混合時間が可能になるという更なる利点を有する。混合を1段または2段以上で行うことも可能である。さらに、混合を、異なる装置で行うことができ、例えば、第1段を密閉式ミキサーで行い、別の段階は押出機で行うことができる。

#### 【0026】

ゴムマスターバッチへの種々の成分の添加順序は重要ではないが、望ましくない予備的な架橋（スコーチ）を防止するために、硬化剤を最後の混合段階で添加するのが有利である。

10

#### 【0027】

好ましくはハロゲン化されたブチルエラストマーとナノクレーの組み合わせにより、充填剤入りコンパウンドに改良された性質をもたらすことができる。このような改良された性質には、より低いダイスエル、より小さいミル収縮、より短い押出時間および改良された耐熱老化性が、より小さいムーニースコーチと組み合わされて、包含される。（スコーチは、取り扱い中のコンパウンドの望ましくない予備的な（早期の）架橋である。）これらの性質により、架橋組成物は、多くの用途に特に適したものとなる。用途には、タイヤトレッドおよびタイヤ側壁、タイヤインナーライナー、タンクライニング、ホース、ローラー、コンベアベルト、硬化内袋（bladder）、ガスマスク、医薬品包装容器およびガスケットが含まれるが、これらに限定されるものではない。

20

#### 【0028】

以下の実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

##### 実施例

##### <試験の説明>

##### 硬化レオメトリー：

加硫は、Moving Die Rheometer（MDR 2000(E））により、1.7 Hzの振動数および3°アークを用い、166において30分の合計試験時間で行った。試験手順はASTM D-5289に従った。

#### 【0029】

##### コンパウンドムーニー粘度およびスコーチ：

これらの試験には大ローターを使用し、ASTM D-1646 法に従った。コンパウンドムーニー粘度は、試料を1分間予熱し、次いで、2 rpm で回転している粘度計円板により発生された剪断作用（4分間）の後にトルク（ムーニー粘度単位）を測定することにより、100で決定した。最小のトルク値から5ムーニー単位（t05）に上昇する時間として測定されるムーニースコーチ測定は、125で行った。

30

#### 【0030】

##### 応力 - 歪：

試料は、マクロシートを166で30分間硬化して調製し、その後、適当な試料を標準ASTM ダイCダンベルに型抜きした。試験は、ASTM D-412 方法Aに従い、23で行った。

40

#### 【0031】

##### 耐熱空気老化 / 応力 - 歪：

加硫したダンベルダイC試料を、熱風炉中、120で168時間老化させた、次いで23で試験した。この試験は、ASTM D-573に従った。

##### 硬度：

全ての硬度試験は、ASTM D-2240の必要条件に従って、A-2型デュロメータにより行った。

#### 【0032】

##### ミル収縮：

この試験は、ASTM D-917 方法Bに従った。試験は、70gのハロブチル試料について

50

、 5 0 （ロール温度）で行った。

Garvey ダイを用いたハーケ押出：3/4" スクリュー直径および10" のスクリュー長  
バレル温度を 1 0 0 に設定し、Garvey ダイは 1 0 5 に設定した。単一スクリュー  
を 4 5 rpmで回転させた。試験は、ASTM D-2230に従って行った。

【 0 0 3 3 】

< 成分および一般的な混合手順の説明 >

Cloisite (登録商標) 10A、20A、6A - モンモリロナイト - 有機変性 - Southern Clays  
の製品

Cloisite (登録商標) NA+ - モンモリロナイト - 未有機変性 - Southern Clays の製品

Bayer (登録商標) Bromobutyl 2030 - Bayer Inc. 製臭素化ブチルエラストマー

Sunpar (登録商標) 2280 - Sun Oil 製パラフィン油

Pentalyn (登録商標) A - Hercules, Inc. 製合成樹脂

ステアリン酸Emersol 132 NF - Acme-Hardesty Co. 製ステアリン酸

カーボンブラック, N660 - Cabot Corp. 製カーボンブラック

Vulkacit DM/C - Bayer AG 製ジベンゾチアジルジスルフィド (MBTS)

硫黄NBS - N.I.F.T.製硫黄

Kadox (登録商標) 920 grade PC 216 - St. Lawrence Chem. Inc. 製酸化亜鉛

10

【 0 0 3 4 】

臭素化ブチルエラストマーおよびナノクレーを、1 . 5 7 リットルバンバリー密閉式接  
線ミキサーにより、Mokonを 3 0 に設定し、ローター速度を 7 7 rpmに設定して 2 分間混  
合した。次いで、カーボンブラック、Pentalyn (登録商標)、ステアリン酸、Sunpar (登  
録商標) およびVulkacit (登録商標) をコンパウンドに加え、コンパウンドをさらに 4 分  
間混合した。冷却した試料に、硫黄NBS およびKadox (登録商標) を、1 0 インチ× 2 0  
インチミルにより、Mokon を 3 0 に設定して、3 0 で加えた。数回 4 分の 3 カットを  
行って、硬化剤をマスターバッチに均一に加え、次いで、コンパウンドの 6 エンド - ワイ  
ズパスを行った。

20

【 0 0 3 5 】

実施例 1

表 1 に従って 9 バッチを調製した。実施例 1 a 比較例である。

【 0 0 3 6 】

30

【表 1】

表 1 配合		1a/比較		1b		1c		1d		1e		1f		1g		1h	
実施例		なし		Cloisite® NA+		Cloisite® 10A		Cloisite® 10A		Cloisite® 20A		Cloisite® 20A		Cloisite® 6A		Cloisite® 6A	
ナノクレ-																	
ナノクレ-量 (phr)		0		2		2		4		2		4		2		4	
Bayer® Bromobutyl 2030 (phr)		100		100		100		100		100		100		100		100	
Carbon Black N 660 (phr)		60		60		60		60		60		60		60		60	
Pentalyn® A (phr)		4		4		4		4		4		4		4		4	
ステアリン酸 (phr)		1		1		1		1		1		1		1		1	
Sunpar® 2280		7		7		7		7		7		7		7		7	
Vulkacit® DM/C		1.3		1.3		1.3		1.3		1.3		1.3		1.3		1.3	
Sulfur NBS		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5		0.5	
Kadox® 920		3		3		3		3		3		3		3		3	



【表 2】

表 2 Moving Die Rheometer の結果

実施例	1a/比較	1b	1c	1c	1e	1f	1g	1h
ナノクレー	なし	Cloisite® NA+	Cloisite® 10A	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A	Cloisite® 20A	Cloisite® 6A	Cloisite® 6A
ナノクレー量 (phr)	0	2	2	4	2	4	2	4
MH (dN.m)	17.58	16.41	22.53	19.09	20.05	22.33	21.11	24.04
ML (dN.m)	4.92	4.83	4.79	4.79	4.6	4.36	4.56	4.64
MH-ML (dH.m)	12.66	11.58	17.74	14.3	15.45	17.97	16.55	19.4
Ts1 (min)	1.26	1.32	1.11	1.62	1.2	1.23	1.14	1.08
T'50 (min)	2.53	2.65	3.58	4.04	3.33	4.08	3.5	4.51
T'90 (min)	12.1	14.89	6.71	12.27	6.83	7.7	6.61	8.26

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3 加工特性

実施例 ナノクレー	1a/比較 なし	1b		1c		1d		1e		1f		1g		1h	
		Cloisite® NA+	2	Cloisite® 10A	2	Cloisite® 10A	4	Cloisite® 20A	2	Cloisite® 20A	4	Cloisite® 6A	2	Cloisite® 6A	4
ナノクレー量 (phr)	0	24.93	2	28.3	2	>30	4	28.18	2	>30	4	>30	2	>30	4
コンパウンドムーニースコーチ t05 (min)	22.45	60.5		60.7		59.6		59.2		57.1		57.7		59	
ML (1+4@100C) - (MU)	60.9	25.0		16.7		8.9		11.4		15.0		13.6		13.4	
Haake ダイスエル (%)	23.3	53		54		58		57		56		56		62	
Haake 押出速度 (cm/m)	52	17.3		16.7		15.3		16.7		12		16		12.7	
ミル収縮 (%)	20														

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

【表 4】

表 4 応力歪初期物性

実施例	1a/比較	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
ナノクレー	なし	Cloisite® NA+	Cloisite® 10A	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A	Cloisite® 20A	Cloisite® 6A	Cloisite® 6A
ナノクレー量 (phr)	0	2	2	4	2	4	2	4
シヨア硬さ A 2 装置 (pts)	59	58	62	64	64	64	60	64
極限引張強さ (MPa)	10.66	10.64	10.8	9.36	10.85	11.04	11.1	11.35
極限伸び (%)	735	725	630	536	678	624	698	612
応力 - 25% (MPa)	0.65	0.64	0.73	0.69	0.72	0.79	0.71	0.76
応力 - 50% (MPa)	0.81	0.81	0.9	0.86	0.89	0.98	0.89	0.99
応力 - 100% (MPa)	1.11	1.16	1.32	1.23	1.26	1.44	1.3	1.5
応力 - 200% (MPa)	2.24	2.4	2.87	2.6	2.63	3.08	2.81	3.33
応力 - 300% (MPa)	3.9	4.16	5.02	4.65	4.66	5.3	4.85	5.7

10

20

30

40

【表 5】

表 5 応力歪熱空気老化変化 (熱風炉中 120°C 168 時間)

実施例	1a/比較	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
ナノクレー	なし	Cloisite® NA+	Cloisite® 10A	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A	Cloisite® 20A	Cloisite® 6A	Cloisite® 6A
ナノクレー量 (phr)	0	2	2	4	2	4	2	4
シヨア硬さ変化 A2 装置 (pts)	6	7	-1	-2	-1	2	5	1
極限引張強さ変化 (%)	-9	-15	-11	7	-6	-7	-9	-14
極限伸び変化 (%)	-31	-37	-7	2	-16	-16	-22	-19
応力変化 - 25% (%)	40	48	11	17	31	25	32	37
応力変化 - 50% (%)	54	54	24	33	44	38	46	40
応力変化 - 100% (%)	97	77	44	56	71	59	71	52
応力変化 - 200% (%)	114	83	45	63	76	58	70	42
応力変化 - 300% (%)	80	59	25	40	48	36	45	23

10

20

30

40

## 【0041】

表 2 に示したデータは、特に比較コンパウンド 1 a と比較して、臭素化ブチルエラストマーバッチにナノクレーを添加した効果を明らかに示している。全ての最大トルク値は、粘土の添加 (1 c ~ 1 h) により増加している。このことは、ナノクレーの重要な強化効

50

果を示している。ナノクレーの有機的変性は、Cloisite Na+ が付加的な強化作用を示さないで、重要であることが分かる。同時に、Cloisite 10A、20Aおよび6Aを含むコンパウンドの最小トルク値は、比較 1 a および Cloisite Na+ 含有コンパウンド 1 b と比べてわずかに低い。より低い最小トルクは、加硫開始前のコンパウンドの良好な流動性を示唆している。トルク値（トルク差）は、比較 1 a およびコンパウンド 1 b に比べ、コンパウンド 1 c ~ 1 h ですべて、より大きく、ナノクレーにより生じた加硫前の改良された流動性およびより高い強化水準を反映している。

#### 【0042】

表 3 に示したデータは、比較 1 a およびコンパウンド 1 b と比べて、臭素化ブチルエラストマーバッチにナノクレーを添加したことによる加工上の利益を明らかに示している。コンパウンドムーニースコーチは、ナノクレーの添加により、実際に少なくとも 5 分延びている。クレーの添加は、成型および押出しの際に生じうる予備加硫を防止するのに役立つ。コンパウンドムーニー粘度は、ナノクレーを添加すると（コンパウンド 1 d ~ 1 h）わずかに低く、最大の効果（5%低下）は、4 phr の Cloisite 20A（コンパウンド 1 f）および 2 phr の Cloisite 6A（コンパウンド 1 g）について観察される。より低いコンパウンドムーニー粘度は、より良好な加工性を示唆している。Haake 押出し速度は、ナノクレーの添加によってより速くなり、4 phr の Cloisite 6A をプロモブチルマスターバッチに添加した場合（コンパウンド 1 h）、比較コンパウンドおよびコンパウンド 1 b に比べて 19% までの改良が達成される。より高い押出し速度は、全体の製造能力を高めるのに有利である。Haake 押出し Garvey ダイスエルは、ナノクレーを添加すると明らかに改良され、コンパウンド 1 a および 1 b の両方に比べて、35 ~ 62% 低下した。4 phr の Cloisite 6A の添加により、ダイスエルが最も改善された。ダイスエルは押出しに際して望ましくなく、この現象の低下は方法にとって有益である。ミル収縮の程度も、ナノクレーの添加により低下した。15 ~ 40% 未満の改良がミル収縮について観察された。4 phr の Cloisite 20A の添加（コンパウンド 1 f）により、ミル収縮が最も減少した。ミル収縮の減少は、例えば、タイヤ製造において、特に 2 つのコンパウンド末端を接合する必要がある場合に、重要である。

#### 【0043】

表 4 は、初期物理的特性に対するプロモブチルマスターバッチへのナノクレーの添加効果を示す。全ての目的および用途についてのプロモブチルマスターバッチにおける Cloisite Na+（コンパウンド 1 b）の非強化効果に注目することは重要であり、初期物理的特性は比較コンパウンドと同じである。ナノクレー（Cloisite 10A、20A および 6A）の添加により、高い硬さおよび弾性率（コンパウンド 1 c ~ 1 h）から理解されるように、コンパウンドはわずかに硬くかつ剛直になる。伸びのわずかな減少が、引張り特性にほとんど影響なく、認められる。

#### 【0044】

応力歪熱空気老化に対するプロモブチルマスターバッチへのナノクレーの添加効果は、表 5 に示されている。ナノクレーを添加することにより（コンパウンド 1 c ~ 1 h）、老化に際して硬さには最小の変化しか起こらず、プロモブチルコンパウンドの硬質化が防止される。同時に、比較コンパウンドに比べて応力値の小さい変化が、全てのナノクレー添加コンパウンドに見られる。伸びの変化も、ナノクレー添加コンパウンドではより小さく、最良の耐熱空気老化性は、Cloisite 10A（コンパウンド 1 c および 1 d）により示される。熱老化により生じるゴム劣化は、あらゆるゴムコンパウンドにおいて常に重要な問題である。なぜなら、劣化に対応して機械的性質が失われ、それにより、最終ゴム製品の機能寿命が制限されるからである。ナノクレーの添加により達成される改良された耐熱性は、ゴムコンパウンドの寿命を延長する重要な資質である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 リチャード・パザー

カナダ、エヌ7エス・3イー5、オンタリオ、サーニア、アランデイル・ドライブ943番

Fターム(参考) 4J002 AC121 DJ036 FA016

【 外国語明細書 】

**Filled Elastomeric Butyl Compounds****Field of the Invention**

The present invention relates to a rubber compound comprising at least one solid, preferably halogenated, butyl elastomer and at least one nanoclay that have decreased die swell and mill shrinkage, improved extrusion rates and hot air aging resistance, in particular compound comprising bromobutyl elastomers.

**Background of the invention:**

It is known that reinforcing fillers such as carbon black and silica greatly improve the strength and fatigue properties of elastomeric compounds. It is also known that chemical interaction occurs between the elastomer and the filler. For example, good interaction between carbon black and highly unsaturated elastomers such as polybutadiene (BR) and styrene butadiene copolymers (SBR) occurs because of the large number of carbon-carbon double bonds present in these copolymers. Butyl elastomers may have only one tenth, or fewer, of the carbon-carbon double bonds found in BR or SBR, and compounds made from butyl elastomers are known to interact poorly with carbon black.

Nanoclays are processed nanometer-scale clays having nanometer-thick platelets that can be modified to make the clay complexes compatible with organic monomers and polymers. Typically nanoclays are processed natural smectite clays, such as sodium or calcium montmorillonite, which have been the first choice for producing nanoclays, due to their availability, easy extraction, and relatively low cost. The heterogeneity of natural clay can be a problem, however. This can be overcome by using synthetic clays such as hydrotalcite and laponite. They may or may not be organically treated to provide "gallery spacing" and to promote compatibility with the resin of choice. Most treatments include onium ion substitution reactions and/or the dipole moment modification.

Nanoclays are expanding clays. The structure and chemical makeup of expanding clays means that individual platelets will separate from each other to interact with some swelling agent, typically water.

Cloisite® nanoclays are produced by Southern Clay Products, Inc., of Texas, USA. They are high aspect ratio additives based on montmorillonite clay.

PCT Patent Application WO-98/56598-A1 discloses barrier coating mixtures contain in a carrier liquid (a) an elastomeric (preferably butyl-containing) polymer; (b) a dispersed exfoliated layered filler having an aspect ratio greater than 25; and (c) at least one surfactant, wherein the solids content of the mixture is less than 30 % and the ratio of polymer (a) to filler (b) is between 20:1 and 1:1. However, the present invention teaches solid elastomeric polymers and does not require use of surfactants. The absence of water means that individual platelets will not necessarily separate from each other to interact with water instead of the polymer. Additionally, the use of solid polymers significantly decrease the cost of the manufacturing process.

### **Summary of the Invention:**

The present invention provides a rubber compound comprising at least one solid, optionally halogenated, butyl elastomer and at least one nanoclay. Those compounds have improved properties when compared to known filled rubber compositions with respect to extrusion rates and decreased die swell and mill shrinkage.

Of particular interest are rubber compounds comprising at least one bromobutyl elastomer. It is furthermore preferred that the nanoclay is based on a smectite clay, in particular a montmorillonite clay, even more preferred are Cloisite® nanoclays.

Accordingly, in a further aspect the present invention provides a process which comprises mixing at least one solid, optionally halogenated, butyl elastomer with at least one nanoclay, especially a nanoclay based on a smectite clay, in particular a montmorillonite clay, even more preferred a Cloisite® nanoclay, optionally in the presence of a curing system and/or



further additives, extruding the compound and curing the resulting shaped filled, optionally halogenated, butyl elastomer. The curable compound, having improved processability and heat aging properties forms another aspect of the invention.

### **Detailed Description of the Invention**

The phrase "halogenated butyl" or "halobutyl elastomer(s)" as used herein refers to a chlorinated or brominated butyl elastomer. Brominated butyl elastomers are preferred, and the invention is illustrated, by way of example, with reference to such bromobutyl elastomers. It should be understood, however, that the invention extends to the use of non-halogenated or chlorinated butyl elastomers.

Thus, optionally halogenated, butyl elastomers suitable for use in the practice of this invention include, but are not limited to, brominated butyl elastomers. Such elastomers may be obtained by bromination of butyl rubber which is a copolymer of isobutylene and one or more co-monomers, usually a C<sub>4</sub> to C<sub>6</sub> conjugated diolefin, preferably isoprene, alkyl-substituted vinyl aromatic co-monomers such as C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl substituted styrene. An example of such an elastomer which is commercially available is brominated isobutylene methylstyrene copolymer (BIMS) in which the co-monomer is p-methylstyrene.

Brominated butyl elastomer typically contains from 1 to 3 weight percent of isoprene and from 97 to 99 weight percent of isobutylene (based upon the hydrocarbon content of the polymer) and from 1 to 4 weight percent bromine (based upon the bromobutyl polymer). A typical bromobutyl polymer has a molecular weight, expressed as the Mooney viscosity (ASTM D1646, ML 1 + 8 at 125°C), of from 28 to 55.

For use in the present invention the optionally brominated butyl elastomer preferably contains in the range of from 1 to 5 weight percent of isoprene and from 95 to 99 weight percent of isobutylene (based upon the hydrocarbon content of the polymer) and from 0.5 to 2.5 weight percent,

preferably from 0.75 to 2.3 weight percent, of bromine (if halogenated and based upon the brominated butyl polymer).

It is preferred not to use mixtures with other elastomers but to use the optionally halogenated butyl elastomer as the sole elastomer. If mixtures are to be used, however, then the other elastomer may be, for example, natural rubber, polybutadiene, styrene-butadiene or poly-chloroprene or an elastomer compound containing one or more of these elastomers.

Examples of suitable butyl elastomers include Bayer Butyl® 100, Bayer Butyl® 101-3, Bayer Butyl® 301, and Bayer Butyl® 402 commercially available from Bayer Inc. Bayer Butyl® 301 has a Mooney viscosity (ML 1+8 @ 125°C) of  $51 \pm 5$  MU, an residual double bond content of 1.85 mol% and an average molecular weight (Mw) of 550,000 grams per mole. Bayer Butyl® 402 has a Mooney viscosity (ML 1+8 @ 125°C) of  $33 \pm 4$  MU, an residual double bond content of 2.25 mol% and an average molecular weight (Mw) of 430,000 grams per mole.

Examples of suitable brominated butyl elastomers include Bayer Bromobutyl® 2030, Bayer Bromobutyl® 2040 (BB2040), and Bayer Bromobutyl® X2 commercially available from Bayer Inc.. Bayer BB2040 has a Mooney viscosity (ML 1+8 @ 125°C) of  $39 \pm 4$  MU, a bromine content of  $2.0 \pm 0.3$  wt% and an average molecular weight of 500,000 grams per mole.

The present invention is not limited to a special nanoclay. Thus, any nanoclay known by the skilled in the art should be suitable. However, natural powdered, optionally modified with organic modifiers, smectite clays, such as sodium or calcium montmorillonite, or synthetic clays such as hydrotalcite and laponite are preferred. Powdered montmorillonite clays that have been modified with organic modifiers are even more preferred such as montmorillonite clays modified with halogen salts of  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{HT})_2$ , where HT is hydrogenated Tallow (~65% C<sub>18</sub>; ~30% C<sub>16</sub>; ~5% C<sub>14</sub>) or  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)(\text{HT})$ , where HT is hydrogenated Tallow (~65% C<sub>18</sub>; ~30% C<sub>16</sub>; ~5% C<sub>14</sub>). These preferred clays are available as Cloisite® clays 10A, 20A, 6A, 15A, 30B, 25A.

The inventive compound comprises in the range from 0.01 to 10 phr (per hundred parts of rubber) of nanoclay(s), preferably from 1-5 phr, more preferably from 2-4 phr of nanoclay(s).

The inventive compound preferably further comprises at least one filler such as carbon black and/or mineral fillers such as silica, silicates, clay (such as bentonite), gypsum, alumina, aluminum oxide, magnesium oxide, calcium oxide, titanium dioxide, talc and the like, as well as mixtures thereof.

Preferred mineral fillers have a mean agglomerate particle size between 1 and 100 microns, preferably between 10 and 50 microns and most preferably between 10 and 25 microns. It is preferred that less than 10 percent by volume of the agglomerate particles are below 5 microns or over 50 microns in size. A suitable amorphous dried silica moreover has a BET surface area, measured in accordance with DIN (Deutsche Industrie Norm 66131), of between 50 and 450 square meters per gram and a DBP absorption, as measured in accordance with DIN 53601, of between 150 and 400 grams per 100 grams of silica, and a drying loss, as measured according to DIN ISO 787/11, of from 0 to 10 percent by weight. Suitable silica fillers are available under the trademarks HiSil® 210, HiSil® 233 and HiSil 243 from PPG Industries Inc. Also suitable are Vulkasil® S and Vulkasil® N, from Bayer AG.

Preferred carbon blacks are those prepared by the lamp black, furnace black or gas black process and have preferably BET (DIN 66 131) specific surface areas in the range of from 20 to 200 m<sup>2</sup>/g, e.g. SAF, ISAF, HAF, FEF or GPF carbon blacks.

The amount of filler to be incorporated into the inventive compound can vary between wide limits. The filler(s) are preferably present in an amount in the range from 20-200 phr, more preferably 50-150 phr. It might be advantageous to use a mixture of carbon black(s) and mineral filler(s).

The filled compound can be cured to obtain a product, which has improved properties, for instance in heat aging. Curing can be effected with high-energy radiation or a curative, such as sulfur. The preferred amount of sulfur is in the range from 0.3 to 2.0 phr (parts by weight per hundred parts of

rubber). An activator, for example zinc oxide, may also be used, in an amount in the range of from 5 parts to 0.5 parts by weight. Other ingredients, for instance stearic acid, rosins (e.g. Pentalyn® of Hercules Inc., USA), oils (e.g. Sunpar® of Sunoco), antioxidants, or accelerators (e.g. a sulfur compound such as dibenzothiazyl disulfide (e.g. Vulkacit® DM/C of Bayer AG) may also be added to the compound prior to curing. Sulphur curing is then effected in the known manner. See, for instance, chapter 2, "The Compounding and Vulcanization of Rubber", of "Rubber Technology", 3<sup>rd</sup> edition, published by Chapman & Hall, 1995, the disclosure of which is incorporated by reference.

Other curatives known to cure halobutyl elastomers may also be used. A number of compounds are known to cure BIIIR such as bis dieneophiles (for example HVA#2 = m-phenylene-bis-maleimide), phenolic resins, amines, amino-acids, peroxides, zinc oxide and the like. Combinations of the aforementioned curatives may also be used.

A stabilizer may be added to the brominated butyl elastomer. Suitable stabilizers include calcium stearate and epoxidized soy bean oil, preferably used in an amount in the range from 0.5 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of the halogenated butyl rubber.

The preferably halogenated butyl elastomer, nanoclay, optionally filler and additives are mixed together, suitably at a temperature in the range of from 25 to 200°C. It is preferred that the temperature in one of the mixing stages be greater than 60°C, and a temperature in the range from 90 to 150°C is particularly preferred. Normally the mixing time does not exceed one hour; a time in the range from 2 to 30 minutes is usually adequate. It is advantageous to mix the butyl elastomer and nanoclay for at least 2 minutes before any other component is added. The mixing is suitably carried out on a two-roll mill mixer, which provides good dispersion of the filler within the elastomer. Mixing may also be carried out in a Banbury mixer, or in a Haake or Brabender miniature internal mixer. An extruder also provides good mixing, and has the further advantage that it permits shorter mixing times. It is also possible to carry out the mixing in two or more stages. Further, the

mixing can be carried out in different apparatuses, for example one stage may be carried out in an internal mixer and another in an extruder.

The order of addition of the different components to the rubber masterbatch is not critical, however, it might be advantageous to add the curatives in the last mixing step to prevent unwanted preliminary cross-linking (scorch).

The combination of the preferably halogenated butyl elastomer(s) with the nanoclay(s) results in improved properties for the filled compounds. These improved properties include lower die swell, less mill shrinkage, faster extrusion times and improved heat aging combined with a lower Mooney scorch (scorch is the unwanted preliminary cross-linking of the compound during handling). These render the cured compounds particularly suitable for a number of applications including, but not limited to, use in tire treads and tire sidewalls, tire innerliners, tank linings, hoses, rollers, conveyor belts, curing bladders, gas masks, pharmaceutical enclosures and gaskets.

The invention is further illustrated in the following examples and the accompanying figures.

**Examples:****Description of tests:*****Cure rheometry:***

Vulcanization was followed on a Moving Die Rheometer (MDR 2000(E)) using a frequency of oscillation of 1.7 Hz and a 3° arc at 166°C for 30 minutes total run time. The test procedure follows ASTM D-5289.

***Compound Mooney Viscosity and Scorch.***

A large rotor was used for these tests and ASTM method D-1646 was followed. The compound Mooney viscosity was determined at 100°C by preheating the sample 1 minute and then, measuring the torque (Mooney viscosity units) after 4 minutes of shearing action caused by the viscometer disk rotating at 2 r.p.m.. Mooney scorch measurements taken as the time from the lowest torque value to a rise of 5 Mooney units (t<sub>05</sub>) were carried out at 125 °C.

***Stress-strain.***

Samples were prepared by curing a macro sheet at 166°C for 30 minutes, after which the appropriate sample was die cut into standard ASTM die C dumbbells. The test was conducted at 23 °C and conforms to ASTM D-412 Method A.

***Hot air aging/stress-strain :***

Vulcanized dumbbell die C samples were aged for 168 hrs in a hot air oven at 120°C and then tested at 23°C. This test complies with ASTM D-573.

***Hardness:***

All hardness measurements were carried out with an A-2 type durometer following ASTM D-2240 requirements

***Mill Shrinkage.***

This test complies with ASTM D-917, Method B. The test is performed at 50°C (roll temperature) for 70g of halobutyl sample.

***Haake Extrusion with Garvey die: ¾" diameter screw and 10" screw length.***

The barrel temperature was set at 100°C while the Garvey die was at 105°C. The single screw was turning at 45 r.p.m.. Testing was carried out according to ASTM D-2230.

Description of Ingredients and General Mixing Procedure:

Cloisite® 10A, 20A, 6A - Montmorillonite – organically modified - products of Southern Clays

Cloisite® NA+ - Montmorillonite – not organically modified - a product of Southern Clays

Bayer® Bromobutyl 2030 – brominated butyl by Bayer Inc.

Sunpar® 2280 - paraffinic oil produced by Sun Oil.

Pentalyn® A –Synthetic Resin by Hercules, Inc.

Stearic acid Emersol 132 NF – stearic acid by Acme-Hardesty Co.

Carbon Black, N 660 – carbon black by Cabot Corp.

Vulkacit DM/C – dibenzothiazyl disulfide (MBTS) by Bayer AG

Sulfur NBS - sulfur by N.I.F.T.

Kadox® 920 grade PC 216 – zinc oxide by St. Lawrence Chem. Inc.

The brominated butyl elastomer and the nanoclay were mixed in a 1.57 liter Banbury internal tangential mixture with the Mokon set to 30 °C and a rotor speed of to 77 RPM for 2 minutes. Carbon black, Pentalyn®, stearic acid, Sunpar®, and Vulkacit® were then added to the compound and the compound was mixed for another 4 minutes. To the cooled sample, sulfur NBS and Kadox® was added on a 10" x 20" mill at 30°C with the Mokon set to 30 °C. Several three quarter cuts were performed to homogenize the curatives into the masterbatch followed by six end-wise passes of the compound.

**Example 1**

Nine batches were prepared according to Table 1. Example 1a is a comparative example.

TABLE 1 Formulations

Example	1a/control	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
Nanoclay	none	Cloisite® NA+	Cloisite® 10A	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A	Cloisite® 20A	Cloisite® 6A	Cloisite® 6A
Nanoclay amount (phr)	0	2	2	4	2	4	2	4
Bayer® Bromobutyl 2030 (phr)	100	100	100	100	100	100	100	100
Carbon Black N 660 (phr)	60	60	60	60	60	60	60	60
Pentalyn® A (phr)	4	4	4	4	4	4	4	4
Stearic acid (phr)	1	1	1	1	1	1	1	1
Sunpar® 2280	7	7	7	7	7	7	7	7
Vulkacit® DM/C	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Sulfur NBS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Kadox® 920	3	3	3	3	3	3	3	3

TABLE 2 Moving Die Rheometer Results

Example	1a/control	1b	1c	1c	1e	1f	1g	1h
Nanoclay	none	Cloisite® NA+	Cloisite® 10A	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A	Cloisite® 20A	Cloisite® 6A	Cloisite® 6A
Nanoclay amount (phr)	0	2	2	4	2	4	2	4
MH (dN.m)	17.58	16.41	22.53	19.09	20.05	22.33	21.11	24.04
ML (dN.m)	4.92	4.83	4.79	4.79	4.6	4.36	4.56	4.64
MH-ML (dH.m)	12.66	11.58	17.74	14.3	15.45	17.97	16.55	19.4
Ts1 (min)	1.26	1.32	1.11	1.62	1.2	1.23	1.14	1.08
T'50 (min)	2.53	2.65	3.58	4.04	3.33	4.08	3.5	4.51
T'90 (min)	12.1	14.89	6.71	12.27	6.83	7.7	6.61	8.26



**TABLE 3 Processing characteristics**

Example	1a/control	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
Nanoclay	none	Cloisite® NA+	Cloisite® 10A	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A	Cloisite® 20A	Cloisite® 6A	Cloisite® 6A
Nanoclay amount (phr)	0	2	2	4	2	4	2	4
Compound Mooney scorch t05 (min)	22.45	24.93	28.3	>30	28.18	>30	>30	>30
ML (1+4@100C) – (MU)	60.9	60.5	60.7	59.6	59.2	57.1	57.7	59
Haake Die Swell (%)	23.3	25.0	16.7	8.9	11.4	15.0	13.6	13.4
Haake Extrusion Rate (cm/m)	52	53	54	58	57	56	56	62
Mill Shrinkage (%)	20	17.3	16.7	15.3	16.7	12	16	12.7

**TABLE 4 Stress Strain Initial Physical Properties**

Example	1a/control	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
Nanoclay	none	Cloisite® NA+	Cloisite® 10A	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A	Cloisite® 20A	Cloisite® 6A	Cloisite® 6A
Nanoclay amount (phr)	0	2	2	4	2	4	2	4
Hard Shore A2 Inst. (pts)	59	58	62	64	64	64	60	64
Ultimate Tensile (MPa)	10.66	10.64	10.8	9.36	10.85	11.04	11.1	11.35
Ultimate Elongation (%)	735	725	630	536	678	624	698	612
Stress – 25% (MPa)	0.65	0.64	0.73	0.69	0.72	0.79	0.71	0.76
Stress – 50% (MPa)	0.81	0.81	0.9	0.86	0.89	0.98	0.89	0.99
Stress – 100% (MPa)	1.11	1.16	1.32	1.23	1.26	1.44	1.3	1.5
Stress – 200% (MPa)	2.24	2.4	2.87	2.6	2.63	3.08	2.81	3.33
Stress – 300% (MPa)	3.9	4.16	5.02	4.65	4.66	5.3	4.85	5.7

TABLE 5 Stress Strain Hot air aged Property changes (168hrs at 120C in hot air oven)

Example	1a/control	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h
Nanoclay	none	Cloisite® NA+	Cloisite® 10A	Cloisite® 10A	Cloisite® 20A	Cloisite® 20A	Cloisite® 6A	Cloisite® 6A
Nanoclay amount (phr)	0	2	2	4	2	4	2	4
Chg. Hard Shore A2 Inst. (pts)	6	7	-1	-2	-1	2	5	1
Chg. Ultimate Tensile (%)	-9	-15	-11	7	-6	-7	-9	-14
Chg. Ultimate Elongation (%)	-31	-37	-7	2	-16	-16	-22	-19
Chg. Stress – 25% (%)	40	48	11	17	31	25	32	37
Chg. Stress – 50% (%)	54	54	24	33	44	38	46	40
Chg. Stress – 100% (%)	97	77	44	56	71	59	71	52
Chg. Stress – 200% (%)	114	83	45	63	76	58	70	42
Chg. Stress – 300% (%)	80	59	25	40	48	36	45	23

The data in Table 2 clearly shows the effect of adding nanoclay to the brominated butyl elastomer batch, especially when compared to the control compound 1a. All maximum torque values increase upon clay addition (1c through 1h) showing an important reinforcing effect of the nanoclays. It can be seen that organic modification of the nanoclays is important as the Cloisite Na<sup>+</sup> does not provide additional reinforcement. At the same time, minimum torques values for compounds containing Cloisites 10A, 20A and 6A are slightly lower compared to both the control 1a and the Cloisite Na<sup>+</sup> containing compound 1b. Lower minimum torques are indicative of a better compound flow before the onset of vulcanization. Delta torque values are all larger in magnitude for compounds 1c – 1h compared to the control compound 1a and 1b and take into account the increased compound flow before vulcanization and the higher level of reinforcement caused by the nanoclays.

The data in Table 3 clearly shows the processing benefits of nanoclay addition to the brominated butyl elastomer batch compared to the control 1a and compound 1b. Compound Mooney Scorch is actually lengthened by at least 5 minutes by nanoclay addition. Clay addition would help prevent any prevulcanization that could take place during moulding or extruding. Compound Mooney viscosities are slightly lower upon nanoclay addition (compounds 1d – 1h) with the biggest effects (5% reduction) seen with 4 phr of Cloisite 20A (compound 1f) and 2 phr of Cloisite 6A (compound 1g). Lower compound Mooney viscosities are indicative of better processing. Haake extrusion rates are quicker by nanoclay addition with improvements of up to 19% compared to the control and compound 1b when 4 phr of Cloisite 6A is added to the bromobutyl masterbatch (compound 1h). Faster extrusion rates are advantageous for better increased overall production capabilities. Haake extrusion Garvey die swells are clearly improved upon nanoclay addition with a die swell reduction of 35 to 62 % compared to both compounds 1a and 1b. 4 phr of Cloisite 6A addition provided the most die swell improvement. Die swell is undesirable during extrusion and any reduction of this phenomenon would be beneficial to the process. The magnitude of mill shrinkage was also decreased by nanoclay addition. Improvements

anywhere from 15 to 40% less mill shrinkage was observed. 4 phr of Cloisite 20A (compound 1f) provided the biggest reduction in compound mill shrinkage. A reduction in mill shrinkage is important, for example, in tire building, especially when splicing is required between two compound ends.

Table 4 illustrates the effects of nanoclay addition in the bromobutyl masterbatch on initial physical properties. It is important to note the non reinforcing effect of Cloisite Na<sup>+</sup> in the bromobutyl masterbatch (compound 1b) as for all intents and purposes, its initial physical properties are the same as the control compound. Nanoclay addition (Cloisites 10A, 20A and 6A) causes a slight hardening and stiffening of the compound as seen by the higher hardness and moduli values (compounds 1c – 1h). A small reduction in elongation is noted with very little effect seen on tensile values.

The effect of nanoclay addition in the bromobutyl masterbatch on stress strain hot air aging is illustrated in table 5. It can be observed that nanoclay addition (compounds 1c – 1h) produces minimal changes in the hardness upon aging, preventing the hardening of the bromobutyl compound. At the same time, lower change in stress values are seen in all nanoclay compounds compared to the control. Elongation changes are also lower in the nanoclay compounds with the best hot air resistance shown by Cloisite 10A (compounds 1c and 1d). Rubber degradation brought about by heat aging is always a concern in any rubber compound because of the corresponding loss of mechanical properties which limits the functional life of the final rubber part. The improved heat resistance provided by nanoclay addition is considered as important asset, extending the life of the rubber compound.

**CLAIMS:**

1. A rubber compound comprising at least one solid optionally halogenated butyl elastomer and at least one nanoclay.
2. A compound according to claim 1, wherein the butyl is a halogenated butyl elastomer.
3. A compound according to claim 2, wherein the halogenated butyl is a brominated butyl elastomer.
4. A compound according to any of claims 1 to 3 wherein the nanoclay is a montmorillonite that optionally has been organically modified.
5. A compound according to any of claims 1-4 wherein the nanoclay has been organically modified.
6. A compound according to any of claims 1-5 wherein the compound comprises in the range from 0.01 – 10 phr of nanoclay(s).
7. A compound according to any of claims 1 to 6 wherein the compound further comprises a curing system.
8. A compound according to claim 7 wherein the curing system comprises sulfur and/or a sulfur compound.
9. A process for preparing a compound according to any of claims 1-8, wherein the nanoclay is admixed with the optionally halogenated butyl elastomer and optionally further components.
10. A process according to claim 9, wherein the compound is vulcanized subsequent to mixing.

**ABSTRACT**

The present invention relates to a rubber compound comprising at least one solid, optionally halogenated, butyl elastomer and at least one nanoclay that have decreased die swell and mill shrinkage, improved extrusion rates and hot air aging resistance in particular compound comprising bromobutyl elastomers and a process for the manufacturing of said compounds.