



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 07 334 T2** 2007.08.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 329 479 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 07 334.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 000 034.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.07.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/17** (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2368363 17.01.2002 CA

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Lanxess Inc., Sarnia, Ontario, CA

(72) Erfinder:

Resendes, Dr., Rui, Sarnia, Ontario N7S 4H7, CA

(74) Vertreter:

Zobel, M., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 51061 Köln

(54) Bezeichnung: **Mineral-gefüllte Elastomerenzusammensetzung**

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 betrifft mineralgefüllte halogenierte Butylelastomere, insbesondere Brombutylelastomere (BIIR).

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Es ist bekannt, dass verstärkende Füllstoffe wie zum Beispiel Ruß und Kieselsäure die Festigkeits- und Materialermüdungseigenschaften elastomerer Verbindungen deutlich verbessern. Es ist außerdem bekannt, dass es zwischen dem Elastomer und dem Füllstoff zu einer chemischen Wechselwirkung kommt. Zum Beispiel kommt es zwischen Ruß und hochgradig ungesättigten Elastomeren, wie zum Beispiel Polybutadien (BR) und Styrenbutadiencopolymeren (SBR), zu einer guten Wechselwirkung, was an der großen Anzahl von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegt, die in diesen Copolymeren vorhanden sind. Butylelastomere haben unter Umständen nur ein Zehntel, oder weniger, der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die man in BR oder SBR findet, und Verbindungen aus Butylelastomeren interagieren bekanntermaßen schlecht mit Ruß. Zum Beispiel führt eine Verbindung, die durch Vermischen von Ruß mit einer Kombination aus BR und Butylelastomeren hergestellt ist, zu BR-Domänen, die den größten Teil des Rußes enthalten, und Butyl-Domänen, die sehr wenig Ruß enthalten. Es ist außerdem bekannt, dass Butylverbindungen eine schlechte Abriebfestigkeit aufweisen.

[0003] Die kanadische Patentanmeldung 2,293,149 zeigt, dass es möglich ist, gefüllte Butylelastomerzusammensetzungen mit verbesserten Eigenschaften durch Kombinieren von Halobutylelastomeren mit Kieselsäure und spezifischen Silanen herzustellen. Diese Silane agieren als Dispergier- und Verbindungshilfsstoffe zwischen dem halogenierten Butylelastomer und dem Füllstoff. Allerdings ist ein Nachteil der Verwendung von Silanen das Freisetzen von Alkohol während des Prozesses der Herstellung und möglicherweise während der Gebrauchs des mittels dieses Prozesses hergestellten Fabrikats. Außerdem erhöhen Silane deutlich die Kosten des entstandenen Fabrikats.

[0004] Die gleichzeitig anhängige kanadische Patentanmeldung 2,339,080 offenbart, dass gefüllte Halobutylelastomerverbindungen, die bestimmte organische Verbindungen aufweisen, die mindestens eine basische stickstoffhaltige Gruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, die Wechselwirkung von Halobutylelastomeren mit Ruß und mineralischen Füllstoffen verbessern, was zu verbesserten Eigenschaften der Verbindung wie zum Beispiel Zugfestigkeit und Abrieb (DIN) führt. EP-A-0 857 752 lehrt eine Kautschukzusammensetzung enthaltend einen spezifischen Silanhaftvermittler.

Kurzdarstellung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen bereit, die Halobutylelastomere, mindestens einen mineralischen Füllstoff und eine Mischung aus mindestens einer Silazanverbindung und einem Additiv, enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und eine funktionelle Gruppe, enthaltend ein basisches Amin, aufweisen, wie in Anspruch 1 definiert. Die vorliegende Erfindung stellt gefüllte Halobutylelastomerzusammensetzungen, enthaltend Halobutylelastomeren, mindestens einen mineralischen Füllstoff und eine Mischung aus mindestens einer Silazanverbindung und dem Additiv. Insbesondere stellt sie ein Mittel bereit, um solche gefüllten Zusammensetzungen ohne Freisetzen von Alkohol und zu deutlich verringerten Kosten im Vergleich zu einschlägig bekannten Verfahren herzustellen.

[0006] Es ist überraschenderweise entdeckt worden, dass Mischungen aus Silazanverbindungen und dem Additiv, enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und eine funktionelle Gruppe, enthaltend ein basisches Amin, die Wechselwirkung von Halobutylelastomeren mit mineralischen Füllstoffen verbessern, was zu verbesserten Eigenschaften der Verbindung wie zum Beispiel Zugfestigkeit und Abrieb (DIN) führt. Man geht davon aus, dass Silazanverbindungen die Dispersion und die chemische Verbindung der Kieselsäure mit den halogenierten Elastomeren bewirken.

[0007] Dementsprechend stellt die vorliegende Erfindung gemäß einem weiteren Aspekt ein Verfahren bereit, bei dem man ein Halobutylelastomer mit mindestens einem mineralischen Füllstoff in Gegenwart eines Gemischs aus wenigstens einer Silazanverbindung und dem Additiv, enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und eine funktionelle Gruppe, enthaltend ein basisches Amin, vermischt und das entstandene gefüllte Halobutylelastomer härtet. Die entstandene Zusammensetzung, die verbesserte Eigenschaften aufweist, bildet einen

weiteren Aspekt der Erfindung.

[0008] Des Weiteren ist festgestellt worden, dass Gemische aus Silazanverbindungen und dem Additiv, enthaltend mindestens eine Hydroxylgruppe und eine funktionelle Gruppe, enthaltend ein basisches Amin, die Wechselwirkung zwischen Halobutylelastomeren und mineralischen Füllstoffen verbessern, was zu verbesserten Eigenschaften der Verbindung, wie beispielsweise Zugfestigkeit und Abriebfestigkeit (DIN), führt.

[0009] Das Halobutylelastomer, das mit dem mineralischen Füllstoff und der Silazanverbindung oder Mischung aus Silazanverbindung und hydroxyl- und aminhaltigem Additiv vermischt wurde kann eine Mischung mit einem anderen Elastomer oder einer anderen Elastomerverbindung sein. Das Halobutylelastomer sollte mehr als 5% einer solchen Mischung ausmachen. Vorzugsweise sollte das Halobutylelastomer mindestens 10% einer solchen Mischung ausmachen. In manchen Fällen ist es bevorzugt, keine Mischungen zu verwenden, sondern das Halobutylelastomer als das einzige Elastomer zu verwenden. Wenn Mischungen verwendet werden sollen, dann kann jedoch das andere Elastomer zum Beispiel Naturkautschuk, Polybutadien, Styrenbutadien oder Polychloropren oder eine Elastomerverbindung sein, die ein oder mehrere dieser Elastomere enthält.

[0010] Das gefüllte Halobutylelastomer kann gehärtet werden, um ein Produkt zu erhalten, das verbesserte Eigenschaften hat, wie zum Beispiel verbesserte Abriebfestigkeit, Walzbeständigkeit und Traktion. Das Härten kann mit Schwefel erreicht werden. Die bevorzugt Menge an Schwefel liegt im Bereich von 0,3 bis 2,0 Teilen je hundert Teile Kautschuk. Es kann auch ein Aktivator, zum Beispiel Zinkoxid, in einer Menge im Bereich von 0,5 Gewichtsteilen bis 2 Gewichtsteilen verwendet werden. Dem Elastomer können vor dem Härten noch weitere Inhaltsstoffe beigegeben werden, zum Beispiel Stearinsäure, Antioxidanzien oder Beschleuniger. Das Härten mit Schwefel erfolgt dann auf eine beliebige bekannte Weise. Siehe zum Beispiel "The Compounding and Vulcanization of Rubber" aus Kapitel 2, "Rubber Technology", 3. Auflage, Verlag Chapman & Hall, 1995, dessen Offenbarung hiermit für die Länder, in denen eine solche Verfahrensweise zulässig ist, durch Bezugnahme in den vorliegenden Text aufgenommen wird.

[0011] Es können auch andere Härter verwendet werden, von denen man weiß, dass sie Halobutylelastomere härten. Es sind eine Anzahl von Verbindungen bekannt, die Halobutylelastomere härten, zum Beispiel wie bis-Dienophile (beispielsweise m-Phenyl-bis-maleinimid, HVA2), Phenolharze, Amine, Aminosäuren, Peroxide, Zinkoxid und dergleichen. Es können auch Kombinationen der oben erwähnten Härter verwendet werden.

[0012] Das mineralgefüllte Halobutylelastomer der Erfindung kann vor der Härtung mit Schwefel mit anderen Elastomeren oder Elastomerverbindungen vermischt werden. Dies wird weiter unten erörtert.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] Der Begriff "Halobutylelastomer(e)" meint im Sinne des vorliegenden Textes ein chloriniertes oder bromiertes Butylelastomer. Bromierte Butylelastomere sind bevorzugt, und die Erfindung wird beispielhaft anhand solcher Brombutylelastomere veranschaulicht. Es versteht sich jedoch, dass sich die Erfindung auf den Gebrauch chlorinierter Butylelastomere erstreckt.

[0014] Als nicht-einschränkende Halobutylelastomere, die in der Durchführung dieser Erfindung geeignet sind, seien somit bromierte Butylelastomere genannt. Solche Elastomere können durch Bromierung von Butylkautschuk erhalten werden (der ein Copolymer eines Isoolefins, gewöhnlich Isobutylen, und eines Comonomers ist, das gewöhnlich ein C₄- bis C₆-konjugiertes Diolefin ist, vorzugsweise Isopren – (bromierte Isobuten-Isopren-Copolymere BIIR)). Es können jedoch auch andere Comonomere anstelle von konjugierten Diolefinen verwendet werden; es seien hier Alkyl-substituierte aromatische Vinylcomonomere genannt, wie zum Beispiel C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Styren. Ein Beispiel eines solchen Elastomers, das auf dem freien Markt erhältlich ist, ist ein bromiertes Isobutylen-Methylstyren-Copolymer (BIMS), in dem das Comonomer p-Methylstyren ist.

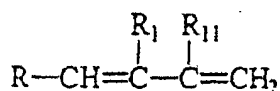
[0015] Bromierte Butylelastomere enthalten in der Regel im Bereich von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent Wiederholungseinheiten, die von Diolefin abgeleitet sind (vorzugsweise Isopren), und im Bereich von 90 bis 99,9 Gewichtsprozent Wiederholungseinheiten, die von Isoolefin abgeleitet sind (vorzugsweise Isobutylen) (auf der Basis des Kohlenwasserstoffgehalts des Polymers), und im Bereich von 0,1 bis 9 Gewichtsprozent Brom (auf der Basis des Brombutylpolymers). Ein typisches Brombutylpolymer hat ein Molekulargewicht, als die Mooney-Viskosität gemäß DIN 53 523 (ML 1 + 8 bei 125°C) ausgedrückt, im Bereich von 25 bis 60.

[0016] Zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung enthält das bromierte Butylelastomer vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent Wiederholungseinheiten, die von Isopren abgeleitet sind (auf der Basis des Kohlenwasserstoffgehalts des Polymers), und im Bereich von 95 bis 99,5 Gewichtsprozent Wiederholungseinheiten, die von Isobutylen abgeleitet sind (auf der Basis des Kohlenwasserstoffgehalts des Polymers), und im Bereich von 0,2 bis 3 Gewichtsprozent, bevorzugt von 0,75 bis 2,3 Gewichtsprozent, Brom (auf der Basis des Brombutylpolymers).

[0017] Dem bromierten Butylelastomer kann ein Stabilisator beigegeben werden. Zu geeigneten Stabilisatoren gehören Kalziumstearat und epoxidiertes Sojabohnenöl, die vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 5 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des bromierten Butylkautschuks (phr) eingesetzt werden.

[0018] Zu Beispielen geeigneter bromierter Butylelastomere gehören Bayer Bromobutyl® 2030, Bayer Bromobutyl® 2040 (BB2040) und Bayer Bromobutyl® X2, die bei Bayer zu beziehen sind. Bayer BB2040 hat eine Mooney-Viskosität (ML 1 + 8 bei 125°C) von 39 ± 4 , einen Bromgehalt von $2,0 \pm 0,3$ Gewichts-% und ein ungefähres Molekulargewicht von 500.000 g/mol.

[0019] Das bromierte Butylelastomer, das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, kann außerdem ein Pfropfcopolymer aus einem bromierten Butylkautschuk und einem Polymer auf der Basis eines konjugierten Diolefinmonomers sein. Unsere gleichzeitig anhängige kanadische Patentanmeldung 2,279,085 betrifft ein Verfahren zur Herstellung solcher Pfropfcopolymere durch Mischen eines festen bromierten Butylkautschuks mit einem festen Polymer auf der Basis eines konjugierten Diolefinmonomers, das auch einige C-S(S)_n-C-Bindungen enthält, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist, wobei das Mischen bei einer Temperatur von über 50°C und mit einer Dauer ausgeführt wird, die ausreicht, um das Pfropfen zu bewirken. Die Offenbarung dieser Anmeldung wird hiermit, durch Bezugnahme in den vorliegenden Text aufgenommen. Das Brombutylelastomer des Pfropfcopolymers kann ein beliebiges von denen sein, die oben beschrieben wurden. Die konjugierten Diolefine, die in das Pfropfcopolymer eingebaut werden können, haben im Allgemeinen folgende Strukturformel:



wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, ist und wobei R₁ und R₁₁ gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffatomen und Alkylgruppen, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, ausgewählt sind. Als einige repräsentative nicht-einschränkende Beispiele geeigneter konjugierter Diolefine seien genannt: 1,3-Butadien, Isopren, 2-Methyl-1,3-pentadien, 4-Butyl-1,3-pentadien, 2,3-Dimethyl-1,3-pentadien, 1,3-Hexadien, 1,3-Octadien, 2,3-Dibutyl-1,3-pentadien, 2-Ethyl-1,3-pentadien, 2-Ethyl-1,3-butadien und dergleichen. Konjugierte Diolefinmonomere, die 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, sind bevorzugt, wobei 1,3-Butadien und Isopren besonders bevorzugt sind.

[0020] Das Polymer auf der Basis eines konjugierten Dienmonomers kann ein Homopolymer oder ein Copolymer aus zwei oder mehr konjugierten Dienmonomeren oder ein Copolymer mit einem aromatischen Vinylmonomer sein.

[0021] Die aromatischen Vinylmonomere, die optional verwendet werden können, werden so ausgewählt, dass sie mit den verwendeten konjugierten Diolefinmonomeren copolymerisiert werden können. Im Allgemeinen kann jedes aromatische Vinylmonomer, das bekanntermaßen mit Organoalkalimetallinitiatoren polymerisiert, verwendet werden. Solche aromatischen Vinylmonomere enthalten gewöhnlich im Bereich von 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatome. Als einige Beispiele aromatischer Vinylmonomere, die sich auf diese Weise copolymerisieren lassen, seien genannt: Styren, alpha-Methylstyren, verschiedene Alkylstyrene, einschließlich p-Methylstyren, p-Methoxystyren, 1-Vinylnaphthalen, 2-Vinylnaphthalen, 4-Vinyltoluen und dergleichen. Styren ist für die Copolymerisation mit 1,3-Butadien allein oder für die Terpolymerisation sowohl mit 1,3-Butadien als auch Isopren bevorzugt.

[0022] Das halogenierte Butylelastomer kann allein oder in Kombination mit anderen Elastomeren verwendet werden, wie zum Beispiel:

BR	– Polybutadien
ABR	– Butadien/C ₁ -C ₄ -Alkylacrylatcopolymere
CR	– Polychloropren
IR	– Polyisopren
SBR	– Styren-Butadien-Copolymere mit einem Styrengehalt von 1 bis 60, bevorzugt 20 bis 50 Gewichts-%
IIR	– Isobutylene-Isopren-Copolymere
NBR	– Butadien-Acrylnitril-Copolymere mit einem Acrylnitrilgehalt von 5 bis 60, bevorzugt 10 bis 40 Gewichts-%
HNBR	– teilweise hydrierte oder vollständig hydrierte NBR
EPDM	– Ethylen-Propylen-Dien-Copolymeren

[0023] Der Füllstoff besteht aus Teilchen eines Minerals. Als Beispiele seien genannt: Kieselsäure, Silikate, Ton (wie zum Beispiel Bentonit), Gips, Aluminiumoxid, Titandioxid, Talk und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0024] Weitere Beispiele sind:

- hochdisperse Kieselsäuren, die zum Beispiel durch das Ausfällen von Silikatlösungen oder die Flammhydrolyse von Siliziumhaliden hergestellt werden, mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, bevorzugt 20 bis 400 m²/g (BET-spezifische Oberfläche), und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm; die Kieselsäuren können optional auch als vermischte Oxide mit anderen Metalloxiden wie zum Beispiel denen von Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr und Ti vorliegen;
- synthetische Silikate, wie zum Beispiel Aluminiumsilikat und Alkalierdmetallsilikat wie
- Magnesiumsilikat oder Kalziumsilikat, mit BET-spezifischen Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm;
- natürliche Silikate, wie zum Beispiel Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure;
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Verfilzung, Extrudate) oder Glasmikrokugeln;
- Metalloxide, wie zum Beispiel Zinkoxid, Kalziumoxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid;
- Metallcarbonate, wie zum Beispiel Magnesiumcarbonat, Kalziumcarbonat und Zinkcarbonat;
- Metallhydroxide, zum Beispiel Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxide;

oder Kombinationen davon.

[0025] Diese mineralischen Teilchen haben Hydroxylgruppen auf ihrer Oberfläche, wodurch sie hydrophil und oleophobisch werden. Dies erschwert das Problem, eine gute Wechselwirkung zwischen den Füllstoffteilchen und dem Butylelastomer zu erreichen. Für viele Zwecke ist das bevorzugte Mineral Kieselsäure, speziell Kieselsäure, die durch die Kohlendioxidausfällung von Natriumsilikat hergestellt wurde.

[0026] Getrocknete amorphe Kieselsäureteilchen, die sich zur Verwendung gemäß der Erfindung eignen, haben eine mittlere agglomerierte Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100 Mikron, bevorzugt zwischen 10 und 50 Mikron und besonders bevorzugt zwischen 10 und 25 Mikron. Es ist bevorzugt, dass weniger als 10 Volumenprozent der agglomerierten Teilchen kleiner als 5 Mikron oder größer als 50 Mikron sind. Eine geeignete amorphe getrocknete Kieselsäure hat eine BET-Oberfläche, gemessen nach der Deutschen Industrienorm (DIN) 66131, zwischen 50 und 450 Quadratmetern je Gramm und eine DBP-Absorption, gemessen nach DIN 53601, zwischen 150 und 400 Gramm je 100 Gramm Kieselsäure, und einen Trocknungsverlust, gemessen nach DIN ISO 787/11, von 0 bis 10 Gewichtsprozent. Geeignete Kieselsäurefüllstoffe sind auf dem freien Markt unter den Warenzeichen HiSil® 210, HiSil® 233 und HiSil® 243 von PPG Industries, Inc. zu beziehen. Geeignet sind auch Vulkasil® S und Vulkasil® N von der Bayer AG.

[0027] Diese mineralischen Füllstoffe können in Kombination mit bekannten nicht-mineralischen Füllstoffen verwendet werden, wie zum Beispiel:

- Ruß; der Ruß, der hier zu verwenden ist, wird mittels des Lampenruß-, des Ofenruß- oder des Gasrußverfahrens hergestellt und hat BET-spezifische Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, zum Beispiel SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruß;

oder

- Kautschukgele, insbesondere jene auf der Basis von Polybutadien, Butadien-Styren-Copolymeren, Butadien-Acrylnitril-Copolymeren und Polychloropren.

[0028] Nicht-mineralische Füllstoffe werden normalerweise nicht als Füllstoff in den Halobutylelastomerzu-

sammensetzungen der Erfindung verwendet, aber bei einigen Ausführungsformen können sie in einer Menge von bis zu 40 phr vorliegen. Es ist bevorzugt, dass der mineralische Füllstoff mindestens 55 Gewichts-% der Gesamtmenge an Füllstoff ausmacht. Wenn die Halobutylelastomerzusammensetzung der Erfindung mit einer anderen Elastomerzusammensetzung vermischt wird, so kann diese andere Zusammensetzung mineralische und/oder nicht-mineralische Füllstoffe enthalten.

[0029] Die Silazanverbindung kann eine oder mehrere Silazangruppen haben, zum Beispiel Disilazane. Organische Silazanverbindungen sind bevorzugt. Als nicht-einschränkende Beispiele seien genannt: Hexamethyldisilazan, Heptamethyldisilazan, 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan, 1,3-bis(chlormethyl)tetramethyldisilazan, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan und 1,3-Diphenyltetramethyldisilazan.

[0030] Als Beispiele von Additiven, die Mischungen aus Halobutylelastomeren, Füllstoff und organischen Silazanen verbesserte physikalische Eigenschaften verleihen, seien genannt: Proteine, Asparaginsäure, 6-Aminocaprinsäure, Diethanolamin und Triethanolamin. Das im wesentlichen vorhandene hydroxyl- und aminhaltige Additiv enthält eine primäre Alkoholgruppe und eine Amingruppe, die durch Methylenbrücken, die verzweigt sein können, getrennt sind. Die Verbindungen haben die allgemeine Formel HO-A-NH_2 , wobei A eine $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylengruppe darstellt, die geradkettig oder verzweigt sein kann.

[0031] Besonders bevorzugt sollte die Anzahl der Methylengruppen zwischen den zwei funktionalen Gruppen im Bereich von 1 bis 4 liegen. Zu Beispielen bevorzugter Zuschlagstoffe gehören Monoethanolamin und N,N-Dimethylaminoalkohol.

[0032] Die Menge des in das Halobutylelastomer zu integrierenden Füllstoffs kann zwischen breiten Grenzen variieren. Typische Mengen des Füllstoffs liegen im Bereich von 20 Gewichtsteilen bis 250 Gewichtsteilen, bevorzugt von 30 Teilen bis 100 Teilen, besonders bevorzugt von 40 bis 80 Teilen je hundert Teile Elastomer. Die Menge der Silazanverbindung, die in dem Füllstoff enthalten ist, liegt in der Regel im Bereich von 0,5 bis 10 Teilen je hundert Teile Elastomer, bevorzugt von 1 bis 6, besonders bevorzugt von 2 bis 5 Teilen je hundert Teile Elastomer. Die Menge an hydroxyl- und aminhaltiges Additiv, das in Verbindung mit der Silazanverbindung eingesetzt wird, liegt in der Regel im Bereich von 0,5 bis 10 Teilen je hundert Teile Elastomer, bevorzugt von 1 bis 3 Teilen je hundert Teile Elastomer.

[0033] Des Weiteren können bis zu 40 Teile Weichmacheröl, bevorzugt von 5 bis 20 Teile, je hundert Teile Elastomer vorhanden sein. Des Weiteren kann ein Schmiermittel, zum Beispiel eine Fettsäure wie zum Beispiel Stearinsäure, in einer Menge von bis zu 3 Gewichtsteilen vorliegen, besonders bevorzugt in einer Menge von bis zu 2 Gewichtsteilen.

[0034] Das eine oder die mehreren Halobutylelastomere, der eine oder die mehreren Füllstoffe und das eine oder die mehreren Silazane oder Silazan/hydroxyl- und aminhaltige Additivmischungen werden zweckmäßigerweise bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 200°C miteinander vermischt. Es ist bevorzugt, dass die Temperatur während einer der Mischphasen höher als 60°C ist, und eine Temperatur im Bereich von 90 bis 150°C ist besonders bevorzugt. Normalerweise übersteigt die Mischdauer nicht eine Stunde. Eine Zeit im Bereich von 2 bis 30 Minuten ist gewöhnlich ausreichend. Das Mischen erfolgt zweckmäßigerweise in einem Zweiwalzenmischer, wodurch eine gute Dispersion des Füllstoffs in dem Elastomer erreicht wird. Das Mischen kann auch in einem Banbury-Mischer oder einem internen Haake- oder Brabender-Miniaturmischer erfolgen. Ein Extruder erzielt ebenfalls gute Mischergebnisse und hat den weiteren Vorteil, dass er kürzere Mischzeiten gestattet. Es ist außerdem möglich, das Mischen in zwei oder mehr Stufen auszuführen. Des Weiteren kann das Mischen in verschiedenen Vorrichtungen ausgeführt werden. Zum Beispiel kann eine Stufe in einem internen Mischer und eine andere in einem Extruder ausgeführt werden.

[0035] Die verstärkte Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Halobutylelastomer führt zu verbesserten Eigenschaften für das gefüllte Elastomer. Zu diesen verbesserten Eigenschaften gehören eine höhere Zugfestigkeit, eine höhere Abriebfestigkeit, eine geringere Permeabilität und bessere dynamische Eigenschaften. Diese machen die gefüllten Elastomere für eine Anzahl von Anwendungen besonders geeignet, einschließlich beispielsweise die Verwendung in Reifenaufläufen und Reifenseitenwänden, Reifeninnerliners, Tankauskleidungen, Schläuchen, Walzen, Förderbändern, Heizbälgen, Gasmasken, pharmazeutischen Umhüllungen und Dichtelementen.

[0036] Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden ein Brombutylelastomer, vor-reagierte Kieselsäureteilchen und optional Weichmacherölstreckmittel in einem Zweiwalzen-Walzwerk bei einer Walzwerktemperatur von nominal 25°C vermischt. Die vermischte Verbindung wird dann in ein Zweiwalzen-Walz-

werk eingebracht und bei einer Temperatur von über 60°C vermischt. Es ist bevorzugt, dass die Temperatur beim Mischen nicht zu hoch ist und besonders bevorzugt nicht 150°C übersteigt, weil bei höheren Temperaturen das Härten zu weit voranschreiten kann, was die Weiterverarbeitung behindert. Das Produkt des Mischens dieser vier Inhaltsstoffe bei einer Temperatur von maximal 150°C ist eine Verbindung mit guten Belastungs- und Dehnungseigenschaften, die problemlos in einem Vorwärmwalzwerk unter Beigabe von Härter weiterverarbeitet werden kann.

[0037] Die gefüllten Halobutylkautschukzusammensetzungen der Erfindung, und insbesondere die gefüllten Brombutylkautschukzusammensetzungen, haben viele Verwendungszwecke, aber wir verweisen hier insbesondere auf Reifenlaufflächenzusammensetzungen. Wichtige Merkmale einer Reifenlaufflächenzusammensetzung sind, dass sie einen geringen Rollwiderstand, eine gute Traktion, insbesondere auf nasser Fahrbahn, und eine gute Abriebfestigkeit aufweisen, um ihnen Verschleißfestigkeit zu verleihen. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen weisen diese wünschenswerten Eigenschaften auf. Ein solcher Indikator für die Traktion ist $\tan \delta$ bei 0°C, wobei ein hoher $\tan \delta$ bei 0°C mit guter Traktion korreliert. Ein Indikator des Rollwiderstandes ist $\tan \delta$ bei 60°C, wobei ein niedriger $\tan \delta$ bei 60°C mit einem geringen Rollwiderstand korreliert. Der Rollwiderstand ist ein Maß des Widerstandes gegen eine Vorwärtsbewegung des Reifens, und ein geringer Rollwiderstand ist erwünscht, um den Kraftstoffverbrauch zu senken. Geringe Verlustmodulwerte bei 60°C sind ebenfalls Indikatoren für einen geringen Rollwiderstand. Wie in den folgenden Beispielen aufgezeigt wird, weisen erfindungsgemäße Zusammensetzungen einen hohen $\tan \delta$ bei 0°C, einen niedrigen $\tan \delta$ bei 60°C und einen geringen Verlustmodul bei 60°C auf.

[0038] Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen weiter veranschaulicht.

Beispiele

Beschreibung der Tests:

Abriebfestigkeit:

DIN 53-516 (Emery-Papier mit Körnung 60)

Test der dynamischen Eigenschaften:

[0039] Es wurden dynamische Tests ($\tan \delta$ bei 0°C und 60°C, Verlustmodul bei 60°C) mittels des GABO durchgeführt. Der GABO ist ein dynamischer mechanischer Analysator zum Charakterisieren der Eigenschaften vulkanisierter Elastomermaterialien. Die dynamischen mechanischen Eigenschaften bilden ein Maß der Traktion, wobei die beste Traktion in der Regel bei hohen $\tan \delta$ -Werten bei 0°C erreicht wird. Niedrige $\tan \delta$ -Werte bei 60°C, und insbesondere niedrige Verlustmoduln bei 60°C, sind Indikatoren eines geringen Rollwiderstandes. Es wurden RPA-Messungen unter Verwendung eines RPA 2000 von Alpha Technologies, das bei 100°C und einer Frequenz von 6 cpm arbeitete, vorgenommen. Es wurden Dehnungsversuche im Bereich von 0,1, 0,2, 0,5, 1; 2, 5, 10, 20, 50 und 90° ausgeführt und gemessen.

Hartungsrheometrie:

ASTM D 52-89 MDR2000E Rheometer bei 1° Bogen und 1,7 Hz

Beschreibung der Inhaltsstoffe und allgemeines Mischungsverfahren:

Hi-Sil® 233 – Kieselsäure – ein Produkt von PPG

Sunpar® 2280 – Paraffinöl, hergestellt von Sun Oil

Maglite® D – Magnesiumoxid, hergestellt von CP Hall

[0040] Das bromierte Butylelastomer (in allen Fällen handelsübliches Bayer® Bromobutyl 2030), die Kieselsäure, das Öl und das Silazan/hydroxyl- und aminhaltige Additivmischung wurden vermischt, entweder:

- i) in einem internen Banbury-Tangentialmischer, der mit 77 U/min arbeitete, während er mittels eines auf 40°C eingestellten Mokon wärmegeregelt wurde. Die Verbindungen wurden über einen Zeitraum von insgesamt 6 Minuten vermischt. Die abschließende Kautschuktemperatur lag im Bereich von 140°C bis 180°C; oder
- ii) in einem 6" × 12"-Zweiwalzen-Walzwerk, wobei sich die Walzen mit 24 und 32 U/min drehten. Das Walzwerk wurde auf 25°C eingestellt. Die Gesamteinmischdauer betrug 10 Minuten. Die vermischten Verbindun-

gen wurden dann weitere 10 Minuten "wärmebehandelt", wobei die Walzentemperatur bei 110°C lag. Die abschließende Kautschuktemperatur betrug 125°C.

[0041] Dann wurden der abgekühlten Probe Härter beigegeben, wobei die Temperatur des Walzwerkes 25°C betrug.

Beispiel 1 (Vergleich)

[0042] Die Auswirkung der Einbindung von Silazan in halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindungen wurde über die Formulierung mehrerer Verbindungen untersucht, von denen Hexamethyldisilazan (HMDZ) als die Silazanverbindung eingebunden wurde. Zum Vergleich wurde auch eine halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindung ohne Silazan als eine Kontrollverbindung hergestellt.

[0043] Bromierter Isoprenisobutylenkautschuk (BIIR) wurde mit dem Silazan und 60 Teilen je hundert Kautschuk (per hundred rubber – phr) Kieselsäurefüllstoff (HiSil® 233) in einem Banbury-Tangentialmischer unter den oben beschriebenen Mischbedingungen vermischt. Dann wurden zu jeder der Verbindungen identische Härterbestandteile (1 phr Stearinsäure, 0,5 phr Schwefel und 1,5 phr ZnO) in einer Kaltmühle beigegeben. Die Verbindungen wurden dann entweder $t_c(90) + 10$ Minuten bei 170°C (für DIN-Abriebtest) oder $t_c(90) + 5$ Minuten bei 170°C gehärtet und getestet. Tabellen 1 und 2 geben die Daten für die Produktzusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften für die HMDZ-haltigen Verbindungen und für eine Verbindung ohne Füllstoffverbindungsmittel an.

[0044] Die Daten in Tabelle 1 zeigen deutlich die Auswirkung der Beigabe von HMDZ zum Unterstützen der Bindung und Verteilung des kieselsäurehaltigen Füllstoffs in dem bromierten Butylelastomer. Das Verhältnis M300/M100 dient gemeinhin als ein relatives Maß für den Grad an Füllstoffverstärkung in einer Elastomerverbindung (je höher das Verhältnis, desto höher die Verstärkung). Obgleich das M300/M100-Verhältnis für Verbindung 1d ohne HMDZ (Beispiel 1d dient hier als die Kontrollverbindung für die übrigen Beispiele) 1,97 beträgt, reichen die M300/M100-Werte für die HMDZ-haltigen Verbindungen von 3,76 bis 4,13 (siehe [Fig. 1](#)). Der Wert des Komplexmoduls (G^* , MPa) bei geringen Dehnungen, der aus RPA-Messungen erhalten wird, dient gemeinhin als ein relatives Maß des Grades an Füllstoffverstärkung in einer Elastomerverbindung (je niedriger der Wert G^* , desto höher der Grad der Füllstoffverteilung). Aus den Daten in Tabelle 1 geht hervor, dass bei Hinzugabe von HMDZ zu bromierten Butylkautschuk-Kieselsäure-Verbindungen eine signifikante Verbesserung der Füllstoffverteilung zu beobachten ist. Genauer gesagt, ist der G^* -Wert für die Kontrollverbindung 2934 MPa, während für die HMDZ-haltigen Verbindungen dieser Wert im Bereich von 365 bis 631 MPa liegt (siehe [Fig. 2](#)).

[0045] Vor allem zeigen die Daten in Tabelle 1 auch, dass die Verbesserung der Füllstoffverteilung und Bindung nicht die Gesamtverarbeitungsfähigkeit der entstandenen Verbindung beeinflusst. Aus dem Studium der in Tabelle 1 und [Fig. 3](#) angegebenen Mooney-Scorch-Daten lässt sich erkennen, dass die Einbindung von HMDZ in diese bromierten Butylkautschuk-Kieselsäure-Verbindungen die Scorch-Sicherheit signifikant verbessert (d. h. eine Verlängerung der t_{03} -Zeiten).

[0046] Bezüglich des Verhaltens dieser Verbindungen in Reifenlauf Flächen werden die $\tan\delta$ -Werte bei 0°C und 60°C sowie die Verlustmodul (G'' , MPa)-Werte bei 60°C angeführt. Genauer gesagt, zeigen hohe $\tan\delta$ -Werte bei 0°C eine gute Traktion, während geringe $\tan\delta$ -Werte bei 60°C und geringe G'' -Werte bei 60°C einen geringen Rollwiderstand anzeigen. Anhand der Daten in Tabelle 2 lassen sich die positiven Auswirkungen von HMDZ auf den δ -Wert bei 0°C und den G'' -Wert bei 60°C erkennen. Während die Kontrollverbindung einen $\tan\delta$ (bei 0°C) von 0,23 und einen G'' (bei 60°C) von 3,33 MPa aufweist, weisen HMDZ-haltige Verbindungen $\tan\delta$ -Werte (bei 0°C) im Bereich von 0,49 bis 0,88 und G'' -Werte (bei 60°C) im Bereich von 0,93 bis 1,98 MPa auf.

Beispiel 2

[0047] Die gleichzeitig anhängige kanadische Patentanmeldung 2,339,080 veranschaulicht den Nutzen von Additiven, die wenigstens eine Hydroxylgruppe und wenigstens einen Substituenten, der eine basische Amingruppe trägt, enthalten, für die Verteilung und Verstärkung von Kieselsäure in halogenierten Butylelastomer-Verbindungen. Angesichts der positiven Auswirkung, die bei der Einbindung von HMDZ in halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindungen festgestellt wurde, wurden Mischungen aus HMDZ und hydroxyl- und aminhaltigen Additiven des oben beschriebenen Typs untersucht. Dieses Beispiel untersucht die Auswirkung der Einbindung von Mischungen aus HMDZ und Monoethanolamin (MEA) in halogenierte Butylelastomer-Kie-

selsäure-Verbindungen, die in einem Banbury-Innenmischer hergestellt wurden.

[0048] Bromierter Isoprenisobutylenkautschuk (BIIR) wurde mit den Additiven und 60 Teilen je hundert Kautschuk (phr) Kieselsäurefüllstoff (HiSil® 233) in einem Banbury-Tangentialmischer unter den oben beschriebenen Mischbedingungen vermischt. Dann wurden zu jeder der Verbindungen identische Härterbestandteile (1 phr Stearinsäure, 0,5 phr Schwefel und 1,5 phr ZnO) in einer Kaltmühle beigegeben. Die Verbindungen wurden dann entweder $t_c(90) + 10$ Minuten bei 170°C (für DIN-Abriebtest) oder $t_c(90) + 5$ Minuten bei 170°C gehärtet und getestet. Tabellen 3 und 4 geben die Daten der Produktzusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften für die HMDZ/MEA-haltigen Verbindungen und für eine Verbindung, die nur MEA enthielt, an.

[0049] Die Daten in Tabelle 3 zeigen deutlich die Auswirkung der Beigabe von HMDZ und MEA zur Unterstützung der Bindung und Verteilung des Füllstoffs in dem bromierten Butylelastomer. Während das M300/M100-Verhältnis für die Kontrollverbindung 1,97 ist, weisen die Verbindungen, die HMDZ und MEA enthalten, M300/M100-Werte im Bereich von 2,79 bis 4,30 auf (siehe [Fig. 4](#)). Außerdem wird eine signifikante Verbesserung der Füllstoffverteilung bei der Zugabe von HMDZ und MEA zu bromierten Butylkautschuk-Kieselsäure-Verbindungen beobachtet. Genauer gesagt, beträgt der G^* -Wert für die Kontrollverbindung 2934 MPa, während für die HMDZ- und MEA-haltigen Verbindungen dieser Wert im Bereich von 304 bis 1609 MPa liegt (siehe [Fig. 5](#)). Es wurde festgestellt, dass die Einbindung von 2,9 phr HMDZ und 2,2 phr MEA oder 2,9 phr HMDZ und 1,1 phr MEA den Grad der Füllstoffverteilung im Vergleich zu dem, was für die lediglich MEA enthaltende Verbindung beobachtet wurde, verbessert.

[0050] Obgleich die Daten in Tabelle 3 darauf schließen lassen, dass die Beigabe von HMDZ in halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-MEA-Verbindungen die M300/M100-Werte verringert und den DIN-Abriebvolumenverlust vergrößert, darf man nicht die signifikante Verbesserung der Scorch-Sicherheit, wie sie durch die verlängerten t_{03} -Zeiten nachgewiesen wird, vergessen.

[0051] Anhand der Daten in Tabelle 4 lassen sich die positiven Auswirkungen von HMDZ und MEA auf den $\tan \delta$ -Wert bei 0°C und den G'' -Wert bei 60°C erkennen. Während die Kontrollverbindung einen $\tan \delta$ (bei 0°C) von 0,23 und einen G'' -Wert (bei 60°C) von 3,33 MPa aufweist, weisen HMDZ- und MEA-haltige Verbindungen $\tan \delta$ -Werte (bei 0°C) im Bereich von 0,43 bis 0,85 und G'' -Werte (bei 60°C) im Bereich von 1,10 bis 2,39 MPa auf. Darüber hinaus weisen Verbindungen, die 2,9 phr HMDZ und 2,2 phr MEA enthalten, und Verbindungen, die 2,9 phr HMDZ und 1,1 phr MEA enthalten, bessere $\tan \delta$ -Werte (bei 0°C) und G'' -Werte (bei 60°C) auf als die halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindung, die MEA enthält.

Beispiel 3

[0052] Dieses Beispiel untersucht die Auswirkung der Einbindung von Mischungen aus HMDZ und Monoethanolamin (MEA) in halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindungen, die in einer 6" × 12"-Mühle hergestellt wurden.

[0053] Bromierter Isoprenisobutylenkautschuk (BIIR) wurde mit den Additiven und 60 Teilen je hundert Kautschuk (phr) Kieselsäurefüllstoff (HiSil® 233) in einer 6" × 12"-Mühle unter den oben beschriebenen Mischbedingungen vermischt. Dann wurden zu jeder dieser Verbindungen identische Härterbestandteile (1 phr Stearinsäure, 0,5 phr Schwefel und 1,5 phr ZnO) in einer Kaltmühle beigegeben. Die Verbindungen wurden dann entweder $t_c(90) + 10$ Minuten bei 170°C (für DIN-Abriebtest) oder $t_c(90) + 5$ Minuten bei 170°C gehärtet und getestet. Tabellen 5 und 6 geben die Daten der Produktzusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften für die HMDZ/MEA-haltigen Verbindungen und für eine Verbindung, die nur MEA enthielt, an.

[0054] Die Daten in Tabelle 5 zeigen deutlich die Auswirkung der Beigabe von HMDZ und MEA zur Unterstützung der Bindung und Verteilung des Füllstoffs in dem bromierten Butylelastomer. Während das M300/M100-Verhältnis für die Kontrollverbindung 1,97 ist, weisen die HMDZ- und MEA-haltigen Verbindungen M300/M100-Werte im Bereich von 4,02 bis 6,00 auf (siehe [Fig. 6](#)). Außerdem wird eine signifikante Verbesserung der Füllstoffverteilung bei der Beigabe von HMDZ und MEA zu bromierten Butylkautschuk-Kieselsäure-Verbindungen beobachtet. Genauer gesagt, ist der G^* -Wert für die Kontrollverbindung 2934 MPa, während dieser Wert für die HMDZ- und MEA-haltigen Verbindungen im Bereich von 256 bis 538 MPa liegt (siehe [Fig. 7](#)). Es ist festzustellen, dass die Einbindung von HMDZ im Zusammenspiel mit MEA sowohl den Grad der Verstärkung (M300/M100) als auch den Grad der Füllstoffverteilung (G^* bei geringen Dehnungen) gegenüber dem, was für die lediglich MEA enthaltende Verbindung beobachtet wird, verbessert.

[0055] Die Daten in Tabelle 5 lassen ebenfalls darauf schließen, dass die Beigabe von HMDZ zu halogenier-

ten Butylelastomer-Kieselsäure-MEA-Verbindungen den DIN-Abriebvolumenverlust im Vergleich zu sowohl der Kontrollverbindung als auch der Verbindung, die nur MEA enthält, verringert.

[0056] Anhand der Daten in Tabelle 6 lassen sich die positiven Auswirkungen von HMDZ und MEA auf den $\tan \delta$ -Wert bei 0°C und den G'' -Wert bei 60°C erkennen. Während die Kontrollverbindung einen $\tan \delta$ (bei 0°C) von 0,23 und einen G'' (bei 60°C) von 3,33 MPa aufweist, weisen die HMDZ- und MEA-haltigen Verbindungen $\tan \delta$ -Werte (bei 0°C) im Bereich von 0,50 bis 0,86 und G'' -Werte (bei 60°C) im Bereich von 0,69 bis 1,78 MPa auf. Darüber hinaus weisen Verbindungen, die sowohl HMDZ als auch MEA enthalten, bessere $\tan \delta$ -Werte (bei 0°C) und G'' -Werte (bei 60°C) auf als die halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindung, die nur MEA enthält.

Beispiel 4

[0057] Dieses Beispiel untersucht die Auswirkung der Einbindung von Mischungen aus HMDZ und N,N-dimethylaminoethanol (DMAE) in halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindungen, die in einem Banbury-Mischer hergestellt wurden.

[0058] Bromierter Isoprenisobutylenkautschuk (BIIR) wurde mit den Additiven und 60 Teilen je hundert Kautschuk (phr) Kieselsäurefüllstoff (HiSil® 233) in einem Banbury-Tangentialmischer unter den oben beschriebenen Mischbedingungen vermischt. Dann wurden zu jeder dieser Verbindungen identische Härterbestandteile (1 phr Stearinsäure, 0,5 phr Schwefel und 1,5 phr ZnO) in einer Kaltmühle beigegeben. Die Verbindungen wurden dann entweder $t_c(90) + 10$ Minuten bei 170°C (für DIN-Abriebtest) oder $t_c(90) + 5$ Minuten bei 170°C gehärtet und getestet. Tabellen 7 und 8 geben die Daten der Produktzusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften für die HMDZ/DMAE-haltigen Verbindungen und für eine Verbindung, die nur DMAE enthält, an.

[0059] Die Daten in Tabelle 7 zeigen deutlich die Auswirkung der Beigabe von HMDZ und DMRE zur Unterstützung der Bindung und Verteilung des Füllstoffs in dem bromierten Butylelastomer. Während das M300/M100-Verhältnis für die Kontrollverbindung 1,97 ist, weisen die HMDZ- und DMAE-haltigen Verbindungen M300/M100-Werte im Bereich von 2,93 bis 4,27 auf (siehe [Fig. 8](#)). Außerdem ist eine signifikante Verbesserung der Füllstoffverteilung bei der Beigabe von HMDZ und DMAE zu bromierten Butylkautschuk-Kieselsäure-Verbindungen festzustellen. Genauer gesagt, ist der G'' -Wert für die Kontrollverbindung 2934 MPa, während dieser Wert für die HMDZ- und MEA-haltigen Verbindungen im Bereich von 227 bis 1056 MPa liegt (siehe [Fig. 9](#)). Es ist festzustellen, dass die Einbindung von 2,9 phr HMDZ und 3,2 phr DMAE oder 2,9 phr HMDZ und 1,6 phr DMAE den Grad der Füllstoffverteilung im Vergleich zu dem, was für die nur DMAE enthaltende Verbindung beobachtet wird, verbessert.

[0060] Obgleich die Daten in Tabelle 7 darauf schließen lassen, dass die Beigabe von HMDZ zu halogenierten Butylelastomer-Kieselsäure-DMAE-Verbindungen die M300/M100-Werte senkt und den DIN-Abriebvolumenverlust vergrößert, darf nicht die signifikante Verbesserung der Scorch-Sicherheit dieser Verbindungen, wie sie durch die verlängerten t_{03} -Zeiten nachgewiesen wird, vergessen werden.

[0061] Anhand der Daten in Tabelle 8 lassen sich die positiven Auswirkungen von HMDZ und DMAE auf den $\tan \delta$ -Wert bei 0°C und den G'' -Wert bei 60°C erkennen. Während die Kontrollverbindung einen $\tan \delta$ (bei 0°C) von 0,23 und einen G'' (bei 60°C) von 3,33 MPa aufweist, weisen HMDZ- und DMAE-haltige Verbindungen $\tan \delta$ -Werte (bei 0°C) im Bereich von 0,45 bis 0,82 und G'' -Werte (bei 60°C) im Bereich von 0,48 bis 2,31 MPa auf. Darüber hinaus weisen Verbindungen, die 2,9 phr HMDZ und 3,2 phr DMAE oder 2,9 phr HMDZ und 1,6 phr DMAE enthalten, bessere $\tan \delta$ -Werte (bei 0°C) und G'' -Werte (bei 60°C) auf als die halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindung, die nur DMAE enthält.

Beispiel 5

[0062] Dieses Beispiel untersucht die Auswirkung der Einbindung von Mischungen aus HMDZ und N,N-dimethylaminoethanol (DMAE) in halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindungen, die in einer 6" x 12"-Mühle hergestellt wurden.

[0063] Bromierter Isoprenisobutylenkautschuk (BIIR) wurde mit den Additiven und 60 Teilen je hundert Kautschuk (phr) Kieselsäurefüllstoff (HiSil® 233) in einer 6" x 12"-Mühle unter den oben beschriebenen Mischbedingungen vermischt. Dann wurden zu jeder dieser Verbindungen identische Härterbestandteile (1 phr Stearinsäure, 0,5 phr Schwefel und 1,5 phr ZnO) in einer Kaltmühle beigegeben. Die Verbindungen wurden dann entweder $t_c(90) + 10$ Minuten bei 170°C (für DIN-Abriebtest) oder $t_c(90) + 5$ Minuten bei 170°C gehärtet und

getestet. Tabellen 9 und 10 geben die Daten für die Produktzusammensetzungen und physikalischen Eigenschaften für die HMDZ/DMAE-haltigen Verbindungen und für eine Verbindung, die nur DMAE enthält, an.

[0064] Die Daten in Tabelle 9 zeigen deutlich die Auswirkung der Beigabe von HMDZ und DMAE zur Unterstützung der Bindung und Verteilung des Füllstoffs in dem bromierten Butylelastomer. Während das M300/M100-Verhältnis für die Kontrollverbindung 1,97 ist, weisen die HMDZ- und DMAE-haltigen Verbindungen M300/M100-Werte im Bereich von 4,41 bis 6,55 auf (siehe [Fig. 10](#)). Außerdem ist eine signifikante Verbesserung der Füllstoffverteilung bei der Beigabe von HMDZ und DMAE zu bromierten Butylkautschuk-Kieselsäure-Verbindungen zu beobachten. Genauer gesagt, ist der G^* -Wert für die Kontrollverbindung 2934 MPa, während dieser Wert für die HMDZ- und MEA-haltigen Verbindungen im Bereich von 245 bis 742 MPa liegt (siehe [Fig. 11](#)). Es ist festzustellen, dass die Einbindung von 2,9 phr HMDZ und 3,2 phr DMAE oder 2,9 phr HMDZ und 1,6 phr DMAE sowohl den Grad der Verstärkung (M300/M100) als auch der Füllstoffverteilung (G^* bei geringen Dehnungen) im Vergleich zu dem, was für die nur DMAE enthaltende Verbindung beobachtet wird, verbessert.

[0065] Die Mooney-Scorch-Daten in Tabelle 9 veranschaulichen auch die positive Auswirkung auf die t_{03} -Zeiten (längere t_{03} -Zeiten implizieren eine bessere Verarbeitungsfähigkeit), die bei der Beigabe von HMDZ zu halogenierten Butylelastomer-Kieselsäure-DMAE-Verbindungen festzustellen ist.

[0066] Anhand der Daten in Tabelle 10 lassen sich die positiven Auswirkungen von HMDZ und DMAE auf den $\tan \delta$ -Wert bei 0°C und den G'' -Wert bei 60°C erkennen. Während die Kontrollverbindung einen $\tan \delta$ (bei 0°C) von 0,23 und einen G'' (bei 60°C) von 3,33 MPa aufweist, weisen die HMDZ- und DMAE-haltigen Verbindungen $\tan \delta$ -Werte (bei 0°C) im Bereich von 0,56 bis 0,86 und G'' -Werte (bei 60°C) im Bereich von 0,42 bis 1,61 MPa auf. Darüber hinaus weisen Verbindungen, die 2,9 phr HMDZ und 3,2 phr DMAE oder 2,9 phr HMDZ und 1,6 phr DMAE enthalten, bessere $\tan \delta$ -Werte (bei 0°C) und G'' -Werte (bei 60°C) auf als die halogenierte Butylelastomer-Kieselsäure-Verbindung, die nur DMAE enthält.

TABELLE 1

Beispiel	1a	1b	1c	1d
Additive	HMDZ	HMDZ	HMDZ	Kontrolle
Additive (phr)	5,8	2,9	1,45	0
SPANNUNG-DEHNUNG (Stabförmige Probekörper, Spritzmundstück C, Härtungsdauer tc90 + 5 min, getestet bei 23°C)				
Shore-Härte A2 Inst. (Punkte)	51	60	67	80
Zerreißeigenschaft (MPa)	18,27	18,7	17,76	11,22
Bruchdehnung (%)	876	800	752	894
Dehnung (% Längung)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)
25	0,6	0,86	1,2	2,1
50	0,77	1	1,25	2,02
100	1,05	1,28	1,48	1,97
200	2,02	2,49	2,79	2,62
300	4,07	5,28	5,56	3,89
300/100	3,88	4,13	3,76	1,97
DIN-ABRIEB (Härtungsdauer tc90 + 10 min bei 170°C)				
Abriebvolumenverlust (mm³)	282	190	189	283
MOONEY-SCORCH DER VERBINDUNG (kleiner Rotor, getestet bei 130°C)				
t-Wert t03 (min)	10,26	15,23	11,89	2,52
t-Wert t18 (min)	24,21	22,23	14,78	9,34
t-Wert t18 - t03 (min)	13,95	7	2,89	6,82
MDR-HÄRTUNGSSCHARAKTERISTIKA (getestet bei 170°C, 1° Bogen, 1,7 Hz)				
MH (dN.m)	18,08	24,27	28,77	32,04
ML (dN.m)	3,71	5,12	8,28	17,86
Delta t'50 - t'10 (min)	4,36	3,92	3,19	8,33
RPA-PAYNE-EFFEKT (getestet bei 100°C, 30 cpm)				
Dehnung	G*	G*	G*	G*
%	kPa	kPa	kPa	kPa
0,28	365,97	466,02	631,4	2934
0,98	413,78	520,18	721,14	3134

TABELLE 2

Beispiel	1a	1b	1c	1d
Additive	HMDZ	HMDZ	HMDZ	Kontrolle
Additive (phr)	5,8	2,9	1,45	0
GABO (Härtungsdauer tc90 + 5 bei 170°C, Testlauf von -100°C bis 100°C)				
Tan δ bei 0°C	0,88	0,68	0,49	0,23
Tan δ bei 60°C	0,23	0,21	0,17	0,08
G" bei 60°C (MPa)	0,93	1,37	1,98	3,33

TABELLE 3

Beispiel	2a	2b	2c	2d	2e
Additive	MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA
Additive (phr)	2,2	2,9/2,2	2,9/1,1	1,45/1,1	1,45/0,55
SPANNUNG-DEHNUNG (Stabförmige Probekörper, Spritzmundstück C, Härtungsdauer tc90 + 5 min, getestet bei 23°C)					
Shore-Härte A2 Inst. (Punkte)	71	56	53	70	70
Zerreißfestigkeit (MPa)	14,88	15,91	15,66	16,29	16,05
Bruchdehnung (%)	340	567	821	909	1036
Dehnung (% Längung)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)
25	1,46	0,773	0,689	1,3	1,34
50	1,75	0,999	0,854	1,34	1,3
100	2,71	1,63	1,13	1,58	1,4
200	6,66	4,08	2,14	2,79	2,23
300	12,79	7,01	3,89	4,73	3,91
300/100	4,72	4,30	3,44	2,99	2,79
DIN-ABRIEB (Härtungsdauer tc90 + 10 min bei 170°C)					
Abriebvolumenverlust (mm³)	232	303	341	292	291
MOONEY-SCORCH DER VERBINDUNG (kleiner Rotor, getestet bei 130°C)					
t-Wert t03 (min)	0,09	3,02	7,14	6,27	11,35
t-Wert t18 (min)	1,71	4,38	11,89	10,81	21,92
t-Wert t18 - t03 (min)	1,62	1,36	4,75	4,54	10,57
MDR-HRTUNGSSCHARAKTERISTIKA (getestet bei 170°C, 1° Bogen, 1,7 Hz)					
MH (dN.m)	34,61	21,64	18,67	32,74	31,44
ML (dN.m)	9,24	3,71	3,35	6,63	7,4
Delta t'50 - t'10 (min)	2,64	4,3	5,98	3,51	4,04
RPA-PAYNE-EFFEKT (getestet bei 100°C, 30 cpm)					
Dehnung	G*	G*	G*	G*	G*
%	kPa	kPa	kPa	kPa	kPa
0,28	676,38	304,68	374,25	1555	1609,8
0,98	717,37	346,05	381,16	1691,1	1720,9

TABELLE 4.

Beispiel	2a	2b	2c	2d	2e
Additive	MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA
Additive (phr)	2,2	2,9/2,2	2,9/1,1	1,45/1,1	1,45/0,55
	GABO (Härtungsdauer tc90 + 5 bei 170°C, Testlauf von -100°C bis 100°C)				
Tan δ bei 0°C	0,50	0,82	0,85	0,45	0,43
Tan δ bei 60°C	0,11	0,20	0,23	0,14	0,14
G" bei 60°C (MPa)	1,61	1,13	1,10	2,32	2,39

TABELLE 5

Beispiel	3a	3b	3c	3d	3e
Additive	MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA
Additive (phr)	2,2	2,9/2,2	2,9/1,1	1,45/1,1	1,45/0,55
SPANNUNG-DEHNUNG (Stabförmige Probekörper, Spritzmundstück C, Härtungsdauer tc90 + 5 min, getestet bei 23°C)					
Shore-Härte A2 Inst. (Punkte)	80	55	55	67	65
Zerreißfestigkeit (MPa)	17,4	17,45	20,5	17,57	20,63
Bruchdehnung (%)	405	387	498	588	624
Dehnung (% Längung)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)
25	2,42	0,8	0,79	1,28	1,21
50	3,04	1,2	1,09	1,41	1,37
100	5,54	2,28	1,92	1,88	1,79
200	10,78	6,69	5,69	3,98	3,77
300	14,86	13,07	11,52	7,56	7,75
300/100	2,68	5,73	6,00	4,02	4,33
DIN-ABRIEB (Härtungsdauer tc90 + 10 min bei 170°C)					
Abriebvolumenverlust (mm³)	263	181	159	213	174
MOONEY-SCORCH DER VERBINDUNG (kleiner Rotor, getestet bei 130°C)					
t-Wert t03 (min)	3,9	0,09	3,47	4,13	10,98
t-Wert t18 (min)	5,32	0,95	6,71	6,34	16,73
t-Wert t18 - t03 (min)	1,42	0,86	3,24	2,21	5,75
MDR-HRTUNGSSCHARAKTERISTIKA (getestet bei 170°C, 1° Bogen, 1,7 Hz)					
MH (dN.m)	45,93	17,5	20,06	32,39	31,04
ML (dN.m)	12,83	4,86	4,52	7,18	7,83
Delta t'50 - t'10 (min)	1,21	3,4	3,42	2,45	2,55
RPA-PAYNE-EFFEKT (getestet bei 100°C, 30 cpm)					
Dehnung	G*	G*	G*	G*	G*
%	kPa	kPa	kPa	kPa	kPa
0,28	1577,2	256,55	255,86	590,43	537,89

TABELLE 6

Beispiel	3a	3b	3c	3d	3e
Additive	MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA	HMDZ/MEA
Additive (phr)	2,2	2,9/2,2	2,9/1,1	1,45/1,1	1,45/0,55
GABO (Härtungsdauer tc90 + 5 bei 170°C, Testlauf von -100°C bis 100°C)					
Tan δ bei 0°C	0,28	0,84	0,86	0,50	0,56
Tan δ bei 60°C	0,08	0,16	0,18	0,14	0,14
G" bei 60°C (MPa)	2,91	0,69	0,88	1,78	1,59

TABELLE 7

Beispiel	4a	4b	4c	4d	4e
Additive	DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE
Additive (phr)	3,2	2,9/3,2	2,9/1,6	1,45/1,6	1,45/0,8
SPANNUNG-DEHNUNG (Stabförmige Probekörper, Spritzmundstück C, Härtungsdauer tc90 + 5 min, getestet bei 230°C)					
Shore-Härte A2 Inst. (Punkte)	64	54	54	69	70
Zerreißfestigkeit (MPa)	20,73	18,26	17,79	17,45	15,97
Bruchdehnung (%)	428	585	715	756	924
Dehnung (% Längung)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)
25	1,13	0,734	0,74	1,26	1,32
50	1,47	1,05	1	1,36	1,34
100	2,48	1,73	1,5	1,7	1,54
200	7,29	4,42	3,39	3,37	2,6
300	13,91	8,21	6,41	5,96	4,51
300/100	5,61	4,21	4,27	3,51	2,93
DIN-ABRIEB (Härtungsdauer tc90 + 10 min bei 170°C)					
Abriebvolumenverlust (mm³)	156	161	204	236	243
MOONEY-SCORCH DER VERBINDUNG (kleiner Rotor, getestet bei 130°C)					
t-Wert t03 (min)	0,32	4,86	7,17	7,85	13,6
t-Wert t18 (min)	4,7	7,4	12,93	13,13	25,93
t-Wert t18 - t03 (min)	4,38	2,54	5,76	5,28	12,33
MDR-HRTUNGSSCHARAKTERISTIKA (getestet bei 170°C, 1° Bogen, 1,7 Hz)					
MH (dN.m)	29,01	22,74	21,3	32,91	32,19
ML (dN.m)	8,91	5,17	4,38	5,79	5,74
Delta t'50 - t'10 (min)	2,08	3,06	4,87	3,72	4,67
RPA-PAYNE-EFFEKT (getestet bei 100°C, 30 cpm)					
Dehnung	G*	G*	G*	G*	G*
%	kPa	kPa	kPa	kPa	kPa
0,28	504,7	227,53	267,66	806,94	1056,2
0,98	531,22	266,22	280,89	901,32	1149,6

TABELLE 8

Beispiel	4a	4b	4c	4d	4e
Additive	DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE
Additive (phr)	3,2	2,9/3,2	2,9/1,6	1,45/1,6	1,45/0,8
GABO (Härtungsdauer tc90 + 5 bei 170°C, Testlauf von -100°C bis 100°C)					
Tan δ bei 0°C	0,70	0,82	0,84	0,56	0,45
Tan δ bei 60°C	0,10	0,11	0,14	0,14	0,14
G" bei 60°C (MPa)	0,80	0,48	0,66	1,61	2,31

TABELLE 9

Beispiel	5a	5b	5c	5d	5e
Additive	DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE
Additive (phr)	3,2	2,9/3,2	2,9/1,6	1,45/1,6	1,45/0,8
SPANNUNG-DEHNUNG (Stabförmige Probekörper, Spritzmundstück C, Härtungsdauer tc90 + 5 min, getestet bei 23°C)					
Shore-Härte A2 Inst. (Punkte)	68	53	53	67	65
Zerreißfestigkeit (MPa)	20,81	22,32	21,53	20,96	20,26
Bruchdehnung (%)	494	552	559	569	614
Dehnung (% Längung)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)	Spannung (MPa)
25	1,36	0,73	0,75	1,33	1,24
50	1,61	1,04	1,04	1,58	1,4
100	2,52	1,74	1,73	2,39	1,89
200	7,03	5,25	5,15	5,76	4,09
300	13,04	11,4	10,97	10,96	8,33
300/100	5,17	6,55	6,34	4,59	4,41
DIN-ABRIEB (Härtungsdauer tc90 + 10 min bei 170°C)					
Abriebvolumenverlust (mm³)	171	218	245	161	154
MOONEY-SCORCH DER VERBINDUNG (kleiner Rotor, getestet bei 130°C)					
t-Wert t03 (min)	0,12	11,5	20,18	8,89	26,49
t-Wert t18 (min)	5,23	23,24	>30	20,97	30
t-Wert t18 - t03 (min)	5,11	11,74	NR	12,08	NR
MDR-HRTUNGSSCHARAKTERISTIKA (getestet bei 170°C, 1° Bogen, 1,7 Hz)					
MH (dN.m)	35,72	19,81	19,55	34,52	30,34
ML (dN.m)	10,39	5,81	5,12	9,17	9,09
Delta t'50 - t'10 (min)	2,61	8,09	8,49	3,79	3,98
RPA-PAYNE-EFFEKT (getestet bei 100°C, 30 cpm)					
Dehnung	G*	G*	G*	G*	G*
%	kPa	kPa	kPa	kPa	kPa
0,28	672,69	245,56	270,49	646,73	742,46
0,98	724,12	251,58	275,81	769,07	842,28

TABELLE 10

Beispiel	5a	5b	5c	5d	5e
Additive	DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE	HMDZ/DMAE
Additive (phr)	3,2	2,9/3,2	2,9/1,6	1,45/1,6	1,45/0,8
GABO (Härtungsdauer tc90 + 5 bei 170°C, Testlauf von -100°C bis 100°C)					
Tan δ bei 0°C	0,55	0,86	0,86	0,56	0,56
Tan δ bei 60°C	0,11	0,11	0,13	0,13	0,15
G" bei 60°C (MPa)	1,40	0,42	0,53	1,46	1,61

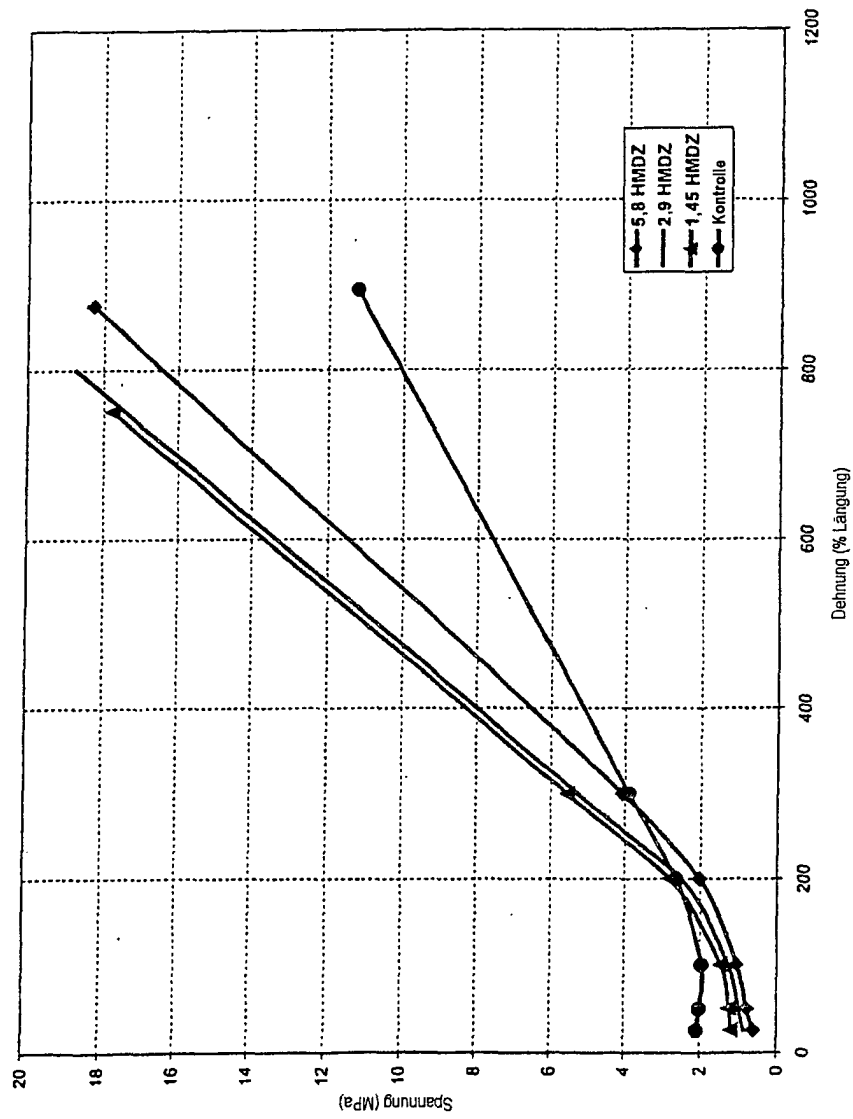
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines gefüllten Halobutylelastomers, bei dem man mindestens ein Halobutylelastomer, mindestens einen mineralischen Füllstoff und eine Mischung aus mindestens einer Silazanverbindung und einem Additiv, das mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit einer basischen Amingruppe enthält, wobei das Additiv die Formel HO-A-NH_2 , worin A für eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylengruppe steht, aufweist, vermischt und das erhaltene gefüllte Halobutylelastomer härtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei der Silazanverbindung um eine organische Silazanverbindung handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem es sich bei der Silazanverbindung um eine Disilazanverbindung handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man den mineralischen Füllstoff aus der Gruppe bestehend aus regulärer oder hochdisperser Kieselsäure, Silikaten, Ton (wie Bentonit), Gips, Aluminiumoxid, Titandioxid, Talk und Mischungen davon auswählt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem es sich bei dem halogenierten Butylelastomer um ein bromiertes Butylelastomer handelt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–5, bei dem die Silazanmenge im Bereich von 0, 5 bis 10 Teilen pro hundert Teile Elastomer liegt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man das gefüllte Halobutylelastomer vor der Härtung mit einem anderen Elastomer oder Elastomercompound vermischt.
8. Gefüllte Halobutylelastomerzusammensetzung, enthaltend mindestens ein Halobutylelastomer, mindestens einen mineralischen Füllstoff und eine Mischung aus mindestens einer Silazanverbindung und einem Additiv, das mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit einer basischen Amingruppe enthält, wobei das Additiv die Formel HO-A-NH_2 , worin A für eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylengruppe steht, aufweist.
9. Gefüllte, gehärtete Halobutylelastomerzusammensetzung, enthaltend mindestens ein Halobutylelastomer, mindestens einen mineralischen Füllstoff und eine Mischung aus mindestens einer Silazanverbindung und einem Additiv, das mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit einer basischen Amingruppe enthält, wobei das Additiv die Formel HO-A-NH_2 , worin A für eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylengruppe steht, aufweist.
10. Gefüllte, gehärtete Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 9 in Form einer Lauffläche für einen Fahrzeugreifen.
11. Gefüllte, gehärtete Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 9 in Form eines Innerliners für einen Fahrzeugreifen.
12. Verfahren zur Verbesserung der Abriebfestigkeit einer gefüllten, gehärteten Halobutylelastomerzusammensetzung, die mindestens ein Halobutylelastomer enthält, bei dem man das Halobutylelastomer in Gegenwart einer Mischung aus mindestens einer Silazanverbindung und einem Additiv, das mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit einer basischen Amingruppe enthält, wobei das Additiv die Formel HO-A-NH_2 , worin A für eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylengruppe steht, aufweist, mit mindestens einem mineralischen Füllstoff vermischt.

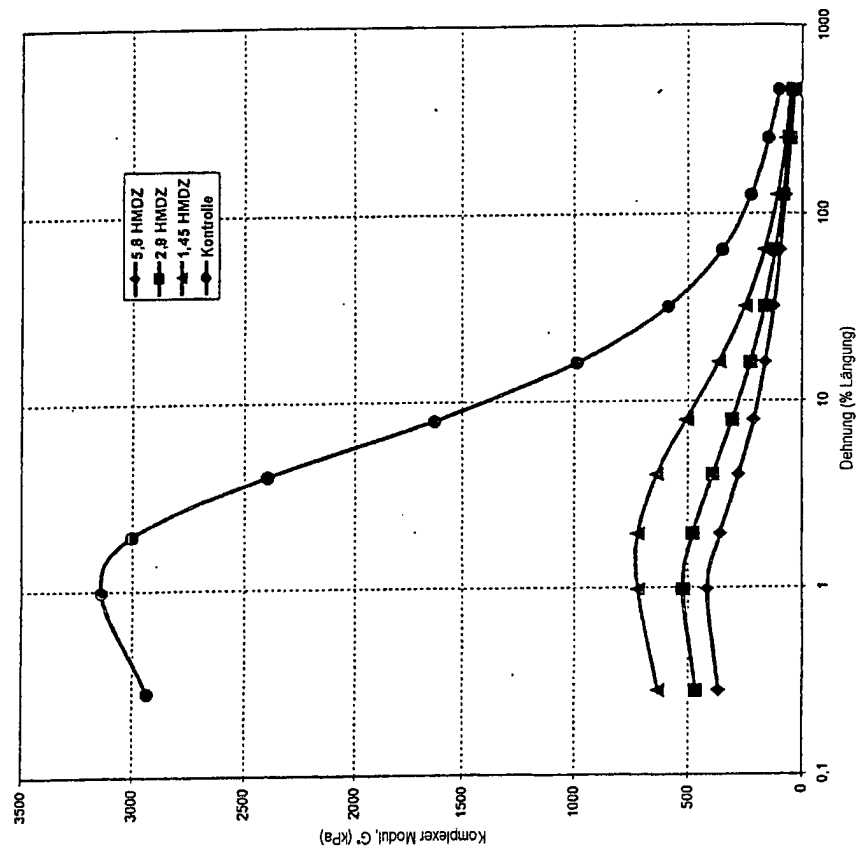
Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

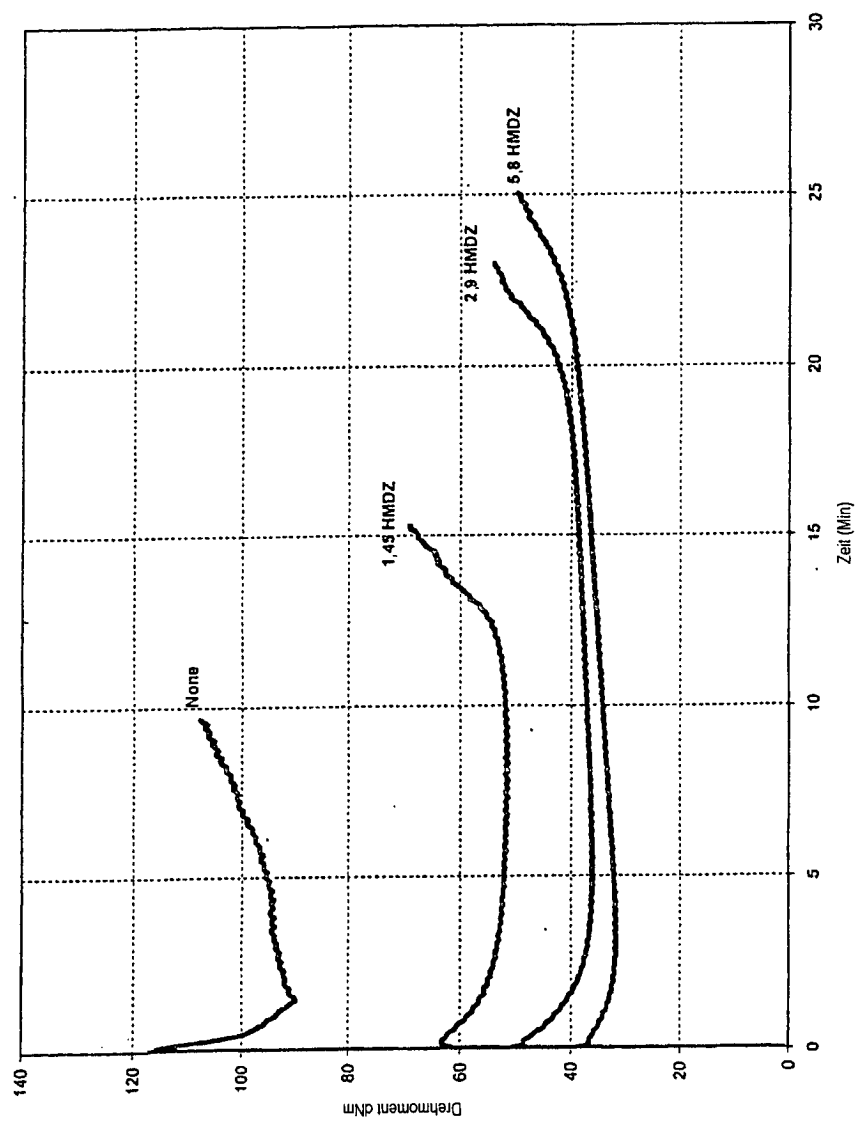
FIGUR 1



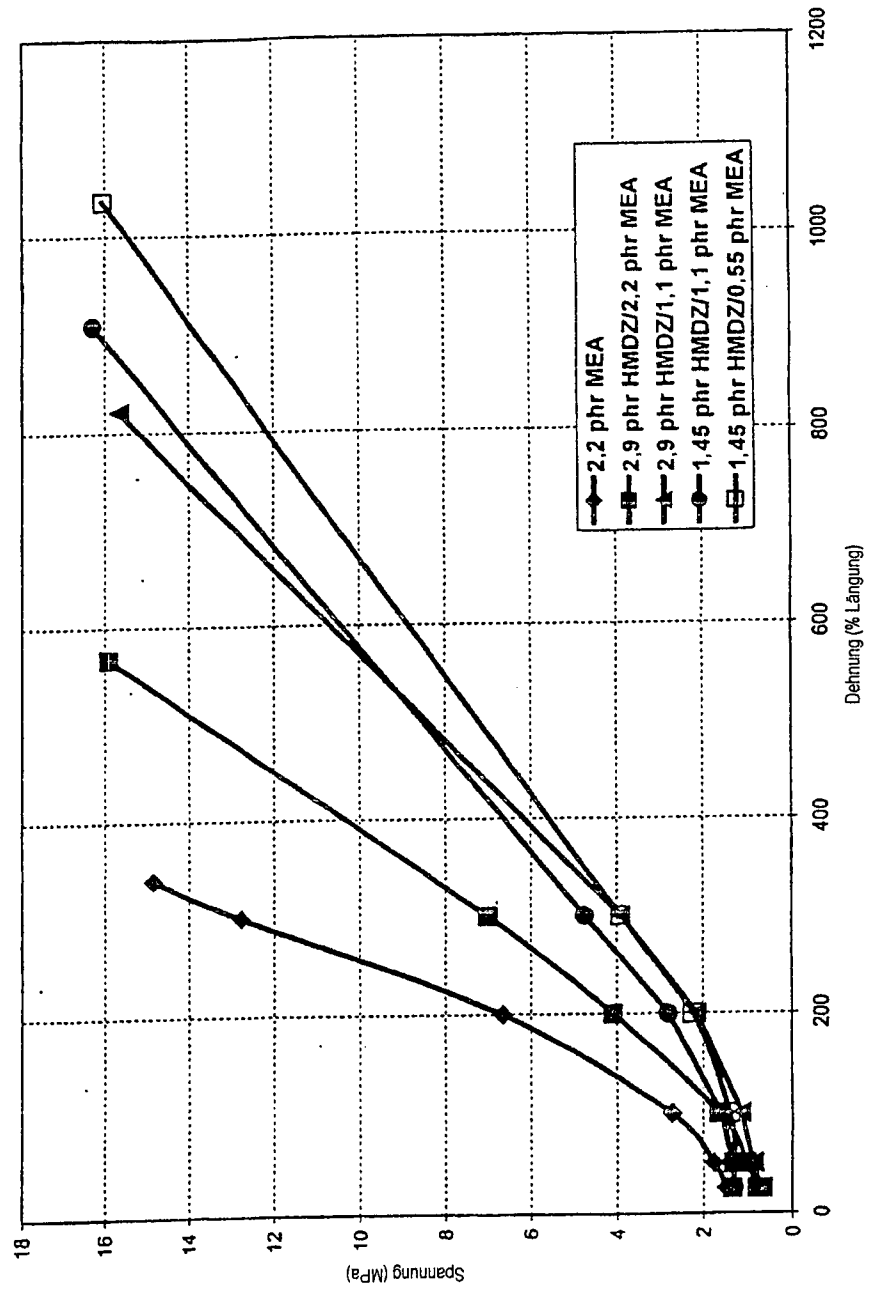
FIGUR 2



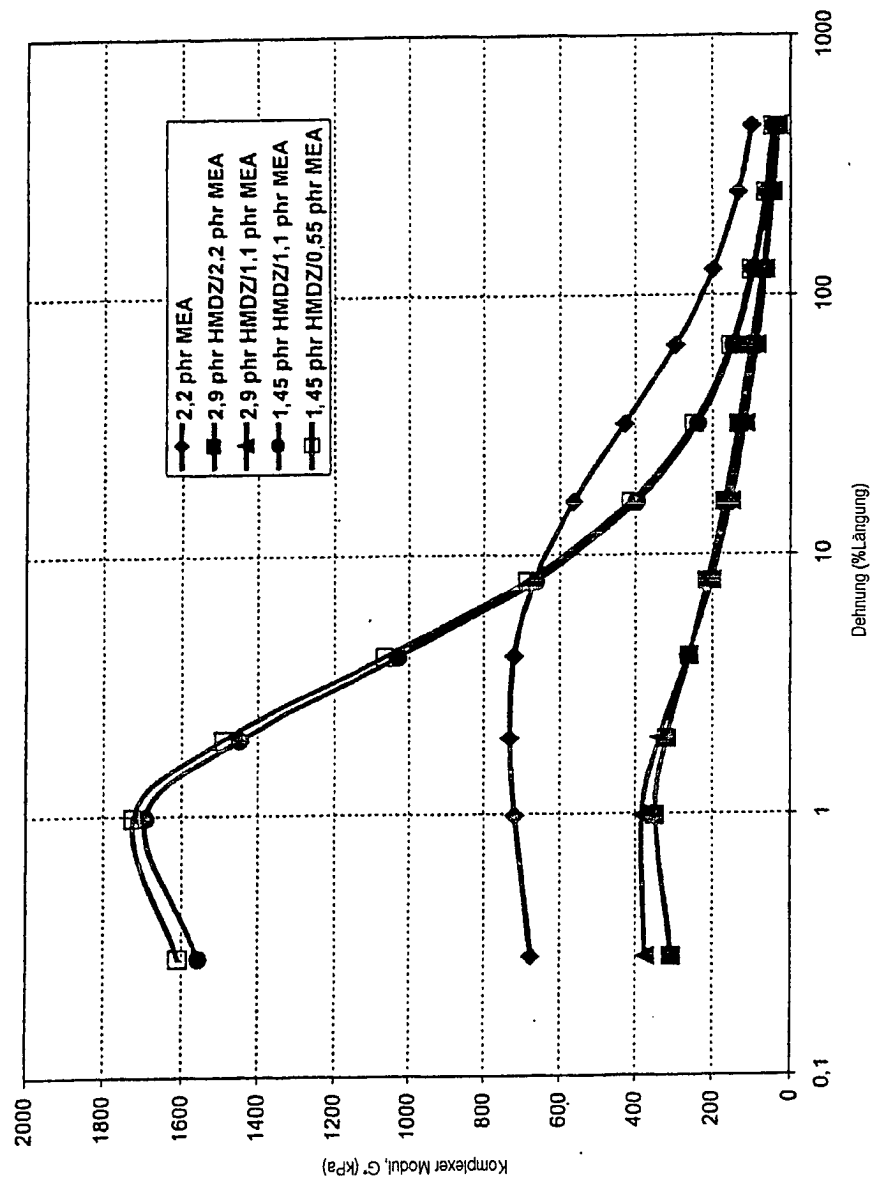
FIGUR 3



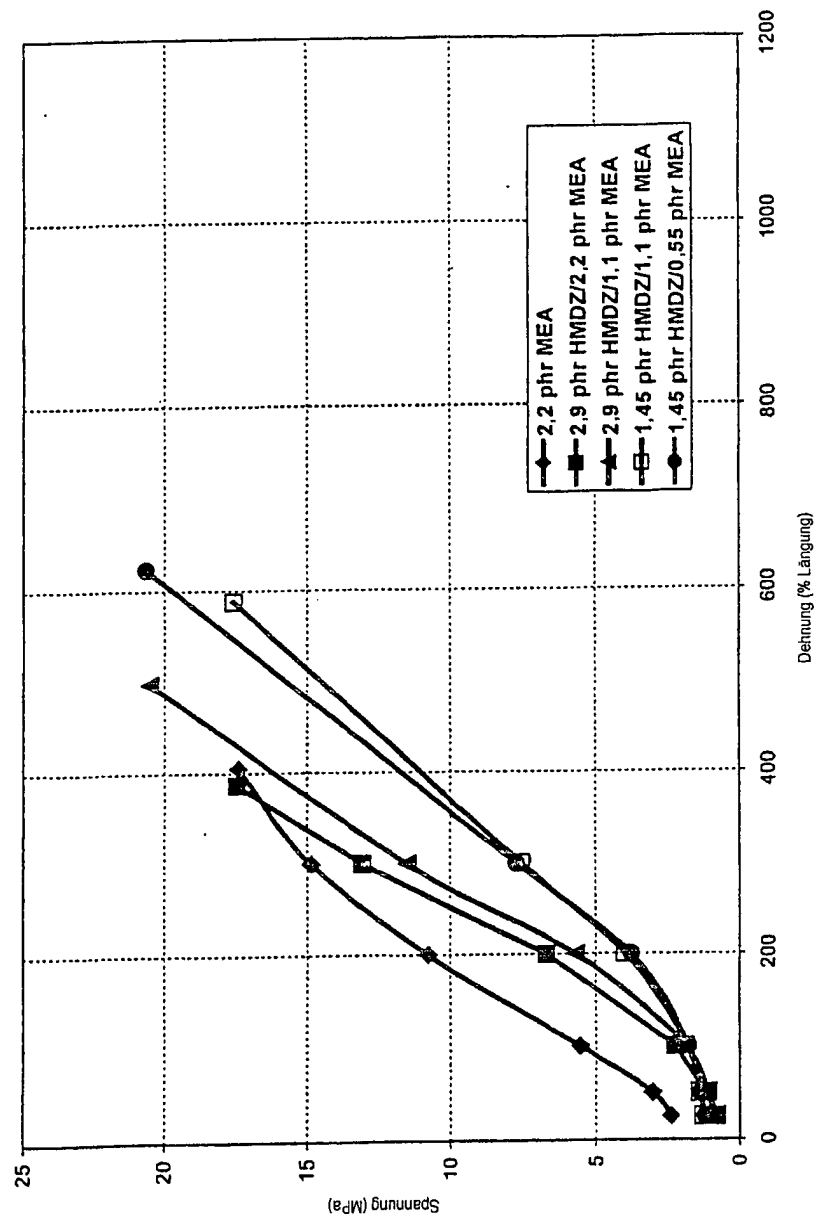
FIGUR 4



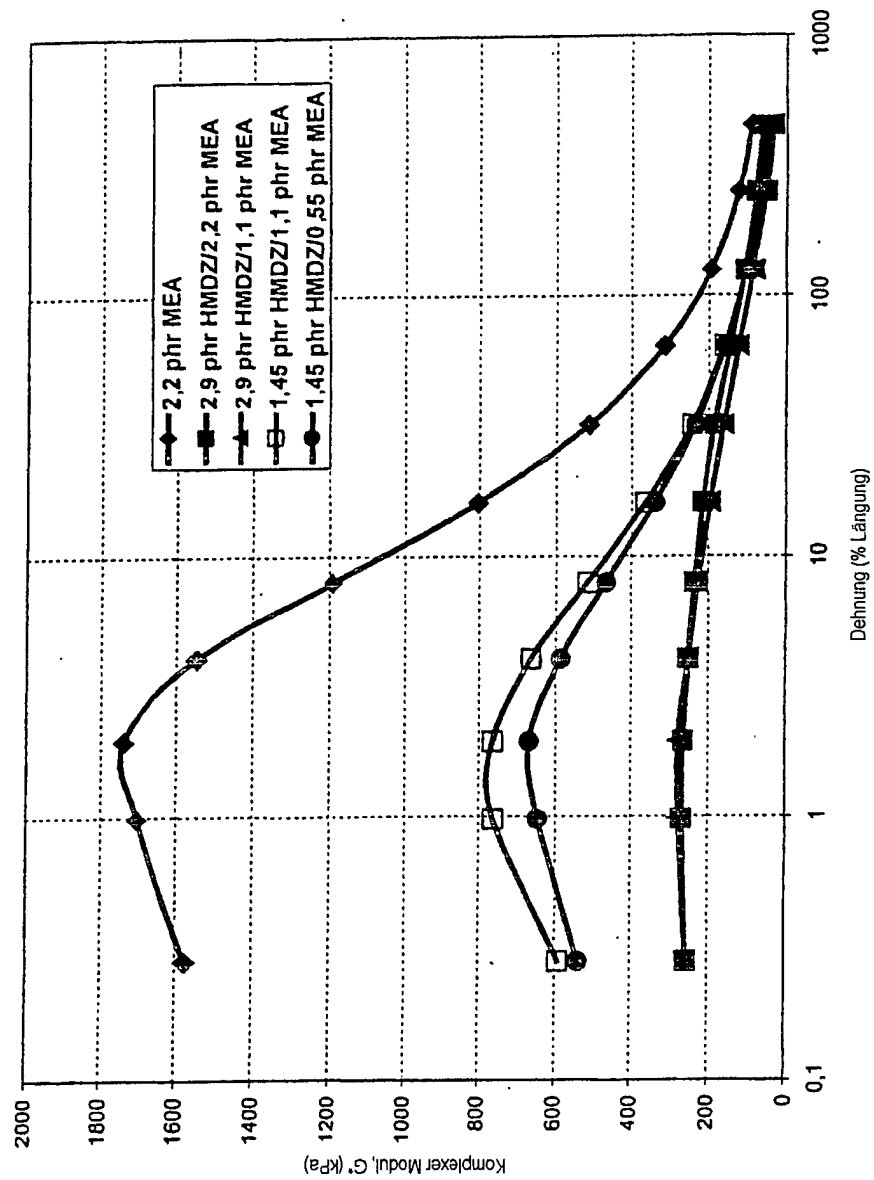
FIGUR 5



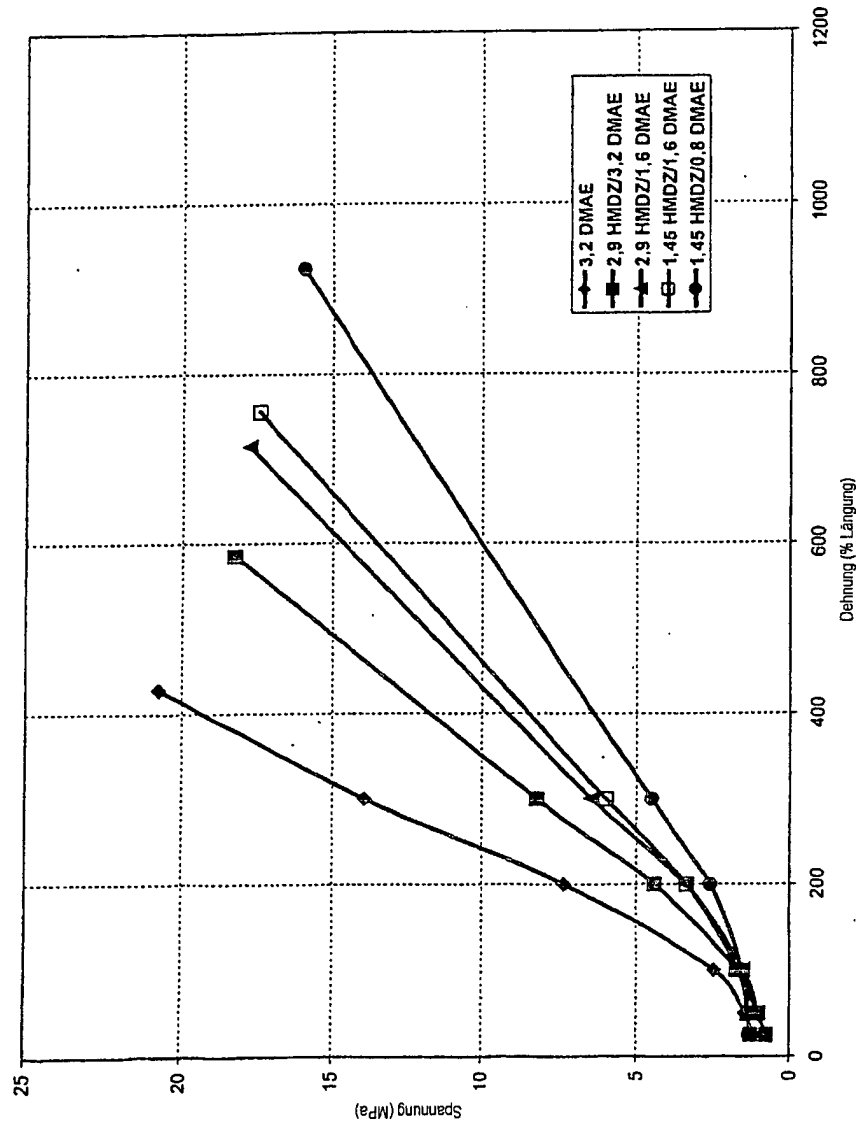
FIGUR 6



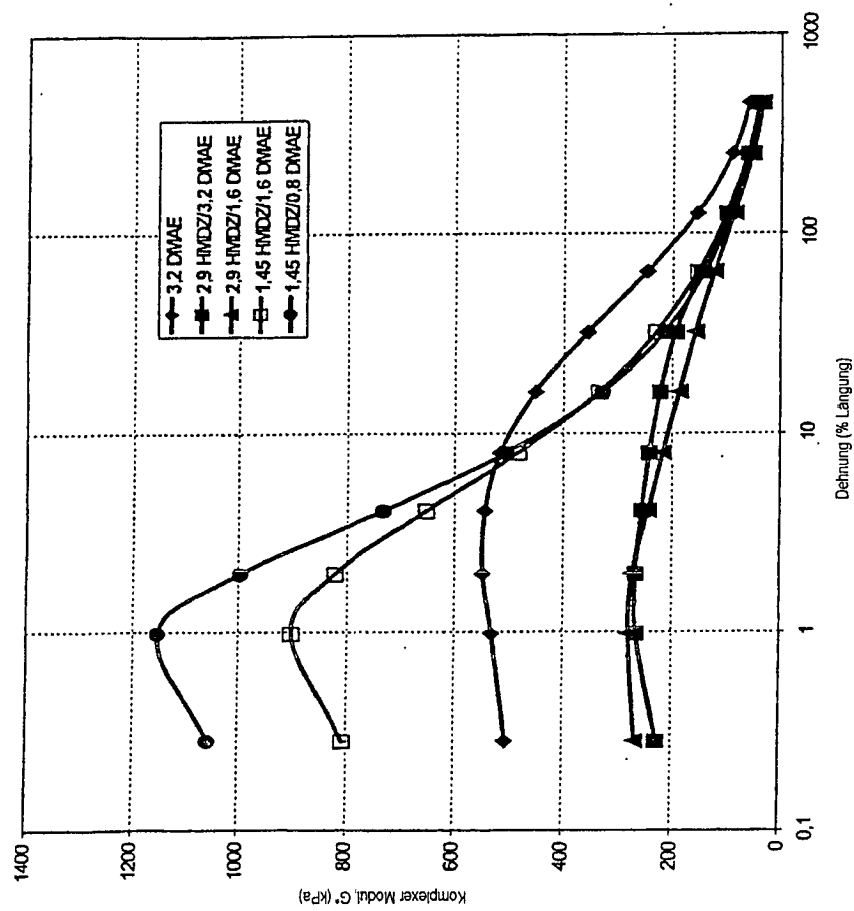
FIGUR 7



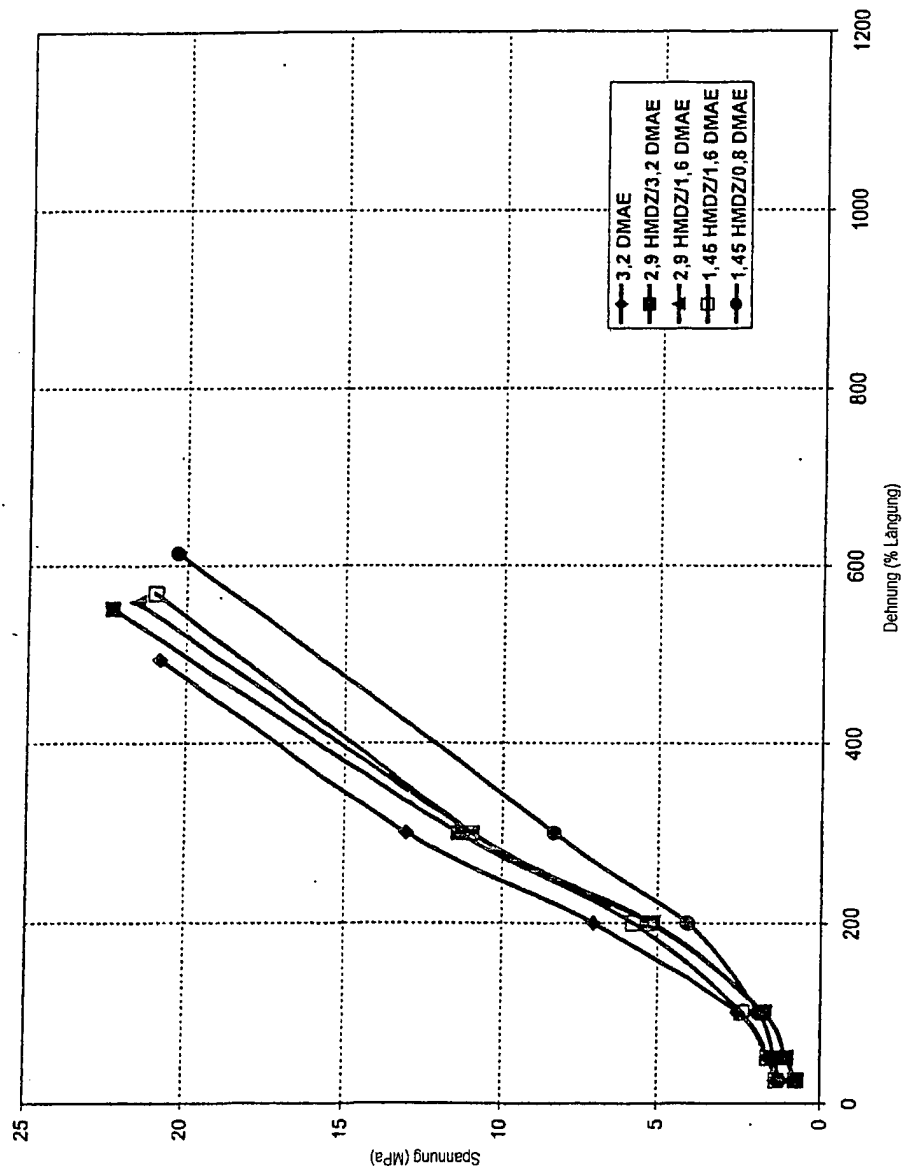
FIGUR 8



FIGUR 9



FIGUR 10



FIGUR 11

