

(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2004-244635

(P2004-244635A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08J 3/20

C08K 9/04

C08L 15/02

F I

C08J 3/20

C08K 9/04

C08L 15/02

CEQB

テーマコード (参考)

4F070

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2004-36805 (P2004-36805)

(22) 出願日 平成16年2月13日 (2004.2.13)

(31) 優先権主張番号 2418822

(32) 優先日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(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】 シリカ充填剤入りエラストマーコンパウンド

(57) 【要約】

【課題】 充填剤入りハロブチルエラストマーの製造方法を提供する。

【解決手段】 ハロブチルエラストマーと少なくとも1つの無機充填剤とを混合する工程であって、該充填剤は、該充填剤と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている工程；および、硫黄または他の硬化剤系を使用して該充填剤入りエラストマーを任意に硬化する工程を含む、充填剤入りハロブチルエラストマーの製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

充填剤入りハロブチルエラストマーの製造方法であって、少なくとも1つのハロブチルエラストマーを少なくとも1つの無機充填剤と混合することを含んで成り、該充填剤は、該充填剤と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている製造方法。

## 【請求項 2】

少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物が、第一級アルコール基またはカルボン酸基を有する請求項1に記載の製造方法 10

## 【請求項 3】

少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物が、分岐していてもよいメチレン架橋によって分離された第一級アルコール基およびアミン基を有する請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物が、分岐していてもよいメチレン架橋によって分離されたカルボン酸基およびアミン基を有する請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物が、モノエタノールアミン、N, N - ジメチルアミノエタノール、天然または合成アミノ酸またはタンパク質から成る群から選択される請求項1~4のいずれかに記載の製造方法。 20

## 【請求項 6】

シラザン化合物が有機シラザン化合物である請求項1~5のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 7】

シラザン化合物がジシラザン化合物である請求項6に記載の製造方法。

## 【請求項 8】

無機充填剤が、標準または高分散性シリカ、シリケート、クレー、石膏、アルミナ、二酸化チタン、タルクおよびそれらの混合物から成る群から選択される請求項1~7のいずれかに記載の製造方法。 30

## 【請求項 9】

ハロゲン化ブチルエラストマーが臭素化ブチルエラストマーである請求項1~8のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 10】

少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物の量が、エラストマー100部につき0.5~10部である請求項1~9のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 11】

シラザンの量が、エラストマー100部につき0.5~10部である請求項1~10のいずれかに記載の製造方法。 40

## 【請求項 12】

少なくとも1つのハロゲン化ブチルエラストマーを含んで成る充填剤入り硬化エラストマー組成物の耐磨耗性を向上させる方法であって、

該ハロゲン化ブチルエラストマーと少なくとも1つの無機充填剤とを混合する工程；  
および

該エラストマー組成物を硬化する工程  
を含み、該充填剤は、該充填剤と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの 50

有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ充填剤入りハロゲン化ブチルエラストマー、特にブロモブチルエラストマー（BIIR）に関する。

【背景技術】

【0002】

カーボンブラックおよびシリカのような補強充填剤が、エラストマーコンパウンドの強度および耐疲労特性を大きく向上させることは知られている。エラストマーと充填剤との化学的相互作用が起こることも知られている。例えば、カーボンブラックと、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）のような高不飽和エラストマーとの高相互作用は、これらのコポリマーに存在する多数の炭素 - 炭素二重結合によって起こる。ブチルエラストマーは、BRまたはSBRに見られる炭素 - 炭素二重結合の1/10またはそれ以下しか有さないと考えられ、ブチルエラストマーから製造したコンパウンドは、カーボンブラックと十分に相互作用しないことが知られている。例えば、カーボンブラックをBRとブチルエラストマーとの組み合わせに混合することによって製造したコンパウンドは、大部分のカーボンブラックを含有するBRドメイン、および極めて少ないカーボンブラックを含有するブチルドメインを生じる。ブチルコンパウンドは低い耐磨耗性を有することも知られている。

10

20

【0003】

カナダ特許出願第2293149号は、ハロブチルエラストマーとシリカおよび特定シランとを組み合わせることによって、かなり向上した特性を有する充填剤入りブチルエラストマー組成物を製造しうることを開示している。これらのシランは、ハロゲン化ブチルエラストマーと充填剤の間の分散剤および結合剤として作用する。しかし、シランの使用の1つの欠点は、製造工程の間、および場合によってはこの方法で製造した物品の使用の間に、アルコールが発生することである。さらに、シランは、得られる製品のコストをかなり増加させる。

【0004】

同時係属中のカナダ特許出願第2339080号は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有するある種の有機化合物を含んで成る充填剤入りハロブチルエラストマーコンパウンドが、ハロブチルエラストマーとカーボンブラックおよび無機充填剤との相互作用を促進して、引張強度および耐磨耗性（DIN）のような性質が向上したコンパウンドを生じることを開示している。

30

【0005】

同時係属中のカナダ特許出願第CA - 2368363号は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する有機化合物ならびに少なくとも1つのシラザン化合物の存在下に、ハロブチルエラストマーおよび少なくとも1つの無機充填剤を含んで成る充填剤入りハロブチルエラストマーを開示している。しかし、同出願は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する有機化合物ならびにシラザン化合物によって予め改質された無機充填剤については開示していない。

40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ハロブチルエラストマーおよび少なくとも1つの無機充填剤を含んで成る組成物の製造方法であって、該充填剤（予備反応させた充填剤）と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、該充填剤は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている製造方法を提供する。特に本発明は、アルコールを発生せずに、当分野で既知の方法と比較してかなり減少したコストで、そのような充填剤入り組成

50

物を製造する方法を提供する。

【0007】

ハロブチルエラストマーと該予備反応充填剤との相互作用が増加して、引張強度および耐磨耗性(DIN)のような性質の向上したコンパウンドが得られることが見出された。この種のコンパウンドは、シリカのハロゲン化エラストマーへの分散および結合を補助すると考えられる。

【0008】

従って、他の面において、本発明は、ハロブチルエラストマーおよび少なくとも1つの無機充填剤の混合工程であって、該充填剤(予備反応させた充填剤)と該ハロブチルエラストマーとの混合の前に、該充填剤は、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応されている混合工程; および、得られた充填剤入りハロブチルエラストマーの硬化工程; を含んで成る方法を提供する。

10

【0009】

予備反応無機充填剤(即ち、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応させた充填剤)と混合したハロブチルエラストマーは、他のエラストマーまたはエラストマーコンパウンドとの混合物であってもよい。ハロブチルエラストマーは、そのような混合物の5%より大を構成すべきである。好ましくは、ハロブチルエラストマーは、そのような混合物の少なくとも10%を構成すべきである。より好ましくは、そのような混合物の少なくとも50%を構成する。ほとんどの場合、混合物を使用せず、ハロブチルエラストマーを単独エラストマーとして使用するのが好ましい。しかし、混合物を使用する場合、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、またはこれらのエラストマーの1つまたはそれ以上を含有するエラストマーコンパウンドである。

20

【0010】

充填剤入りハロブチルエラストマーを硬化して、例えば耐磨耗性、転がり抵抗および牽引力において、向上した特性を有する製品を得ることができる。硬化は、硫黄を使用して行うことができる。好ましい硫黄の量は、ゴム100部につき0.3~2.0重量部である。活性剤、例えば酸化亜鉛を、0.5~2重量部の量で使用してもよい。他の成分、例えば、ステアリン酸、酸化防止剤または促進剤を、硬化の前にエラストマーに添加してもよい。次に、硫黄硬化を既知の方法によって行う。例えば、Chapman & Hallによって1995年に発行された「Rubber Technology」第3版の「The Compounding and Vulcanization of Rubber」第2章参照(そこに記載の内容は、この手続を考慮する司法管轄に関して、参照して本明細書に組み入れられる)。

30

【0011】

ハロブチルエラストマーを硬化させることが知られている他の硬化剤も使用してよい。多くの化合物、例えば、ビス・ジエノフィル(例えば、*m*-フェニル-ビス-マレアミド、HVA2)、フェノール樹脂、アミン、アミノ酸、パーオキシド、酸化亜鉛等が、ハロブチルエラストマーを硬化させることは知られている。前記の硬化剤の組み合わせを使用して

40

【0012】

本発明の無機充填剤入りハロブチルエラストマーを、硫黄による硬化に付す前に、他のエラストマーまたはエラストマーコンパウンドと混合してもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本明細書において使用される「ハロブチルエラストマー」という用語は、塩素化および/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く、例として、そのようなプロモブチルエラストマーに関して本発明を説明する。しかし、本発明は、特に塩素化ブチルエラストマーの使用にも及ぶものと理解すべきである。

50

## 【 0 0 1 4 】

臭素化ブチルエラストマーは、ブチルゴム（イソオレフィン、通常イソブチレンと、一般にC<sub>4</sub>～C<sub>6</sub>共役ジオレフィン、好ましくはイソプレンであるモノマーとのコポリマー）の臭素化によって得られる（臭素化イソブテン-イソプレン-コポリマー（BIIR））。しかし、共役ジオレフィン以外のモノマーも使用することができ、その例は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル置換スチレンのようなアルキル置換ビニル芳香族モノマーである。商業的に入手可能なそのようなエラストマーの例は、モノマーがp-メチルスチレンであるイソブチレン-メチルスチレン-コポリマー（BIMS）である。

## 【 0 0 1 5 】

臭素化ブチルエラストマーは一般に、ジオレフィン（好ましくはイソプレン）から誘導 10  
される繰返し単位0.1～10wt%、およびイソオレフィン（好ましくはイソブチレン）から  
誘導される繰返し単位90～99.9wt%（ポリマーの炭化水素分に基づく）、および臭素0.1  
～9wt%（プロモブチルポリマーに基づく）を含んで成る。代表的なプロモブチルポリマ  
ーは、DIN 53 523（ML 1+8、125 ）によるムーニー粘度25～60で表される分子量を有す  
る。

## 【 0 0 1 6 】

本発明における使用に関して、臭素化ブチルエラストマーは、イソプレンから誘導され 20  
る繰返し単位0.5～5wt%（ポリマーの炭化水素分に基づく）、およびイソブチレンから誘  
導される繰返し単位95～99.5wt%（ポリマーの炭化水素分に基づく）、および臭素0.2～3  
wt%、好ましくは0.75～2.3wt%（臭素化ブチルポリマーに基づく）を含有するのが好ま  
しい。

## 【 0 0 1 7 】

安定剤を臭素化ブチルエラストマーに添加してよい。好適な安定剤は、ステアリン酸カ  
ルシウムおよびヒンダードフェノールを包含し、臭素化ブチルゴム100重量部につき0.5～  
5重量部（phr）の量で使用するのが好ましい。

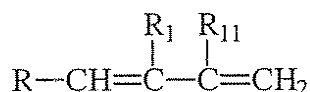
## 【 0 0 1 8 】

好適な臭素化ブチルエラストマーの例は、Bayerから商業的に入手可能なBayer Bromobu 30  
tyl（登録商標）2030、Bayer Bromobutyl（登録商標）2040（BB2040）、およびBayer Bro  
mobutyl（登録商標）X2である。Bayer BB2040は、ムーニー粘度（ML 1+8、125 ）39±4  
、臭素分2.0±0.3wt%、および重量平均分子量約500,000g/molを有する。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の方法で使用される臭素化ブチルエラストマーは、臭素化ブチルゴムと、共役ジ 40  
オレフィンモノマーに基づくポリマーとのグラフトコポリマーであってもよい。同時係属  
中のカナダ特許出願第2279085号は、個体臭素化ブチルゴムと、共役ジオレフィンモノマ  
ーに基づき、いくつかのC-S-(S)<sub>n</sub>-C結合[nは1～7の整数]も有する個体ポリマーとを  
混合することによって、そのようなグラフトコポリマーを製造する方法であって、該混合  
を50 より高い温度において、グラフトを生じるのに十分な時間で行う方法に関する。同  
出願の開示は、この手続を考慮する司法管轄に関して、参照として本明細書に組み入れら  
れる。グラフトコポリマーのプロモブチルエラストマーは、前記のいずれのプロモブチル  
エラストマーであってもよい。グラフトコポリマーに組み込むことができる共役ジオレフ  
ィンは下記の構造式で一般に示される：

## 【 化 1 】



[ 式中、

Rは、水素原子、または1～8個の炭素原子を有するアルキル基であり；

R<sub>1</sub>およびR<sub>11</sub>は、同じかまたは異なってもよく、水素原子、および1～4個の炭素原  
子を有するアルキル基から成る群から選択される]。

好適な共役ジオレフィンのいくつかの代表的な非制限的例は、1,3-ブタジエン、イソブ 50

レン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、4-ブチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、2,3-ジブチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン等である。4~8個の炭素原子を有する共役ジオレフィンモノマーが好ましく、1,3-ブタジエンおよびイソプレンが特に好ましい。

#### 【0020】

共役ジエンモノマーに基づくポリマーは、ホモポリマー、または2つまたはそれ以上の共役ジエンモノマーのコポリマー、またはビニル芳香族モノマーとのコポリマーであってよい。

#### 【0021】

任意に使用しうるビニル芳香族モノマーは、使用される共役ジオレフィンモノマーと共重合性であるように選択される。一般に、有機アルカリ金属開始剤により重合することが知られているあらゆるビニル芳香族モノマーを使用することができる。そのようなビニル芳香族モノマーは一般に8~20個の炭素原子、好ましくは8~14個の炭素原子を有する。そのように共重合しうるビニル芳香族モノマーのいくつかの例は、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、種々のアルキルスチレン、例えば、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、4-ビニルトルエン等である。スチレンは、1,3-ブタジエンのみとの二元共重合、または1,3-ブタジエンおよびイソプレンの両方との三元共重合に好ましい。

#### 【0022】

ハロゲン化ブチルエラストマーは、単独か、または下記のような他のエラストマーと組み合わせて使用してよい：

BR - ポリブタジエン

ABR - ブタジエン/ $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレートコポリマー

CR - ポリクロロプレン

IR - ポリイソプレン

SBR - スチレン分1~60wt%、好ましくは20~50wt%のスチレン/ブタジエンコポリマー

IIR - イソブチレン/イソプレンコポリマー

NBR - アクリロニトリル分5~60wt%、好ましくは10~40wt%のブタジエン/アクリロニトリルコポリマー

HNBR - 部分水素化または完全水素化NBR

EPDM - エチレン/プロピレン/ジエンコポリマー

#### 【0023】

充填剤は無機物質の粒子から成り、その例は、シリカ、シリケート、クレー（例えばベントナイト）、石膏、アルミナ、二酸化チタン、タルク等、ならびにそれらの混合物である。

#### 【0024】

他の例は、下記のものである：

- 高分散性シリカ、例えばシリケート溶液の沈降またはハロゲン化珪素の火炎加水分解により製造、比表面積 $5 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ （BET比表面積）、一次粒度 $10 \sim 400 \text{ nm}$ ；該シリカは、Al、Mg、Ca、Ba、Zn、ZrおよびTiの酸化物のような他の金属酸化物との混合酸化物としても場合により存在しうる；

- 合成シリケート、例えば、珪酸アルミニウムおよびアルカリ土類金属珪酸塩；

- 珪酸マグネシウムまたは珪酸カルシウム、BET比表面積 $20 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒径 $10 \sim 400 \text{ nm}$ ；

- 天然シリケート、例えばカオリンおよび他の天然シリカ；

- ガラス繊維およびガラス繊維製品（マット類、押出品）またはガラス微小球；

- 金属酸化物、例えば、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムおよび酸化アルミニウム；

10

20

30

40

50

- 金属炭酸塩、例えば、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムおよび炭酸亜鉛；
- 金属水酸化物、例えば、水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム；

またはそれらの組み合わせ。

【0025】

これらの無機粒子は、その表面にヒドロキシル基を有し、それらを親水性および疎油性にする。これは、充填剤粒子とブチルエラストマーとの良好な相互作用を達成することをより困難にする。多くの目的に好ましい無機物質は、シリカ、特に、珪酸ナトリウムの二酸化炭素沈降によって製造されたシリカである。

【0026】

本発明に使用するのに好適な乾燥非晶質シリカ粒子は、平均凝集粒度1~100ミクロン、好ましくは10~50ミクロン、最も好ましくは10~25ミクロンを有する。凝集粒子の10vol%未満が、5ミクロン未満、または50ミクロン超の粒度であることが好ましい。好適な乾燥非晶質シリカは、さらに、DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131によって測定されるBET表面積50~450m<sup>2</sup>/g、およびDIN 53601によって測定されるDBP吸収度150~400g/100gシリカ、およびDIN ISO 787/11によって測定される乾燥損失0~10wt%を有する。好適なシリカ充填剤は、商標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.から入手できる。Bayer AGからのVulkasil (登録商標) SおよびVulkasil (登録商標) Nも好適である。

10

【0027】

それらの無機充填剤は、下記のような既知の非無機充填剤と組み合わせて使用しうる：

20

- カーボンブラック；ここで使用されるカーボンブラックは、ランプブラック、ファーンブラックまたはガスブラック法によって製造され、BET比表面積20~200m<sup>2</sup>/gを有する；例えば、SAF、ISAF、HAF、FEFまたはGPFカーボンブラック；

または

- ゴムゲル、特に、ポリブタジエン、ブタジエン/スチレンコポリマー、ブタジエン/アクリロニトリルコポリマーおよびポリクロロプレンに基づくゴムゲル。

【0028】

非無機充填剤は、本発明のハロブチルエラストマー組成物における充填剤として一般には使用されないが、いくつかの態様においては、それらは40phrまでの量で存在する場合がある。この場合、無機充填剤は、充填剤の合計量の少なくとも55wt%を構成することが好ましい。本発明のハロブチルエラストマー組成物を、他のエラストマー組成物とブレンドする場合、他の組成物は無機および/または非無機充填剤を含有してよい。

30

【0029】

シラザン化合物は、1つまたはそれ以上のシラザン基を有することができる（例えばジシラザン）。有機シラザン化合物が好ましい。その例は、ヘキサメチルジシラザン（HDMZ）、ヘプタメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ビス（クロロメチル）テトラメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンおよび1,3-ジフェニルテトラメチルジシラザンであるがそれらに限定されない。

【0030】

少なくとも1個の塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する有機化合物は、特定の種類の化合物に限定されない。その例は、タンパク質、アスパラギン酸、6-アミノカプロン酸、ならびにアミノおよびアルコール官能基を有する他の化合物、例えばジエタノールアミンおよびトリエタノールアミンである。好ましくは、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する有機化合物は、分岐していてもよいメチレン架橋によって分離された第一級アルコール基およびアミン基を有する。そのような化合物は、一般式HO-A-NH<sub>2</sub> [Aは、直鎖または分岐鎖C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>アルキレン基を表す]で示される。

40

【0031】

より好ましくは、2つの官能基間のメチレン基の数は、1~4である。好ましい添加剤の例は、モノエタノールアミンおよびN,N-ジメチルアミノエタノール（DMAE）である。

50

## 【0032】

ハロブチルエラストマーに配合することができる予備反応充填剤の量は、広い範囲で変化する。該充填剤の一般的な量は、エラストマー100重量部につき20~250重量部、好ましくは30~100重量部、より好ましくは40~80重量部である。シラザン化合物が存在する場合、該充填剤に含有されるシラザン化合物の量は一般に、エラストマー100部につき0.3~10部、好ましくは0.5~6部、より好ましくはエラストマー100部につき1~5部である。該充填剤に含有されるヒドロキシル - およびアミン - 含有化合物の量は一般に、エラストマー100部につき0.5~10部、好ましくはエラストマー100部につき1~3部である。無機充填剤は、得られる予備反応充填剤とエラストマーとを混合する前に、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する少なくとも1つの有機化合物並びに任意に少なくとも1つのシラザン化合物と反応される。充填剤と、少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物および任意に該シラザン化合物との反応（充填剤誘導体化反応）は、有機希釈剤（例えばヘキサン）に無機充填剤（例えば、HiSil（登録商標）233のようなシリカ）を急速撹拌しながら懸濁させることによって行われる。いったん安定な懸濁液が得られたら、適切な量の少なくとも1つの塩基性窒素含有基および少なくとも1つのヒドロキシル基を有する該有機化合物および任意に該シラザン化合物および/または任意に他の添加剤を添加する。反応の終了後（好ましくは8時間後）に、予備反応充填剤を有機相から分離し、乾燥する（場合により真空において恒量まで乾燥）。

10

## 【0033】

さらに、エラストマー100部につき40部まで、好ましくは5~20部のプロセス油も、予備反応充填剤およびエラストマーを含有する最終混合物に存在してよい。さらに、潤滑剤、例えばステアリン酸のような脂肪酸も、3重量部まで、より好ましくは2重量部までの量で存在してよい。

20

## 【0034】

ハロブチルエラストマー、予備反応充填剤および任意に他の充填剤を、好適には25~200の温度で混合する。混合段階の1つにおける温度は60より高い温度が好ましく、90~150の温度が特に好ましい。通常、混合時間は1時間を超えず、2~30分の混合時間が一般に適切である。混合は、エラストマーへの充填剤の良好な分散を与える二本ロールミルミキサーで行うのが好適である。混合は、バンバリーミキサー、ハーケまたはブラベンダー小型密閉式ミキサーで行ってもよい。押出機も良好な混合を与え、短い混合時間を可能にするという利点も有する。2段階またはそれ以上で混合を行うこともできる。さらに、異なる装置で混合を行うことができ、例えば、1つの段階を密閉式ミキサーで行い、他の段階を押出機で行ってもよい。

30

## 【0035】

充填剤およびハロブチルエラストマーとの改善された相互作用は、充填剤入りエラストマーの特性を向上させる。この向上した特性は、より高い引張強度、より高い耐磨耗性、より低い透過性、およびより良好な動的特性を包含する。これらの特性は、タイヤトレッド、タイヤサイドウォール、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、コンベヤーベルト、キュアリング・ブラダー、ガスマスク、医薬品封入物およびガasketにおける使用を包含するがそれらに限定されない多くの用途において、充填剤入りエラストマーを特に好適なものにする。

40

## 【0036】

本発明の好ましい態様において、プロモブチルエラストマー、予備反応シリカ粒子、および任意にプロセス油エキステンダーを、公称ロールミル温度25において二本ロールミルにより混合する。次に、混合したコンパウンドを二本ロールミルに装填し、60より高い温度で混合する。高い温度は、好ましくない程度まで硬化を進ませる場合があり、それによって次の処理を妨げる故に、混合温度は高すぎないことが好ましく、150を越えないことがより好ましい。これらの4つの成分を、150を越えない温度で混合して得られる生成物は、良好な応力/歪み特性を有し、硬化剤を添加して熱入れロールミルで容易にさ

50



らなる処理に付することができるコンパウンドである。

【0037】

本発明の充填剤入りハロブチルゴム組成物、特に充填剤入りブロモブチルゴム組成物は多くの用途を有するが、特にタイヤトレッド組成物における使用が挙げられる。

【0038】

[実施例]

本発明を下記の実施例においてさらに説明する。

試験の説明：

耐磨耗性：

DIN 53 - 516 (粒度60番のエメリーペーパー)

10

動的特性試験：

RPA測定値を、100 において周期数6cpmで操作するAlpha Technologies RPA 2000を使用して得た。歪運動曲線(スイープ)を、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10、20、50および90°の歪で測定した。マクロシートを170 でtc90+5分間硬化することによって応力-歪試料を調製し、次に、適切な試料を染色した。70 で試験を行った。

硬化流動度測定：

ASTM D 52 - 89 MDR2000E流動計、弧度1°および1.7Hzにて

【0039】

成分および一般混合手順の説明：

HiSil (登録商標) 233：シリカ、PPGの製品

20

Sunpar (登録商標) 2280：Sun Oil製パラフィン油

Maglite (登録商標) D：CP Hall製酸化マグネシウム

臭素化ブチルエラストマー(すべての場合に、市販のBayer (登録商標) Bromobutyl 2030)、シリカ、油および予備反応充填剤を、下記のいずれかで混合した：

i) 40 に設定したMokonを使用して温度調節しながら、77rpmで操作する正接バンバリー密閉式ミキサー。コンパウンドを合計6分間混合した。最終ゴム温度は140 ~ 180であった。

ii) 24および32rpmで回転するロールを有する10'' x 20''二本ロールミル。ロールミルを、25 に設定し、合計混和時間は10分間であった。次に、混合したコンパウンドを110 のロール温度で、さらに10分間「熱処理」した。最終ゴム温度は125 であった。次に、25 のロールミルで冷却した試料に硬化剤を添加した。

30

【0040】

[実施例1 aおよび1 b (比較)]

下記の実施例は、ブロモブチルコンパウンド(1b)における非官能化シリカの使用と比較しながら、ブロモブチルコンパウンド(1a)におけるHMDZ官能化シリカの使用を説明する。官能化シリカは、急速攪拌しながら、ヘキサンにHiSil (登録商標) 233を懸濁させることによって製造した。いったん安定な懸濁液が得られたら、使い捨てシリンジを使用して指定量のHMDZを添加した。攪拌下に、官能化反応を8時間にわたって行った。次に、シリカを有機層から分離し、60 で恒量になるまで乾燥させた。官能化シリカ(1a)および非官能化シリカ(1b)を使用して次に製造されるブロモブチルコンパウンド(1a)および(1b)を、10'' x 20''ロールミルを使用して混合した。配合手順は、室温において10'' x 20''ロールミルでブロモブチル(BB2030)とシリカとを混合することを含んでいた。いったんシリカをBB2030に混和したら、コンパウンドをロールミルで110 の温度で熱処理した。次に、硬化剤(硫黄、ステアリン酸および酸化亜鉛)を、室温で10'' x 20''ロールミルを使用して添加した。シリカおよび次のブロモブチルコンパウンドの製造に関する詳細は、表1に示されている。

40

【0041】

得られたコンパウンドの物理的性質を表2に示す。このデータから分かるように、未改質HiSil 233を使用して同様の方法で製造した対照コンパウンド(1b)と比較して、HMDZ官能化シリカ(1a)の使用は、このコンパウンドのDIN磨耗減容を有意に減少させる。興

50

味深いことに、HMDZ官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、対照コンパウンドより長いt03時間（ムーニースコーチの指標、t03時間が長いほど、スコーチ安全性はより高い）を有することがわかった。

#### 【0042】

HMDZ官能化シリカを使用して製造したコンパウンドのRPA分析（図1）は、非改質HiSi1233に基づく対照コンパウンドと比較して、低い歪におけるより低いG\*値によって明らかな、充填剤分布の有意な向上を示した。応力 - 歪プロフィール（図2）は、このコンパウンドと対照コンパウンドとの差異がほとんどないことを示した。

#### 【0043】

[ 実施例 2 a（本発明）および 2 b（比較） ]

下記の実施例は、プロモブチルコンパウンド（2b）における非官能化シリカの使用と比較しながら、プロモブチルコンパウンド（2a）におけるDMAE官能化シリカの使用を説明する。官能化シリカは、急速攪拌しながら、ヘキサんにHiSi1（登録商標）233を懸濁させることによって製造した。いったん安定な懸濁液が得られたら、使い捨てシリンジを使用して指定量のDMAEを添加した。攪拌下に、官能化反応を8時間にわたって行った。次に、シリカを有機層から分離し、60℃で恒量になるまで乾燥させた。官能化シリカ（2a）および非官能化シリカ（2b）を使用して次に製造されるプロモブチルコンパウンドを、10'' x 20'' ロールミルを使用して混合した。配合手順は、室温において10'' x 20'' ロールミルでプロモブチル（BB2030）とシリカとを混合することを含んでいた。いったんシリカをBB2030に混和したら、コンパウンドをロールミルで110℃の温度で熱処理した。次に、硬化剤（硫黄、ステアリン酸および酸化亜鉛）を、室温で10'' x 20'' ロールミルを使用して添加した。シリカおよび次のプロモブチルコンパウンドの製造に関する詳細は、表3に示されている。

#### 【0044】

得られたコンパウンドの物理的性質を表4に示す。このデータから分かるように、未改質HiSi1233を使用して同様の方法で製造した対照コンパウンドおよびコンパウンド1aと比較して、DMAE官能化シリカの使用は、このコンパウンドのDIN磨耗減容を有意に減少させる。重要なことに、DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、対照コンパウンドより極僅かに短いt03時間を有することがわかった。しかし、このt03時間は、BB2030とHiSi1233との混合物にDMAEを従来の混合法で添加したコンパウンドについて観測されるより有意に長い（同時係属中のカナダ特許出願第2339080参照）。

#### 【0045】

DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドのRPA分析（図3）は、非改質HiSi1233に基づく対照コンパウンドと比較して、低い歪におけるより低いG\*値によって明らかな、充填剤分布の有意な向上を示した。応力 - 歪プロフィール（図4）は、対照コンパウンドと比較した場合に、補強度の実質的増加を示した。

#### 【0046】

[ 実施例 3 a（本発明）および 3 b（比較） ]

下記の実施例は、プロモブチルコンパウンド（3b）における非官能化シリカの使用と比較しながら、プロモブチルコンパウンド（3a）におけるHMDZ / DMAE官能化シリカ（最終プロモブチルコンパウンドにおいてHMDZ1.45phrおよびDMAE2.8phrに相当する量）の使用を説明する。官能化シリカは、急速攪拌しながら、ヘキサんにHiSi1233を懸濁させることによって製造した。いったん安定な懸濁液が得られたら、使い捨てシリンジを使用して指定量のHMDZおよびDMAEを添加した。攪拌下に、官能化反応を8時間にわたって行った。次に、シリカを有機層から分離し、60℃で恒量になるまで乾燥させた。官能化シリカ（3a）および非官能化シリカ（3b）を使用して次に製造されるプロモブチルコンパウンドを、10'' x 20'' ロールミルを使用して混合した。配合手順は、室温において10'' x 20'' ロールミルでプロモブチル（BB2030）とシリカとを混合することを含んでいた。いったんシリカをBB2030に混和したら、コンパウンドをロールミルで110℃の温度で熱処理した。次に、硬化剤（硫黄、ステアリン酸および酸化亜鉛）を、室温で10'' x 20'' ロールミルを使用して

添加した。シリカおよび次のプロモブチルコンパウンドの製造に関する詳細は、表5に示されている。

#### 【0047】

得られたコンパウンドの物理的性質を表6に示す。このデータから分かるように、未改質HiSi1 233を使用して同様の方法で製造した対照コンパウンドおよびコンパウンド1aおよび2aと比較して、HMDZ/DMAE官能化シリカの使用は、このコンパウンドのDIN磨耗減容を有意に減少させる。重要なことに、HMDZ/DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、対照コンパウンドと比較した場合に、より長いt03時間を有することがわかった。前記の実施例のように、このt03時間は、BB2030とHiSi1 233との混合物にHMDZおよびDMAEを従来の混合法で添加したコンパウンドについて観測されるより有意に長い（同時係属中のカナダ特許出願第2339080参照）。

10

#### 【0048】

HMDZ/DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドのRPA分析（図5）は、非改質HiSi1 233に基づく対照コンパウンドと比較して、低い歪におけるより低いG\*値によって明らかな、充填剤分布の有意な向上を示した。重要なことに、HMDZおよびDMAEの両方を使用して改質したシリカによって、充填剤分布度が増加することがわかる（実施例1および実施例2との比較）。応力-歪プロファイル（図6）は、対照コンパウンドと比較した場合に、補強度の実質的な増加を示した。

#### 【0049】

[ 実施例4a（本発明）および4b（比較） ]

20

下記の実施例は、プロモブチルコンパウンド（4b）における非官能化シリカの使用と比較しながら、プロモブチルコンパウンド（4a）におけるHMDZ/DMAE官能化シリカ（最終プロモブチルコンパウンドにおいてHMDZ1.45phrおよびDMAE3.0phrに相当する量）の使用を説明する。官能化シリカは、急速攪拌しながら、ヘキサンにHiSi1 233を懸濁させることによって製造した。いったん安定な懸濁液が得られたら、使い捨てシリンジを使用して指定量のHMDZおよびDMAEを添加した。攪拌下に、官能化反応を8時間にわたって行った。次に、シリカを有機層から分離し、60 で恒量になるまで乾燥させた。官能化シリカ（4a）および非官能化シリカ（4b）を使用して次に製造されるプロモブチルコンパウンドを、10'' x 20'' ロールミルを使用して混合した。配合手順は、室温において10'' x 20'' ロールミルでプロモブチル（BB2030）とシリカとを混合することを含んでいた。いったんシリカをBB2030に混和したら、コンパウンドをロールミルで110 の温度で熱処理した。次に、硬化剤（硫黄、ステアリン酸および酸化亜鉛）を、室温で10'' x 20'' ロールミルを使用して添加した。シリカおよび次のプロモブチルコンパウンドの製造に関する詳細は、表7に示されている。

30

#### 【0050】

得られたコンパウンドの物理的性質を表8に示す。このデータから分かるように、未改質HiSi1 233を使用して同様の方法で製造した対照コンパウンドおよびコンパウンド1aおよび2aと比較して、HMDZ/DMAE官能化シリカの使用は、このコンパウンドのDIN磨耗減容を有意に減少させる。重要なことに、HMDZ/DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、対照コンパウンドと比較した場合に、より長いt03時間を有することがわかった。前記の実施例のように、このt03時間は、BB2030とHiSi1 233との混合物にHMDZおよびDMAEを従来の混合法で添加したコンパウンドについて観測されるより有意に長い（同時係属中のカナダ特許出願第2339080参照）。

40

#### 【0051】

DMAE官能化シリカを使用して製造したコンパウンドのRPA分析（図7）は、非改質HiSi1 233に基づく対照コンパウンドと比較して、低い歪におけるより低いG\*値によって明らかな、充填剤分布の有意な向上を示した。重要なことに、HMDZおよびDMAEの両方を使用して改質したシリカによって、充填剤分布度が増加することがわかる（実施例1および実施例2との比較）。応力-歪プロファイル（図8）は、対照コンパウンドと比較した場合に、補強度の実質的な増加を示した。

50

## 【 0 0 5 2 】

前記に詳しく説明した実施例は、プロモブチルコンパウンドにおいて予備官能化シリカを使用することの利点を示すものである。HMDZ官能化シリカを使用して製造したコンパウンドは、増加した水準の、充填剤分布、耐磨耗性（DIN）およびスコーチ安全性を有することがわかった。しかし、最良の結果は、DMAE官能化シリカまたはHMDZ / DMAE官能化シリカのどちらかを使用して製造したコンパウンドによって得られた。特に、最良の特性バランスは、DMAE改質シリカまたはHMDZ / DMAE改質シリカを使用して得られた。

## 【 0 0 5 3 】

【表 1】

シリカ調製		
シリカ改質剤	2.9HMDZ	なし
実施例	1a	1b
HiSil 233 (g)	446.53	446.53
ヘキサン (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	0	0
HMDZ (mL)	28.21	0
プロモブチルコンパウンド		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
シリカ	60	60
硫黄	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1
ZnO	1.5	1.5

10

20

## 【 0 0 5 4 】

【表 2】

応力歪（ダンベル）		
実施例	1b	1a
シリカ改質剤	なし	2.9 HMDZ
硬化時間（分）	43	24
硬化温度（℃）	170	170
ダンベル	ダイ C	ダイ C
試験温度（℃）	23	23
硬度ショアーA2（pts.）	67	63
極限引張強さ（MPa）	7.56	16.14
極限伸び（％）	715	530
25℃での応力（MPa）	1.43	1.11
50℃での応力（MPa）	1.36	1.26
100℃での応力（MPa）	1.35	1.61
200℃での応力（MPa）	1.75	3.15
300℃での応力（MPa）	2.57	6.45
DIN 耐摩耗性		
磨耗減容（mm <sup>3</sup> ）	418	225
コンパウンドムーニースコーチ		
試験温度（℃）	135	135
t値 t03（分）	15.31	>30
t値 t18（分）	>30	>30
MDR硬化特性		
周波数（Hz）	1.7	1.7
試験温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
試験時間（分）	60	60
トルク範囲（dN.m）	100	100
チャート番号	654	2077
MH（dN.m）	26.14	23.41
ML（dN.m）	13.8	5.49
Δ MH-ML（dN.m）	12.34	17.92
ts 1（分）	0.3	0.9
ts 2（分）	0.36	1.62
t' 10（分）	0.27	1.42
t' 25（分）	0.47	3.37
t' 50（分）	4.14	6.52

10

20

30

40

【 0 0 5 5 】

【表 3】

シリカ調製		
シリカ改質剤	3.2DMAE	なし
実施例	2a	2b
HiSil 233 (g)	447.11	447.11
ヘキサン (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	26.88	0
HMDZ (mL)	0	0
ブロモブチルコンパウンド		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
シリカ	60	60
硫黄	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1
ZnO	1.5	1.5

【 0 0 5 6 】

【表 4】

応力歪（ダンベル）		
実施例	2b	2a
シリカ改質剤	なし	3.2 DMAE
硬化時間（分）	43	24
硬化温度（℃）	170	170
ダンベル	ダイC	ダイC
試験温度（℃）	23	23
硬度ショアーA2（pts.）	67	53
極限引張強さ（MPa）	7.56	19.9
極限伸び（％）	715	440
25℃での応力（MPa）	1.43	0.911
50℃での応力（MPa）	1.36	1.26
100℃での応力（MPa）	1.35	2.13
200℃での応力（MPa）	1.75	6.03
300℃での応力（MPa）	2.57	12.37
DIN 耐摩耗性		
摩耗減容（mm <sup>3</sup> ）	418	152
コンパウンドムーニースコーチ		
試験温度（℃）	135	135
t値 t03（分）	15.31	12.83
t値 t18（分）	>30	20.28
MDR硬化特性		
周波数（Hz）	1.7	1.7
試験温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
試験時間（分）	60	60
トルク範囲（dN.m）	100	100
チャート番号	654	2082
MH（dN.m）	26.14	22.89
ML（dN.m）	13.8	6.54
Δ MH-ML（dN.m）	12.34	16.35
ts 1（分）	0.3	1.32
ts 2（分）	0.36	2.28
t' 10（分）	0.27	1.92
t' 25（分）	0.47	3.74
t' 50（分）	4.14	7.17

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

【表 5】

シリカ調製		
シリカ改質剤	1.45HMDZ/2.8DMAE	なし
実施例	3a	3b
HiSil 233 (g)	442.54	442.54
ヘキサン (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	23.28	0
HMDZ (mL)	14.08	0
ブロモブチルコンパウンド		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
シリカ	60	60
硫黄	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1
ZnO	1.5	1.5

【 0 0 5 8 】



【表 6】

応力歪（ダンベル）		
実施例	3b	3a
シリカ改質剤	なし	1.45 HMDZ/2.8 DMAE
硬化時間（分）	43	28
硬化温度（℃）	170	170
ダンベル	ダイC	ダイC
試験温度（℃）	23	23
硬度ショアーA2（pts.）	67	49
極限引張強さ（MPa）	7.56	20.83
極限伸び（%）	715	553
25℃での応力（MPa）	1.43	0.765
50℃での応力（MPa）	1.36	1.02
100℃での応力（MPa）	1.35	1.61
200℃での応力（MPa）	1.75	4.29
300℃での応力（MPa）	2.57	9.45
DIN 耐摩耗性		
摩耗減容（mm <sup>3</sup> ）	418	208
コンパウンドムーニースコーチ		
試験温度（℃）	135	135
t値 t03（分）	15.31	>30
t値 t18（分）	>30	>30
MDR硬化特性		
周波数（Hz）	1.7	1.7
試験温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
試験時間（分）	60	60
トルク範囲（dN.m）	100	100
チャート番号	654	2083
MH（dN.m）	26.14	18.55
ML（dN.m）	13.8	4.75
Δ MH-ML（dN.m）	12.34	13.8
ts 1（分）	0.3	1.62
ts 2（分）	0.36	3.42
t' 10（分）	0.27	2.28
t' 25（分）	0.47	5.19
t' 50（分）	4.14	9.55

10

20

30

40

【 0 0 5 9 】

【表 7】

シリカ調製		
シリカ改質剤	1.45HMDZ/3.0DMAE	なし
実施例	4a	4b
HiSil 233 (g)	441.84	441.84
ヘキサン (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	24.91	0
HMDZ (mL)	14.05	0
ブロモブチルコンパウンド		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
シリカ	60	60
硫黄	0.5	0.5
ステアリン酸	1	1
ZnO	1.5	1.5

【 0 0 6 0 】

【表 8】

応力歪（ダンベル）		
実施例	4b	4a
シリカ改質剤	なし	1.45 HMDZ/3.0 DMAE
硬化時間（分）	43	28
硬化温度（℃）	170	170
ダンベル	ダイC	ダイC
試験温度（℃）	23	23
硬度ショアーA2（pts.）	67	49
極限引張強さ（MPa）	7.56	21.18
極限伸び（％）	715	542
25℃での応力（MPa）	1.43	0.783
50℃での応力（MPa）	1.36	1.05
100℃での応力（MPa）	1.35	1.69
200℃での応力（MPa）	1.75	4.75
300℃での応力（MPa）	2.57	10.32
DIN 耐摩耗性		
摩耗減容（mm <sup>3</sup> ）	418	160
コンパウンドムーニースコーチ		
試験温度（℃）	135	135
t値 t03（分）	15.31	26.48
t値 t18（分）	>30	>30
MDR硬化特性		
周波数（Hz）	1.7	1.7
試験温度（℃）	170	170
弧度（°）	1	1
試験時間（分）	60	60
トルク範囲（dN.m）	100	100
チャート番号	654	2084
MH（dN.m）	26.14	18.96
ML（dN.m）	13.8	4.87
Δ MH-ML（dN.m）	12.34	14.09
ts 1（分）	0.3	1.68
ts 2（分）	0.36	3.36
t' 10（分）	0.27	2.4
t' 25（分）	0.47	5.11
t' 50（分）	4.14	9.34

10

20

30

40

## 【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】実施例 1 a および 1 b における歪と複素弾性率  $G^*$  との関係を示すグラフ。

【図 2】実施例 1 a および 1 b における歪と応力との関係を示すグラフ。

【図 3】実施例 2 a および 2 b における歪と複素弾性率  $G^*$  との関係を示すグラフ。

【図 4】実施例 2 a および 2 b における歪と応力との関係を示すグラフ。

【図 5】実施例 3 a および 3 b における歪と複素弾性率  $G^*$  との関係を示すグラフ。

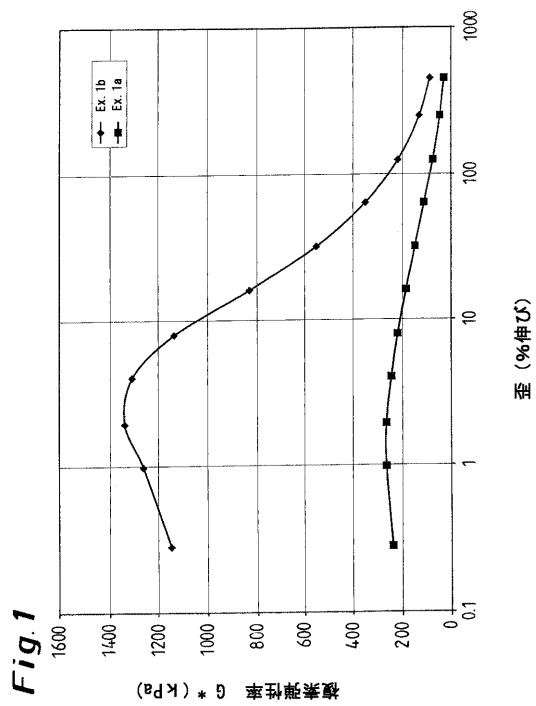
【図 6】実施例 3 a および 3 b における歪と応力との関係を示すグラフ。

【図 7】実施例 4 a および 4 b における歪と複素弾性率  $G^*$  との関係を示すグラフ。

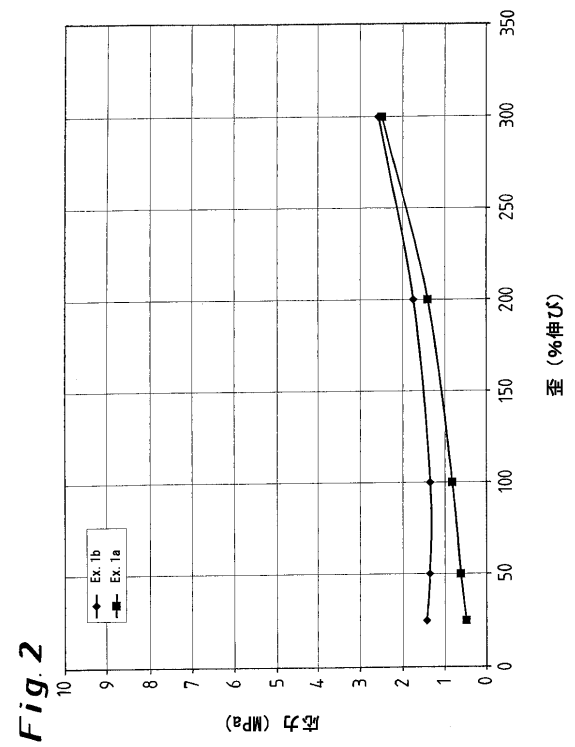
50

【図 8】 実施例 4 a および 4 b における歪と応力との関係を示すグラフ。

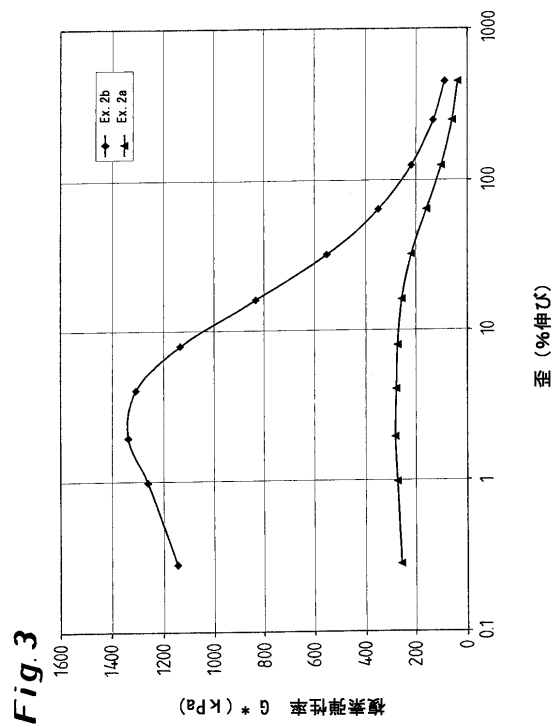
【図 1】



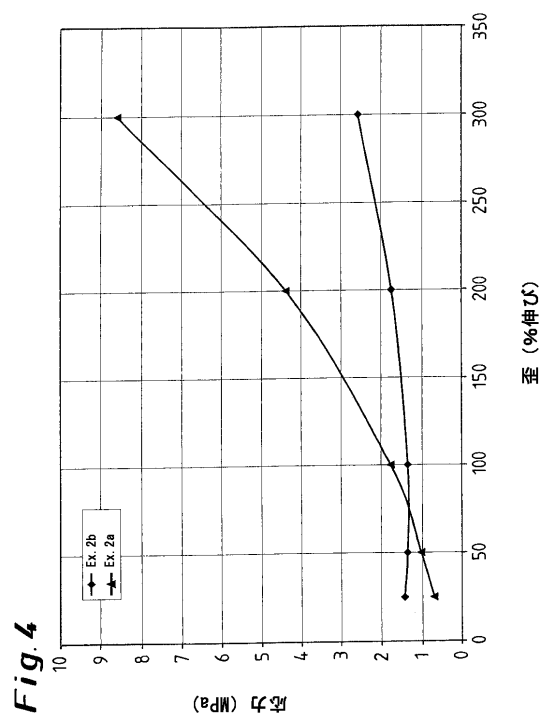
【図 2】



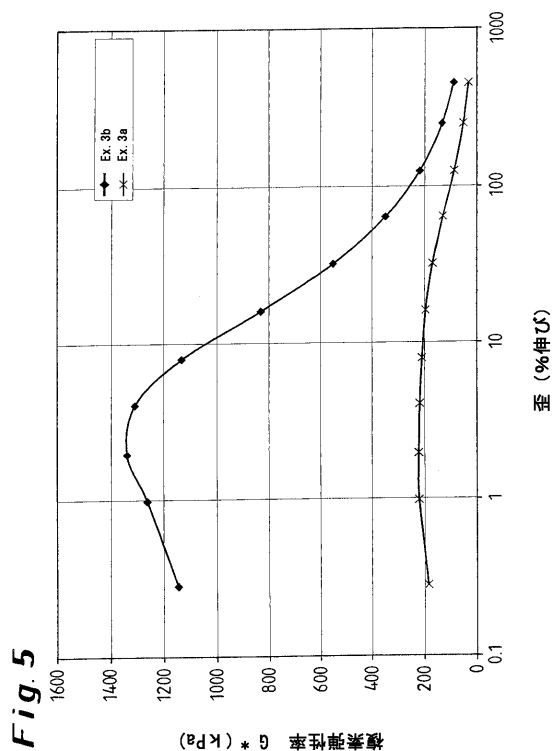
【 図 3 】



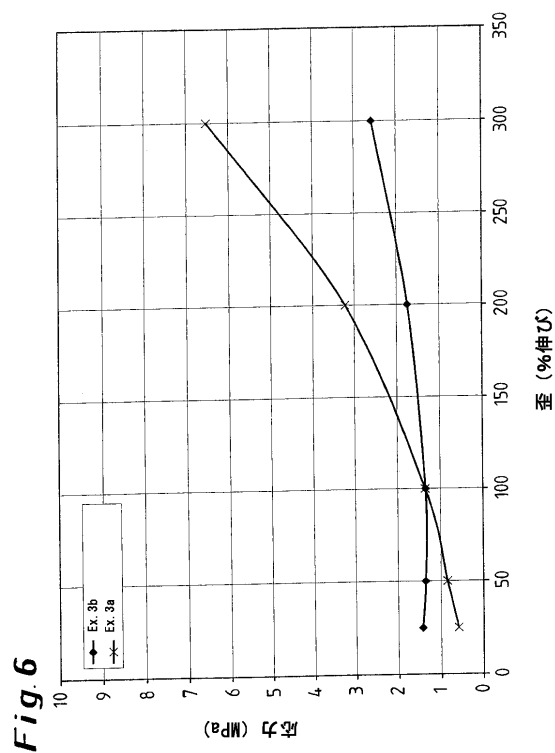
【 図 4 】



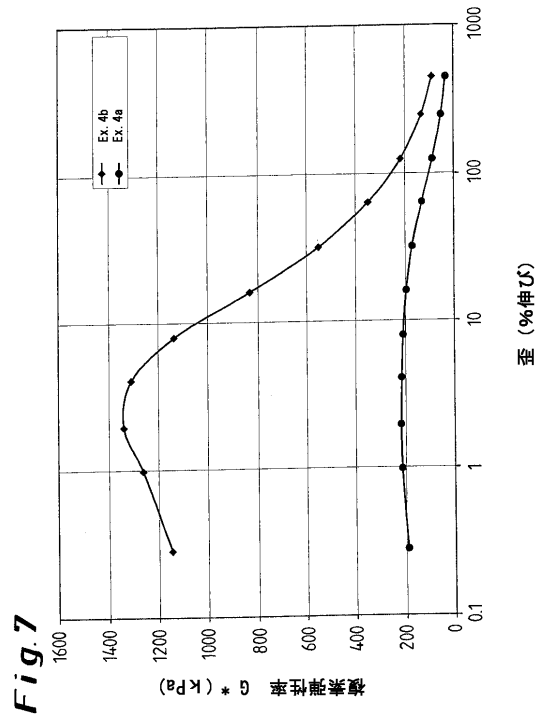
【 図 5 】



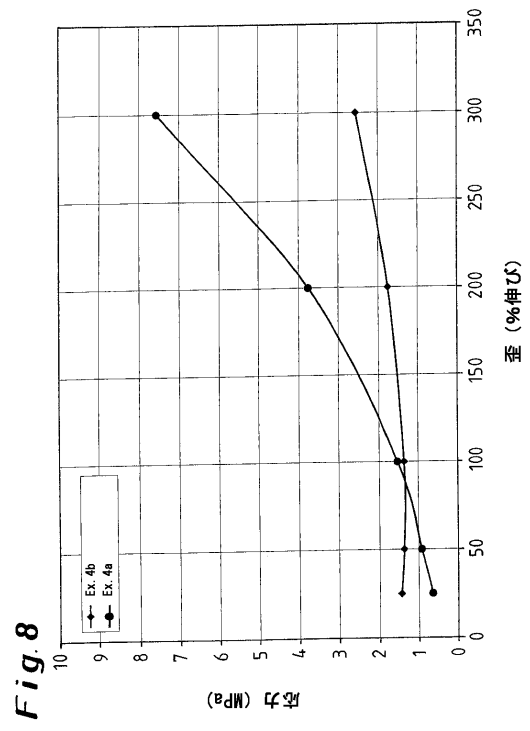
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ルイ・リセンス

カナダ、エヌ7エス・4エイチ7、オンタリオ、サーニア、ロックロモンド・プレイス58番

(72)発明者 シャイナ・オデガード

カナダ、エヌ7ティ・7ブイ4、オンタリオ、サーニア、ジョージ・ストリート1714-160番

F ターム(参考) 4F070 AA06 AB04 AC15 AC22 AC23 AD06 AE01 FA14 FB06

4J002 AC121 DE076 DE086 DE106 DE136 DE146 DE266 DG056 DJ016 DJ036

DJ046 DL006 FB086 FB146 FD016 GN01

## **Silica-Filled elastomeric compounds**

### **Field of the Invention**

The present invention relates to silica-filled halogenated butyl elastomers, in particular bromobutyl elastomers (BIIR).

### **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. For example, a compound prepared by mixing carbon black with a combination of BR and butyl elastomers results in domains of BR, which contain most of the carbon black, and butyl domains which contain very little carbon black. It is also known that butyl compounds have poor abrasion resistance.

Canadian Patent Application 2,293,149 shows that it is possible to produce filled butyl elastomer compositions with much improved properties by combining halobutyl elastomers with silica and specific silanes. These silanes act as dispersing and bonding agents between the halogenated butyl elastomer and the filler. However, one disadvantage of the use of silanes is the evolution of alcohol during the manufacturing process and potentially during the use of the manufactured article produced by this process. Additionally, silanes significantly increase the cost of the resulting manufactured article.

Co-pending Canadian Patent Application 2,339,080 discloses that filled halobutyl elastomeric compounds comprising certain organic



compounds containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group enhance the interaction of halobutyl elastomers with carbon-black and mineral fillers, resulting in improved compound properties such as tensile strength and abrasion (DIN).

Co-pending Canadian Application CA-2,368,363 discloses filled halobutyl elastomer compositions comprising halobutyl elastomers, at least one mineral filler in the presence of organic compounds containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and at least one silazane compound. However, said application is silent about mineral fillers which are pre-modified with organic compounds containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and silazane compounds.

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

The present invention provides a process for preparing compositions comprising halobutyl elastomers and at least one mineral filler that has been reacted with at least one organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and optionally at least one silazane compound before admixing said (pre-reacted) filler with said halobutyl elastomer. In particular it provides a means to produce such filled compositions without the evolution of alcohol, and at significantly reduced costs, compared to processes known in the art.

It has been discovered that the interaction of halobutyl elastomers with said pre-reacted filler(s) is improved, resulting in improved compound properties such as tensile strength and abrasion resistance (DIN). Compounds of this type are believed to aid in the dispersion and linking of the silica to the halogenated elastomer.

Accordingly, in another aspect the present invention provides a process which comprises mixing a halobutyl elastomer with at least one mineral filler that has been reacted with at least one organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and optionally with at least one silazane compound before

admixing said (pre-reacted) filler with said halobutyl elastomer and curing the resulting filled halobutyl elastomer.

The halobutyl elastomer that is admixed with the pre-reacted mineral filler (i.e. said filler that has been reacted with at least one organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and optionally with at least one silazane compound) may be a mixture with another elastomer or elastomeric compound. The halobutyl elastomer should constitute more than 5% of any such mixture. Preferably the halobutyl elastomer should constitute at least 10% of any such mixture. More preferably the halobutyl elastomer constitutes at least 50% of any such mixture. In most cases it is preferred not to use mixtures but to use the halobutyl 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.

The filled halobutyl elastomer can be cured to obtain a product which has improved properties, for instance in abrasion resistance, rolling resistance and traction. Curing can be effected with sulfur. The preferred amount of sulfur is in the range of from 0.3 to 2.0 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 0.5 parts to 2 parts by weight. Other ingredients, for instance stearic acid, antioxidants, or accelerators may also be added to the elastomer 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 with regard to jurisdictions allowing for this procedure.

Other curatives known to cure halobutyl elastomers may also be used. A number of compounds are known to cure halobutyl elastomers, for example, bis dieneophiles (for example m-phenyl-bis-maleamide, HVA2), phenolic resins, amines, amino-acids, peroxides, zinc oxide and the like. Combinations of the aforementioned curatives may also be used.

The mineral-filled halobutyl elastomer of the invention may be admixed with other elastomers or elastomeric compounds before it is subjected to curing with sulphur.

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

The phrase "halobutyl elastomer(s)" as used herein refers to a chlorinated and/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 particularly extends to the use of chlorinated butyl elastomers.

Brominated butyl elastomers may be obtained by bromination of butyl rubber (which is a copolymer of an isoolefin, usually isobutylene and a co-monomer that is usually a C<sub>4</sub> to C<sub>6</sub> conjugated diolefin, preferably isoprene – (brominated isobutene-isoprene-copolymers BIIR)). Co-monomers other than conjugated diolefins can be used, however, and mention is made of alkyl-substituted vinyl aromatic co-monomers such as C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl substituted styrene(s). 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 elastomers typically comprise in the range of from 0.1 to 10 weight percent of repeating units derived from diolefin (preferably isoprene) and in the range of from 90 to 99.9 weight percent of repeating units derived from isoolefin (preferably isobutylene) (based upon the hydrocarbon content of the polymer) and in the range of from 0.1 to 9 weight percent bromine (based upon the bromobutyl polymer). A typical bromobutyl polymer has a molecular weight, expressed as the Mooney viscosity according to DIN 53 523 (ML 1 + 8 at 125°C), in the range of from 25 to 60.

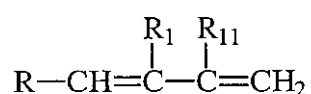
For use in the present invention the brominated butyl elastomer preferably contains in the range of from 0.5 to 5 weight percent of repeating units derived from isoprene (based upon the hydrocarbon content of the polymer) and in the range of from 95 to 99.5 weight percent of repeating

units derived from isobutylene (based upon the hydrocarbon content of the polymer) and in the range of from 0.2 to 3 weight percent, preferably from 0.75 to 2.3 weight percent, of bromine (based upon the brominated butyl polymer).

A stabilizer may be added to the brominated butyl elastomer. Suitable stabilizers include calcium stearate and hindered phenols, preferably used in an amount in the range of from 0.5 to 5 parts by weight per 100 parts by weight of the brominated butyl rubber (phr).

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

The brominated butyl elastomer used in the process of this invention may also be a graft copolymer of a brominated butyl rubber and a polymer based upon a conjugated diolefin monomer. Our co-pending Canadian Patent Application 2,279,085 is directed towards a process for preparing such graft copolymers by mixing solid brominated butyl rubber with a solid polymer based on a conjugated diolefin monomer which also includes some C-S-(S)<sub>n</sub>-C bonds, where n is an integer from 1 to 7, the mixing being carried out at a temperature greater than 50°C and for a time sufficient to cause grafting. The disclosure of this application is incorporated herein by reference with regard to jurisdictions allowing for this procedure. The bromobutyl elastomer of the graft copolymer can be any of those described above. The conjugated diolefins that can be incorporated in the graft copolymer generally have the structural formula:



wherein R is a hydrogen atom or an alkyl group containing from 1 to 8 carbon atoms and wherein R<sub>1</sub> and R<sub>11</sub> can be the same or different and are selected from the group consisting of hydrogen atoms and alkyl groups

containing from 1 to 4 carbon atoms. Some representative non-limiting examples of suitable conjugated diolefins include 1,3-butadiene, isoprene, 2-methyl-1,3-pentadiene, 4-butyl-1,3-pentadiene, 2,3-dimethyl-1,3-pentadiene, 1,3-hexadiene, 1,3-octadiene, 2,3-dibutyl-1,3-pentadiene, 2-ethyl-1,3-pentadiene, 2-ethyl-1,3-butadiene and the like. Conjugated diolefin monomers containing from 4 to 8 carbon atoms are preferred, 1,3-butadiene and isoprene being especially preferred.

The polymer based on a conjugated diene monomer can be a homopolymer, or a copolymer of two or more conjugated diene monomers, or a copolymer with a vinyl aromatic monomer.

The vinyl aromatic monomers which can optionally be used are selected so as to be copolymerizable with the conjugated diolefin monomers being employed. Generally, any vinyl aromatic monomer which is known to polymerize with organo-alkali metal initiators can be used. Such vinyl aromatic monomers usually contain in the range of from 8 to 20 carbon atoms, preferably from 8 to 14 carbon atoms. Some examples of vinyl aromatic monomers which can be so copolymerized include styrene, alpha-methyl styrene, various alkyl styrenes including p-methylstyrene, p-methoxy styrene, 1-vinylnaphthalene, 2-vinyl naphthalene, 4-vinyl toluene and the like. Styrene is preferred for copolymerization with 1,3-butadiene alone or for terpolymerization with both 1,3-butadiene and isoprene.

The halogenated butyl elastomer may be used alone or in combination with other elastomers such as:

- BR - polybutadiene
- ABR - butadiene/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl acrylate copolymers
- CR - polychloroprene
- IR - polyisoprene
- SBR - styrene/butadiene copolymers with styrene contents of 1 to 60, preferably 20 to 50 wt. %
- IIR - isobutylene/isoprene copolymers
- NBR - butadiene/acrylonitrile copolymers with acrylonitrile contents of 5 to 60, preferably 10 to 40 wt. %

HNBR - partially hydrogenated or completely hydrogenated NBR

EPDM - ethylene/propylene/diene copolymers

The filler is composed of particles of a mineral, and examples include silica, silicates, clay (such as bentonite), gypsum, alumina, titanium dioxide, talc and the like, as well as mixtures thereof.

Further examples are:

- highly dispersable silicas, prepared e.g. by the precipitation of silicate solutions or the flame hydrolysis of silicon halides, with specific surface areas of 5 to 1000, preferably 20 to 400 m<sup>2</sup>/g (BET specific surface area), and with primary particle sizes of 10 to 400 nm; the silicas can optionally also be present as mixed oxides with other metal oxides such as those of Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr and Ti;
- synthetic silicates, such as aluminum silicate and alkaline earth metal silicates;
- magnesium silicate or calcium silicate, with BET specific surface areas of 20 to 400 m<sup>2</sup>/g and primary particle diameters of 10 to 400 nm;
- natural silicates, such as kaolin and other naturally occurring silica;
- glass fibres and glass fibre products (matting, extrudates) or glass microspheres;
- metal oxides, such as zinc oxide, calcium oxide, magnesium oxide and aluminium oxide;
- metal carbonates, such as magnesium carbonate, calcium carbonate and zinc carbonate;
- metal hydroxides, e.g. aluminium hydroxide and magnesium hydroxide;

or combinations thereof.

These mineral particles have hydroxyl groups on their surface, rendering them hydrophilic and oleophobic. This exacerbates the difficulty of achieving good interaction between the filler particles and the butyl

elastomer. For many purposes, the preferred mineral is silica, especially silica prepared by the carbon dioxide precipitation of sodium silicate.

Dried amorphous silica particles suitable for use in accordance with the invention have a mean agglomerate particle size in the range of from 1 to 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.

Those mineral filler may be used in combination with known non-mineral fillers, such as

- carbon blacks; the carbon blacks to be used here are prepared by the lamp black, furnace black or gas black process and have BET specific surface areas of 20 to 200 m<sup>2</sup>/g, e.g. SAF, ISAF, HAF, FEF or GPF carbon blacks;

or

- rubber gels, especially those based on polybutadiene, butadiene/styrene copolymers, butadiene/acrylonitrile copolymers and polychloroprene.

Non-mineral fillers are not normally used as filler in the halobutyl elastomer compositions of the invention, but in some embodiments they may be present in an amount up to 40 phr. In these cases, it is preferred that the mineral filler should constitute at least 55% by weight of the total amount of filler. If the halobutyl elastomer composition of the invention is blended with

another elastomeric composition, that other composition may contain mineral and/or non-mineral fillers.

The silazane compound can have one or more silazane groups, e.g. disilazanes. Organic silazane compounds are preferred. Examples include but are not limited to Hexamethyldisilazane (HDMZ), Heptamethyldisilazane, 1,1,3,3-Tetramethyldisilazane, 1,3-bis(Chloromethyl)tetramethyldisilazane, 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazane, and 1,3-Diphenyltetramethyldisilazane.

The organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group is not limited to a special class of compounds. Examples include proteins, aspartic acid, 6-aminocaproic acid, and other compounds comprising an amino and an alcohol function, such as diethanolamine and triethanolamine. Preferably, the organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group comprises a primary alcohol group and an amine group separated by methylene bridges, said methylene bridges may be branched. Such compounds have the general formula HO-A-NH<sub>2</sub>; wherein A represents a C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> alkylene group, which may be linear or branched.

More preferably, the number of methylene groups between the two functional groups should be in the range of from 1 to 4. Examples of preferred additives include monoethanolamine and N,N-dimethyaminoethanol (DMAE).

The amount of pre-reacted filler to be incorporated into the halobutyl elastomer can vary between wide limits. Typical amounts of said filler range from 20 parts to 250 parts by weight, preferably from 30 parts to 100 parts, more preferably from 40 to 80 parts per hundred parts of elastomer. In cases where a silazane compound is present, the amount of the silazane compound comprised in said filler is typically in the range of from 0.3 to 10 parts per hundred parts of elastomer, preferably of from 0.5 to 6, more preferably of from 1 to 5 parts per hundred parts of elastomer. The amount of hydroxyl- and amine-containing compound comprised in said filler is



typically in the range of from 0.5 to 10 parts per hundred parts of elastomer, preferably of from 1 to 3 parts per hundred parts of elastomer. The mineral filler is reacted with at least one organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and optionally at least one silazane compound before admixing the resulting pre-reacted filler with the elastomer(s). The reaction between filler and said organic compound(s) containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and optionally said silazane compound(s) (filler derivatization reaction) is effected by suspending the mineral filler (e.g. a silica such as HiSil® 233) in organic diluents (e.g. hexane) with rapid agitation. Once a stable suspension is obtained, the appropriate levels of said organic compound(s) containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and optionally silazane compound(s) and/or optionally further additives is added. After completion of the reaction (preferably after 8 hours), the pre-reacted filler is separated from the organic phase and dried (optionally in vacuum to a constant weight).

Furthermore up to 40 parts of processing oil, preferably from 5 to 20 parts, per hundred parts of elastomer, may be present in the final mixture comprising pre-reacted filler and elastomer(s). Further, a lubricant, for example a fatty acid such as stearic acid, may be present in an amount up to 3 parts by weight, more preferably in an amount up to 2 parts by weight.

The halobutyl elastomer(s), pre-reacted filler(s) and optionally other filler(s) 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 of 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. 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 enhanced interaction between the filler and the halobutyl elastomer results in improved properties for the filled elastomer. These improved properties include higher tensile strength, higher abrasion resistance, lower permeability and better dynamic properties. These render the filled elastomers 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.

In a preferred embodiment of the invention, bromobutyl elastomer, pre-reacted silica particles and optionally, processing oil extender are mixed on a two-roll mill at a nominal mill temperature of 25°C. The mixed compound is then placed on a two-roll mill and mixed at a temperature above 60°C. It is preferred that the temperature of the mixing is not too high, and more preferably does not exceed 150°C, since higher temperatures may cause curing to proceed undesirably far and thus impede subsequent processing. The product of mixing these four ingredients at a temperature not exceeding 150°C is a compound which has good stress/strain properties and which can be readily processed further on a warm mill with the addition of curatives.

The filled halobutyl rubber compositions of the invention, and in particular filled bromobutyl rubber compositions, find many uses, but mention is made particularly of use in tire tread compositions.

The invention is further illustrated in the following examples.

## **Examples**

### Description of tests:

#### *Abrasion resistance:*

DIN 53-516 (60 grit Emery paper)

#### *Dynamic Property Testing:*

RPA measurements were obtained with the use of an Alpha Technologies RPA 2000 operating at 100 °C at a frequency of 6 cpm. Strain sweeps were measured at strains of 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 and 90 %. Stress-strain samples were prepared by curing a macro sheet at 170 °C for  $t_{c90}+5$  minutes, after which the appropriate sample was dyed out. The test was conducted at 70 °C.

#### *Cure rheometry:*

ASTM D 52-89 MDR2000E Rheometer at 1° arc and 1.7 Hz

### Description of Ingredients and General Mixing Procedure:

Hi-Sil® 233 - silica - a product of PPG

Sunpar® 2280 - paraffinic oil produced by Sun Oil

Maglite® D - magnesium oxide produced by CP Hall

The brominated butyl elastomer (in all cases commercial Bayer® Bromobutyl 2030) silica, oil and pre-reacted filler were mixed on either:

- i) a tangential Banbury internal mixer operating at 77 rpm while being thermally regulated with the use of a Mokon set to 40 °C. Compounds were mixed for a total of 6 minutes. The final rubber temperature ranged from 140 °C to 180 °C.
- ii) a 10" x 20" two-roll mill with the rolls running at 24 and 32 rpm. The mill roll was set at 25°C, with a total incorporation time of 10 minutes. The mixed compounds were then "heat treated" for a further 10 minutes with the roll temperature at 110°C. The final rubber temperature was 125°C.

Curatives were then added to the cooled sample with the mill at 25°C.

**Examples 1a and 1b (comparative)**

The following examples illustrates the use of HMDZ functionalized silica in a Bromobutyl compound (1a) in comparison to use of non-functionalized silica in a Bromobutyl compound (1b). The functionalized silica was prepared by suspending HiSil® 233 in hexanes with rapid agitation. Once a stable suspension was obtained, the specified amount of HMDZ was added with the use of a disposable syringe. The functionalization reaction was allowed to proceed, under agitation, for 8 hours. At this point, the silica was separated from the organic phase and dried, at 60°C, to a constant weight. The Bromobutyl compounds (1a) and (1b) subsequently prepared with functionalized (1a) and non-functionalized (1b) silica were mixed with the use of a 10" x 20" mill. The compounding procedure involved mixing the Bromobutyl (BB2030) with the silica on a 10" x 20" mill at room temperature. Once the silica was incorporated into the BB2030, the compounds were heat treated on the mill at a temperature of 110°C. The curatives (sulfur, stearic acid and zinc oxide) were subsequently added at room temperature with the use of a 10" x 20" mill. The details associated with the preparation of the silica and subsequent Bromobutyl compound can be found in Table 1.

The physical properties of the resulting compounds are presented in Table 2. As can be seen from this data, the use of HMDZ functionalized silica (1a) significantly decreases the DIN abrasion volume loss of this compound compared to the control compound (1b) which was prepared in an analogous manner, but with the use of unmodified HiSil 233. Interestingly, the compound prepared with HMDZ functionalized silica was found to possess a longer t<sub>03</sub> time (indication of Mooney scorch, the larger the t<sub>03</sub> time the better the scorch safety) than that found for the control compound.

RPA Analysis (Figure 1) of the compound prepared with HMDZ functionalized silica revealed a significant improvement in filler distribution as evidenced by the lower value of G\* at low strains as compared to the control

compound based on unmodified HiSil 233. The stress-strain profile (Figure 2) revealed little difference between this compound and the control.

#### **Examples 2a (according to the invention) and 2b (comparative)**

The following examples illustrates the use of DMAE functionalized silica in a Bromobutyl compound (2a) in comparison to use of non-functionalized silica in a Bromobutyl compound (2b). The functionalized silica was prepared by suspending HiSil® 233 in hexanes with rapid agitation. Once a stable suspension was obtained, the specified amount of DMAE was added with the use of a disposable syringe. The functionalization reaction was allowed to proceed, under agitation, for 8 hours. At this point, the silica was separated from the organic phase and dried, at 60°C, to a constant weight. The Bromobutyl compounds subsequently prepared with functionalized silica (2a) and non-functionalized silica (2b) were mixed with the use of a 10" x 20" mill. The compounding procedure involved mixing the Bromobutyl (BB2030) with the silica on a 10" x 20" mill at room temperature. Once the silica was incorporated into the BB2030, the compounds were heat treated on the mill at a temperature of 110°C. The curatives (sulfur, stearic acid and zinc oxide) were subsequently added at room temperature with the use of a 10" x 20" mill. The details associated with the preparation of the silica and subsequent Bromobutyl compounds can be found in Table 3.

The physical properties of the resulting compounds are presented in Table 4. As can be seen from this data, the use of DMAE functionalized silica significantly decreases the DIN abrasion volume loss of this compound compared to the control compound which was prepared in an analogous manner, but with the use of unmodified HiSil 233 and compound 1a. Importantly, the compound prepared with DMAE functionalized silica was found to possess a t03 time only slightly lower than that found for the control compound. This t03 time is, however, significantly longer than that observed for compounds in which DMAE is added to a mixture of BB2030 and HiSil

233 via conventional mixing approaches (see Co-pending Canadian Patent Application 2,339,080)

RPA Analysis (Figure 3) of the compound prepared with DMAE functionalized silica revealed a significant improvement in filler distribution as evidenced by the lower value of  $G^*$  at low strains as compared to the control compound based on unmodified HiSil 233. The stress-strain profile (Figure 4) revealed a substantial improvement in the degree of re-reinforcement when compared to that observed for the control compound.

#### **Examples 3a (according to the invention) and 3b (comparative)**

The following examples illustrate the use of HMDZ/DMAE functionalized silica (at levels which correspond to 1.45 phr of HMDZ and 2.8 phr of DMAE as found in the final bromobutyl compound) in a Bromobutyl compound (3a) in comparison to use of non-functionalized silica in a Bromobutyl compound (3b). The functionalized silica was prepared by suspending HiSil 233 in hexanes with rapid agitation. Once a stable suspension was obtained, the specified amount of HMDZ and DMAE was added with the use of a disposable syringe. The functionalization reaction was allowed to proceed, under agitation, for 8 hours. At this point, the silica was separated from the organic phase and dried, at 60°C, to a constant weight. The Bromobutyl compounds subsequently prepared with functionalized silica (3a) and non-functionalized silica (3b) were mixed with the use of a 10" x 20" mill. The compounding procedures involved mixing the Bromobutyl (BB2030) with the silica on a 10" x 20" mill at room temperature. Once the silica was incorporated into the BB2030, the compounds were heat treated on the mill at a temperature of 110°C. The curatives (sulfur, stearic acid and zinc oxide) were subsequently added at room temperature with the use of a 10" x 20" mill. The details associated with the preparation of the silica and subsequent Bromobutyl compounds can be found in Table 5.

The physical properties of the resulting compounds are presented in Table 6. As can be seen from this data, the use of HMDZ/DMAE

functionalized silica significantly decreases the DIN abrasion volume loss of this compound compared to the control compound which was prepared in an analogous manner, but with the use of unmodified HiSil 233 and compound 1a and 2a. Importantly, the compound prepared with HMDZ/DMAE functionalized silica was found to possess a longer  $t_{03}$  time when compared to that found for the control compound. As in the previous example, this  $t_{03}$  time is significantly longer than that observed for compounds in which HMDZ and DMAE are added to a mixture of BB2030 and HiSil 233 via conventional mixing approaches (see Co-pending Canadian Patent Application 2,339,080)

RPA Analysis (Figure 5) of the compound prepared with HMDZ/DMAE functionalized silica revealed a significant improvement in filler distribution as evidenced by the lower value of  $G^*$  at low strains as compared to the control compound based on unmodified HiSil 233. Importantly, the degree of filler distribution appears to be enhanced with silica which has been modified with both HMDZ and DMAE (c.f. Example 1 and Example 2). The stress-strain profile (Figure 6) revealed a substantial improvement in the degree of re-inforcement when compared to that observed for the control compound.

#### **Example 4a (according to the invention) and 4b (comparative)**

The following examples illustrate the use of HMDZ/DMAE functionalized silica (at levels which correspond to 1.45 phr of HMDZ and 3.0 phr of DMAE as found in the final bromobutyl compound) in a Bromobutyl compound (4a) in comparison to use of non-functionalized silica in a Bromobutyl compound (4b). The functionalized silica was prepared by suspending HiSil 233 in hexanes with rapid agitation. Once a stable suspension was obtained, the specified amount of HMDZ and DMAE was added with the use of a disposable syringe. The functionalization reaction was allowed to proceed, under agitation, for 8 hours. At this point, the silica was separated from the organic phase and dried, at 60°C, to a constant weight. The Bromobutyl compounds subsequently prepared with

functionalized silica (4a) and non-functionalized silica (4b) were mixed with the use of a 10" x 20" mill. The compounding procedure involved mixing the Bromobutyl (BB2030) with the silica on a 10" x 20" mill at room temperature. Once the silica was incorporated into the BB2030, the compounds were heat treated on the mill at a temperature of 110°C. The curatives (sulfur, stearic acid and zinc oxide) were subsequently added at room temperature with the use of a 10" x 20" mill. The details associated with the preparation of the silica and subsequent Bromobutyl compounds can be found in Table 7.

The physical properties of the resulting compounds are presented in Table 8. As can be seen from this data, the use of HMDZ/DMAE functionalized silica significantly decreases the DIN abrasion volume loss of this compound compared to the control compound which was prepared in an analogous manner, but with the use of unmodified HiSil 233 and compounds 1a and 2a. Importantly, the compound prepared with HMDZ/DMAE functionalized silica was found to possess a longer t<sub>03</sub> time when compared to that found for the control compound. As in the previous example, this t<sub>03</sub> time is significantly longer than that observed for compounds in which HMDZ and DMAE are added to a mixture of BB2030 and HiSil 233 via conventional mixing approaches (see Co-pending Canadian Patent Application 2,339,080)

RPA Analysis (Figure 7) of the compound prepared with DMAE functionalized silica revealed a significant improvement in filler distribution as evidenced by the lower value of G\* at low strains as compared to the control compound based on unmodified HiSil 233. Importantly, the degree of filler distribution appears to be enhanced with silica which has been modified with both HMDZ and DMAE (c.f. Example 1 and Example 2). The stress-strain profile (Figure 8) revealed a substantial improvement in the degree of reinforcement when compared to that observed for the control compound.

The examples detailed above serve to illustrate the advantages of using pre-functionalized silica in Bromobutyl compounds. Compounds prepared with HMDZ functionalized silica were found to possess enhanced levels of filler dispersion, abrasion resistance (DIN) and scorch safety.



However, the best results were obtained with compounds which were prepared with either DMAE or HMDZ/DMAE functionalized silica. Specifically, the best balance of properties were obtained with either DMAE or HMDZ/DMAE modified silica.

**Table 1**

Silica Preparation		
Silica Modifier	2.9 HMDZ	None
Example	<b>1a</b>	<b>1b</b>
HiSil 233 (g)	446.53	446.53
Hexanes (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	0	0
HMDZ (mL)	28.21	0
Bromobutyl Compound		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
Silica	60	60
Sulfur	0.5	0.5
Stearic Acid	1	1
ZnO	1.5	1.5

**Table 2**

STRESS STRAIN (DUMBELLS)		
Example	1b	1a
Silica Modifier	None	2.9 HMDZ
Cure Time (min)	43	24
Cure Temperature (°C)	170	170
Dumbell	Die C	Die C
Test Temperature (°C)	23	23
Hardness Shore A2 (pts.)	67	63
Ultimate Tensile (MPa)	7.56	16.14
Ultimate Elongation (%)	715	530
Stress @ 25 (MPa)	1.43	1.11
Stress @ 50 (MPa)	1.36	1.26
Stress @ 100 (MPa)	1.35	1.61
Stress @ 200 (MPa)	1.75	3.15
Stress @ 300 (MPa)	2.57	6.45
DIN ABRASION		
Abrasion Volume Loss (mm <sup>3</sup> )	418	225
COMPOUND MOONEY SCORCH		
Test Temperature (°C)	135	135
t Value t03 (min)	15.31	>30
t Value t18 (min)	>30	>30
MDR CURE CHARACTERISTICS		
Frequency (Hz)	1.7	1.7
Test Temperature (°C)	170	170
Degree Arc (°)	1	1
Test Duration (min)	60	60
Torque Range (dN.m)	100	100
Chart No.	654	2077
MH (dN.m)	26.14	23.41
ML (dN.m)	13.8	5.49
Delta MH-ML (dN.m)	12.34	17.92
ts 1 (min)	0.3	0.9
ts 2 (min)	0.36	1.62
t' 10 (min)	0.27	1.42
t' 25 (min)	0.47	3.37
t' 50 (min)	4.14	6.52
t' 90 (min)	37.47	19.4
t' 95 (min)	48.01	24.33
Delta t'50 - t'10 (min)	3.87	5.1

**Table 3**

Silica Preparation		
Silica Modifier	3.2 DMAE	None
Example	2a	2b
HiSil 233 (g)	447.11	447.11
Hexanes (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	26.88	0
HMDZ (mL)	0	0
Bromobutyl Compound		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
Silica	60	60
Sulfur	0.5	0.5
Stearic Acid	1	1
ZnO	1.5	1.5

**Table 4**

STRESS STRAIN (DUMBELLS)		
Example	2b	2a
Silica Modifier	None	3.2 DMAE
Cure Time (min)	43	24
Cure Temperature (°C)	170	170
Dumbell	Die C	Die C
Test Temperature (°C)	23	23
Hardness Shore A2 (pts.)	67	53
Ultimate Tensile (MPa)	7.56	19.9
Ultimate Elongation (%)	715	440
Stress @ 25 (MPa)	1.43	0.911
Stress @ 50 (MPa)	1.36	1.26
Stress @ 100 (MPa)	1.35	2.13
Stress @ 200 (MPa)	1.75	6.03
Stress @ 300 (MPa)	2.57	12.37
DIN ABRASION		
Abrasion Volume Loss (mm <sup>3</sup> )	418	152
COMPOUND MOONEY SCORCH		
Test Temperature (°C)	135	135
t Value t03 (min)	15.31	12.83
t Value t18 (min)	>30	20.28
MDR CURE CHARACTERISTICS		
Frequency (Hz)	1.7	1.7
Test Temperature (°C)	170	170
Degree Arc (°)	1	1
Test Duration (min)	60	60
Torque Range (dN.m)	100	100
Chart No.	654	2082
MH (dN.m)	26.14	22.89
ML (dN.m)	13.8	6.54
Delta MH-ML (dN.m)	12.34	16.35
ts 1 (min)	0.3	1.32
ts 2 (min)	0.36	2.28
t' 10 (min)	0.27	1.92
t' 25 (min)	0.47	3.74
t' 50 (min)	4.14	7.17
t' 90 (min)	37.47	19.07
t' 95 (min)	48.01	22.96
Delta t'50 - t'10 (min)	3.87	5.25

**Table 5**

Silica Preparation		
Silica Modifier	1.45 HMDZ/2.8 DMAE	None
Example	<b>3a</b>	<b>3b</b>
HiSil 233 (g)	442.54	442.54
Hexanes (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	23.28	0
HMDZ (mL)	14.08	0
Bromobutyl Compound		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
Silica	60	60
Sulfur	0.5	0.5
Stearic Acid	1	1
ZnO	1.5	1.5

**Table 6**

STRESS STRAIN (DUMBELLS)		
Example	<b>3b</b>	<b>3a</b>
Silica Modifier	None	1.45 HMDZ/2.8 DMAE
Cure Time (min)	43	28
Cure Temperature (°C)	170	170
Dumbell	Die C	Die C
Test Temperature (°C)	23	23
Hardness Shore A2 (pts.)	67	49
Ultimate Tensile (MPa)	7.56	20.83
Ultimate Elongation (%)	715	553
Stress @ 25 (MPa)	1.43	0.765
Stress @ 50 (MPa)	1.36	1.02
Stress @ 100 (MPa)	1.35	1.61
Stress @ 200 (MPa)	1.75	4.29
Stress @ 300 (MPa)	2.57	9.45
DIN ABRASION		
Abrasion Volume Loss (mm³)	418	208
COMPOUND MOONEY SCORCH		
Test Temperature (°C)	135	135
t Value t03 (min)	15.31	>30
t Value t18 (min)	>30	>30
MDR CURE CHARACTERISTICS		
Frequency (Hz)	1.7	1.7
Test Temperature (°C)	170	170
Degree Arc (°)	1	1
Test Duration (min)	60	60
Torque Range (dN.m)	100	100
Chart No.	654	2083
MH (dN.m)	26.14	18.55
ML (dN.m)	13.8	4.75
Delta MH-ML (dN.m)	12.34	13.8
ts 1 (min)	0.3	1.62
ts 2 (min)	0.36	3.42
t' 10 (min)	0.27	2.28
t' 25 (min)	0.47	5.19
t' 50 (min)	4.14	9.55
t' 90 (min)	37.47	23.04
t' 95 (min)	48.01	27.77
Delta t'50 - t'10 (min)	3.87	7.27

**Table 7**

Silica Preparation		
Silica Modifier	1.45 HMDZ/3.0 DMAE	None
Example	4a	4b
HiSil 233 (g)	441.84	441.84
Hexanes (mL)	3000 mL	3000 mL
DMAE (mL)	24.91	0
HMDZ (mL)	14.05	0
Bromobutyl Compound		
	PHR	PHR
BB2030	100	100
Silica	60	60
Sulfur	0.5	0.5
Stearic Acid	1	1
ZnO	1.5	1.5

**Table 8**

STRESS STRAIN (DUMBELLS)		
Example	4b	4a
Silica Modifier	None	1.45 HMDZ/3.0 DMAE
Cure Time (min)	43	28
Cure Temperature (°C)	170	170
Dumbell	Die C	Die C
Test Temperature (°C)	23	23
Hardness Shore A2 (pts.)	67	49
Ultimate Tensile (MPa)	7.56	21.18
Ultimate Elongation (%)	715	542
Stress @ 25 (MPa)	1.43	0.783
Stress @ 50 (MPa)	1.36	1.05
Stress @ 100 (MPa)	1.35	1.69
Stress @ 200 (MPa)	1.75	4.75
Stress @ 300 (MPa)	2.57	10.32
DIN ABRASION		
Abrasion Volume Loss (mm <sup>3</sup> )	418	160
COMPOUND MOONEY SCORCH		
Test Temperature (°C)	135	135
t Value t03 (min)	15.31	26.48
t Value t18 (min)	>30	>30
MDR CURE CHARACTERISTICS		
Frequency (Hz)	1.7	1.7
Test Temperature (°C)	170	170
Degree Arc (°)	1	1
Test Duration (min)	60	60
Torque Range (dN.m)	100	100
Chart No.	654	2084
MH (dN.m)	26.14	18.96
ML (dN.m)	13.8	4.87
Delta MH-ML (dN.m)	12.34	14.09
ts 1 (min)	0.3	1.68
ts 2 (min)	0.36	3.36
t' 10 (min)	0.27	2.4
t' 25 (min)	0.47	5.11
t' 50 (min)	4.14	9.34
t' 90 (min)	37.47	22.54
t' 95 (min)	48.01	26.97
Delta t'50 - t'10 (min)	3.87	6.94

**CLAIMS:**

1. A process for preparing a filled halobutyl elastomer which comprises admixing at least one halobutyl elastomer with at least one mineral filler that has been reacted with at least one organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and optionally with at least one silazane compound before admixing said filler with said halobutyl elastomer.
2. A process according to claim 1, wherein said organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group comprises a primary alcohol group or a carboxylic acid group.
3. A process according to claim 1, wherein said organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group comprises a primary alcohol group and an amine group separated by methylene bridges, which may be branched.
4. A process according to claim 1, wherein said organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group comprises a carboxylic acid group and an amine group separated by methylene bridges, which may be branched.
5. A process according to any of claims 1-4, wherein said organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group is selected from the group consisting of monoethanolamine, N,N,-dimethylaminoethanol, a natural or synthetic amino acid or protein.
6. A process according to any of claims 1-5, wherein the silazane compound is an organic silazane compound.
7. A process according to claim 6 wherein the silazane compound is a disilazane compound.
8. A process according to any of claims 1-7, wherein the mineral filler is selected from the group consisting of regular or highly dispersable

silica, silicates, clay, gypsum, alumina, titanium dioxide, talc and mixtures thereof.

9. A process according to any of claims 1-8, wherein the halogenated butyl elastomer is a brominated butyl elastomer.
10. A process according to any of the claims 1-9, wherein the amount of said organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group is in the range of from 0.5 to 10 parts per hundred parts of elastomer.
11. A process according to any of the claims 1-10, wherein the amount of silazane is in the range of from 0.5 to 10 parts per hundred parts of elastomer.
12. In a method of improving the abrasion resistance of a filled, cured elastomer composition comprising at least one halogenated butyl elastomer by admixing said halogenated butyl elastomer with at least one mineral filler that has been reacted with at least one organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and, optionally, with a silazane compound before admixing said filler with said halobutyl elastomer and curing said elastomer composition.

**ABSTRACT.**

The invention provides a process for preparing a filled halobutyl elastomer, which comprises mixing a halobutyl elastomer with at least one mineral filler that has been reacted with at least one organic compound containing at least one basic nitrogen-containing group and at least one hydroxyl group and, optionally, with at least one silazane compound before admixing said filler with said halobutyl elastomer and optionally curing the filled elastomer with sulfur or other curative systems. This invention has the advantages of (a) not evolving alcohol either during the manufacture or subsequent use of the article manufactured from the compound, (b) improving the scorch safety of filled halobutyl elastomer compounds which employ silica as the mineral filler and a hydroxyl- and amine-containing additive as a dispersing aid and (c) significantly reducing the cost of the compound compared to analogous compounds currently known in the art.

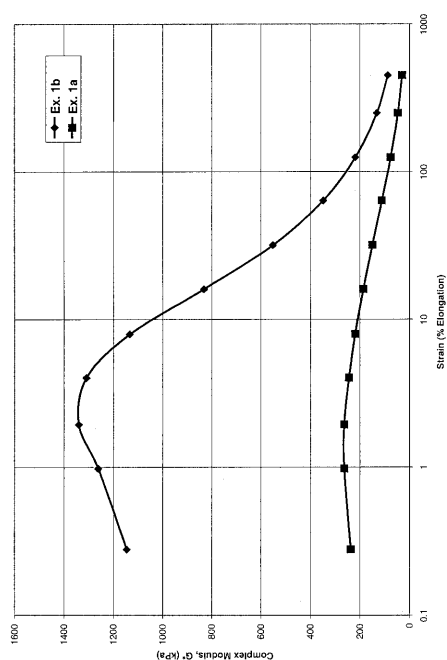


Fig. 1

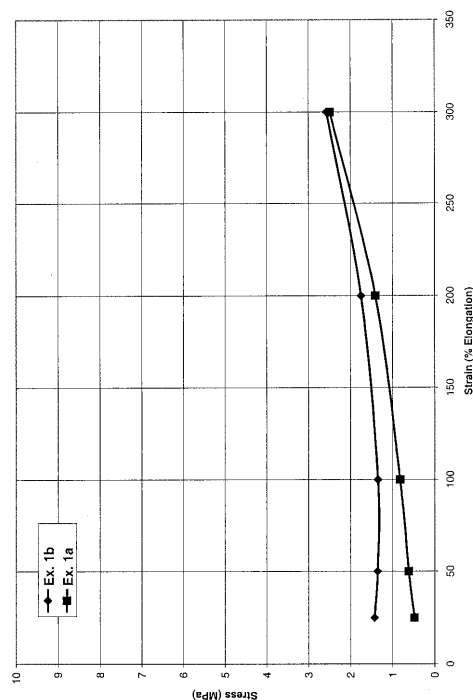


Fig. 2



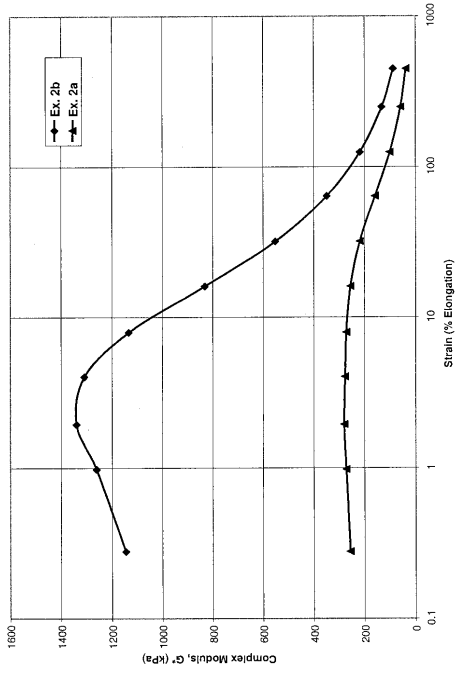


Fig. 3

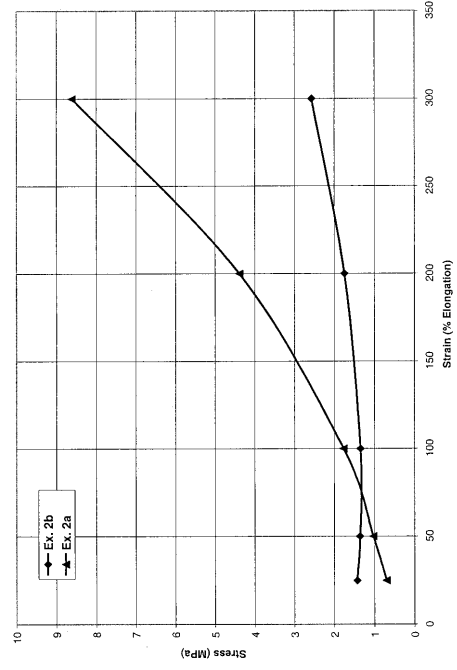


Fig. 4

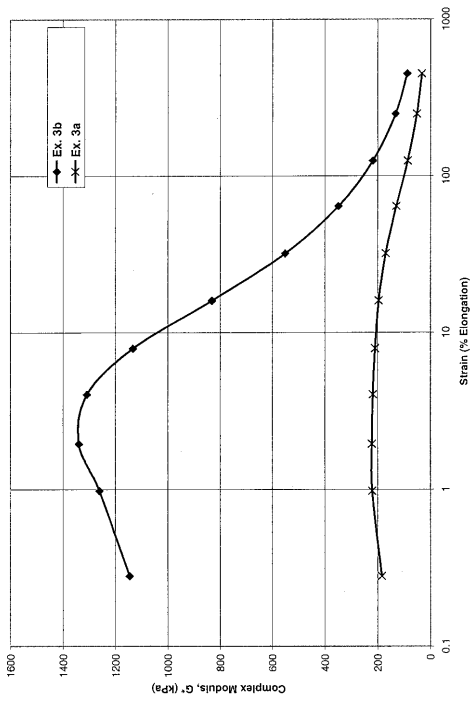


Fig. 5

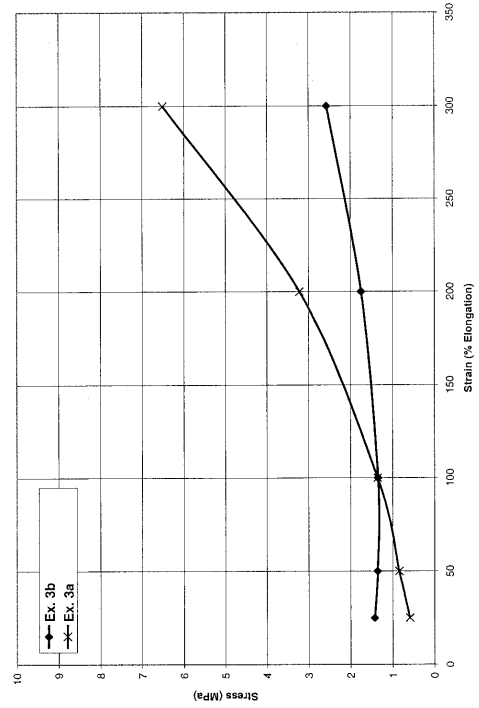


Fig. 6

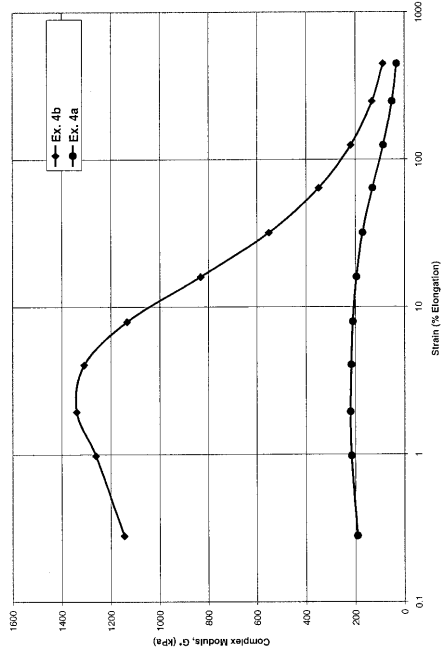


Fig. 7

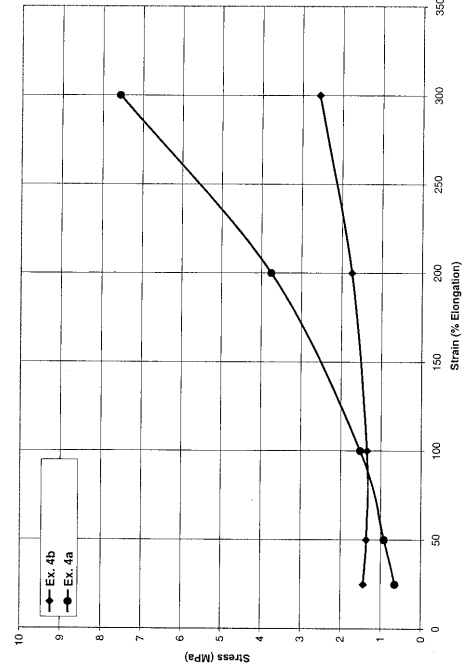


Fig. 8