



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 22 078 T2** 2008.02.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 314 757 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 22 078.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 025 573.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **15.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.05.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.02.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 23/28** (2006.01)

**C08K 5/17** (2006.01)

**C08K 3/16** (2006.01)

**C08K 13/02** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**2364174 27.11.2001 CA**

(73) Patentinhaber:

**Lanxess Inc., Sarnia, Ontario, CA**

(74) Vertreter:

**Wichmann, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
50999 Köln**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**BE, DE, ES, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**Resendes, Rui, Sarnia, Ontario N7S 4H7, CA;  
Hopkins, William, Sarnia, Ontario N7S 6G2, CA**

(54) Bezeichnung: **Füllstoffhaltige elastomere Butylverbindungen mit verbesserter Vorvulkanisationssicherheit**

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 halogenierte Butylelastomere mit verbesserter Scorch- bzw. Vorvulkanisationssicherheit, insbesondere Brombutylelastomere mit verbesserter Scorch-Sicherheit.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Es ist bekannt, dass verstärkend Füllstoffe, wie Ruß und Silica, die Festigkeits- und Ermüdungseigenschaften von elasomeren Verbindungen beträchtlich verbessern. Es ist ebenfalls bekannt, dass es zu einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem Elastomer und dem Füllstoff kommt. Zum Beispiel kommt es zu einer guten Wechselwirkung zwischen Ruß und hoch ungesättigten Elastomeren, wie Polybutadien (BR) und Styrol-Butadien-Copolymeren (SBR) auf Grund der großen Zahl von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die in diesen Copolymeren vorhanden sind. Butylelastomere können nur ein Zehntel oder weniger der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, die in BR oder SBR zu finden sind, aufweisen, und Verbindungen, die aus Butylelastomeren bestehen, sind dafür bekannt, dass sie mit Ruß schlecht in Wechselwirkung treten. Zum Beispiel führt eine Verbindung, die durch Mischen von Ruß mit einer Kombination von BR und Butylelastomeren hergestellt wird, zu Domänen von BR, welche das Meiste des Rußes enthalten, und Butyldomänen, welche sehr wenig Ruß enthalten. Es ist ebenfalls bekannt, dass Butylverbindungen eine schlechte Abriebfestigkeit besitzen.

**[0003]** Die kanadische Patentanmeldung 2 293 149 zeigt, dass es möglich ist, füllstoffhaltige Butylelastomerezusammensetzungen mit stark verbesserten Eigenschaften durch Kombinieren von Halogenbutylelastomeren mit Silica und spezifischen Silanen herzustellen. Diese Silane fungieren als Dispergier- und Bindungsmittel zwischen dem halogenierten Butylelastomer und dem Füllstoff. Allerdings ist ein Nachteil der Verwendung von Silanen die Entwicklung von Alkohol während des Herstellungsverfahrens und möglicherweise während des Gebrauchs des durch dieses Verfahren hergestellten Fertigerzeugnisses. Weiterhin erhöhen Silane beträchtlich die Kosten des resultierenden Fertigerzeugnisses.

**[0004]** Die gleichzeitig anhängige Anmeldung CA 2 339 080 offenbart ein Verfahren für die Herstellung von Zusammensetzungen, welche Halogenbutylelastomere und organische Verbindungen enthalten, welche mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, bei denen es zu einer erhöhten Wechselwirkung zwischen dem Elastomer und einem Füllstoff, insbesondere einem mineralischen Füllstoff kommt. Von besonderem Interesse waren Verbindungen, die primäres Amin und Hydroxylgruppen wie Ethanolamin enthalten. Die genannten Zusammensetzungen lösen zwar das Problem der Erhöhung der Wechselwirkung zwischen Elastomer und Füllstoff, doch sie müssen sorgfältig verarbeitet werden, um jegliches unerwünschte Scorchen der Zusammensetzung zu vermeiden. Der Fachmann auf dem Gebiet versteht den Begriff Scorchen als vorzeitige Vernetzung der Zusammensetzung während der Verarbeitung.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0005]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren für die Herstellung von Zusammensetzungen bereit, die Halogenbutylelastomere, organische Verbindungen, die mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, und hydratisierte Metallhalogenide enthalten. In diesem Verfahren besteht eine erhöhte Wechselwirkung zwischen dem Elastomer und einem Füllstoff, insbesondere einem mineralischen Füllstoff mit verbesserter Scorch-Sicherheit. Die Erfindung stellt auch füllstoffhaltige Halogenbutylelastomerezusammensetzungen bereit, die Halogenbutylelastomere, organische Verbindungen, die mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten, und ein oder mehrere hydratisierte Metallhalogenide enthalten, bereit. Diese Zusammensetzungen besitzen verbesserte Eigenschaften im Vergleich mit bekannten Ruß-gefüllten Halogenbutylelastomerezusammensetzungen, kombiniert mit einer erhöhten Brennsicherheit. Insbesondere stellt sie ein Mittel zur Herstellung solcher füllstoffhaltigen Zusammensetzungen ohne die Entstehung von Alkohol bereit.

**[0006]** Von besonderem Interesse sind organische Verbindungen, welche mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe enthält, die primäres Amin und Hydroxylgruppen enthält, wie Ethanolamin. Diese organischen Verbindungen sollen Silica dispergieren und dieses an die halogenierten Elastomere binden.

**[0007]** Demzufolge stellt die vorliegende Erfindung gemäß einem weiteren Aspekt ein Verfahren bereit, welches das Mischen eines Halogenbutylelastomers mit einem Füllstoff, insbesondere einen mineralischen Füllstoff in Gegenwart eines Additivs, welches eine organische Verbindung ist, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe und eine oder mehrere hydratisierte Metallhalogenide aufweist und das Härten des resultierenden füllstoffhaltigen Halogenbutylelastomers umfasst. Die resultierende Zusammensetzung mit einer verbesserten Scorch-Sicherheit bildet einen weiteren Aspekt der Erfindung.

**[0008]** Das Halogenbutylelastomer, das mit dem Füllstoff und einer oder mehreren organischen Verbindungen vermischt wird, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine basische stickstoffhaltige Gruppe und ein oder mehrere hydratisierte Metallhalogenide enthält, kann eine Mischung mit einem anderen Elastomer oder einer elastomeren Verbindung sein. Das Halogenbutylelastomer sollte mehr als 5% einer jeden derartigen Mischung ausmachen. Vorzugsweise sollte das Halogenbutylelastomer mindestens 10% einer jeden derartigen Mischung aufmachen. In einigen Fällen ist es bevorzugt, keine Mischungen zu verwenden, sondern das Halogenbutylelastomer als einziges Elastomer zu verwenden. Wenn jedoch Mischungen verwendet werden sollen, kann das andere Elastomer beispielsweise Naturkautschuk, Polybutadien, Styrol-Butadien oder Polychloropren oder eine Elastomerverbindung, die eines oder mehrere dieser Elastomere enthält, sein.

**[0009]** Das füllstoffhaltige Halogenbutylelastomer kann gehärtet werden für den Erhalt eines Produkts, welches verbesserte Eigenschaften besitzt, zum Beispiel bezüglich der Abriebfestigkeit, des Rollwiderstands und der Bodenhaftung. Das Härten kann mit Schwefel erfolgen. Die bevorzugte Menge von Schwefel beträgt 0,3 bis 2,0 Gew.-Teile pro Hundert Teile Kautschuk. Ein Aktivator, zum Beispiel Zinkoxid, kann ebenfalls verwendet werden, und zwar in einer Menge von 5 bis 2 Gew.-Teilen. Andere Bestandteile, zum Beispiel Stearinsäure, Antioxidanzien oder Beschleuniger können ebenfalls dem Elastomer vor dem Härten zugesetzt werden. Die Schwefelhärtung wird dann in der bekannten Weise durchgeführt. Siehe zum Beispiel Kapitel 2, "The Compounding and Vulcanization of Rubber" (Das Compoundieren und Vulkanisieren von Kautschuk), von "Rubber Technology" (Kautschuktechnologie), 3. Ausgabe, veröffentlicht von Chapman & Hall, 1995, deren Offenbarung hierin durch den Bezug mit eingeschlossen ist.

**[0010]** Andere Härtungsmittel, die dafür bekannt sind, Halogenbutylelastomere zu härten, können ebenfalls verwendet werden. Eine Reihe von Verbindungen sind dafür bekannt, dass sie BIIR, zum Beispiel Bisdienophile (zum Beispiel HVA2 = m-Phenyl-bis-maleimid) Phenolharze, Amine, Aminosäuren, Peroxide, Zinkoxid und dergleichen härten. Kombinationen der vorgenannten Härtungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

**[0011]** Das mineralstoffgefüllte Halogenbutylelastomer der Erfindung kann mit anderen Elastomeren oder elastomeren Verbindungen vermischt werden, bevor es dem Härten mit Schwefel unterzogen wird. Dies wird weiter unten erläutert.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0012]** Der Ausdruck "Halogenbutylelastomer(e)", wie hierin verwendet, bezieht sich auf ein chloriertes oder bromiertes Butylelastomer. Bromierte Butylelastomere sind bevorzugt, und die Erfindung wird anhand von Beispielen unter Bezugnahme auf solche Brombutylelastomere erläutert. Es sollte sich jedoch verstehen, dass die Erfindung sich auf den Einsatz von chlorierten Butylelastomeren erstreckt.

**[0013]** Somit schließen Halogenbutylelastomere, die für die Verwendung bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung geeignet sind, bromierte Butylelastomere ein, sind aber nicht auf diese beschränkt. Solche Elastomere können durch Bromierung von Butylkautschuk (welcher ein Copolymer von Isobutylen und einem Comonomer ist, welches in der Regel ein C<sub>4</sub>- bis C<sub>6</sub>-konjugiertes Diolefin, vorzugsweise Isopren ist) erhalten werden. Comonomere, die keine konjugierten Diolefine sind, können jedoch verwendet werden und es werden Alkyl-substituierte vinyl-aromatische Comonomere, wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-substituiertes Styrol, genannt. Ein Beispiel für ein solches Elastomer, welches kommerziell verfügbar ist, ist bromiertes Isobutylen-Methylstyrol-Copolymer (BIMS), in welchem das Comonomer p-Methylstyrol ist.

**[0014]** Bromiertes Butylelastomer enthält typischerweise 1 bis 3 Gewichtsprozent Isopren und 97 bis 99 Gewichtsprozent Isobutylen (bezogen auf den Kohlenwasserstoffgehalt des Polymers) und 1 bis 4 Gewichtsprozent Brom (bezogen auf das Brombutylpolymer). Ein typisches Brombutylpolymer besitzt ein Molekulargewicht, ausgedrückt als die Mooney-Viskosität (ML 1 + 8 bei 125°C) von 28 bis 55.

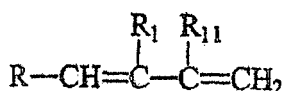
**[0015]** Für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung enthält das bromierte Butylelastomer vorzugsweise

Isopren im Bereich von 1 bis 5 Gewichtsprozent und Isobutylen im Bereich von 95 bis 99 Gewichtsprozent (bezogen auf den Kohlenwasserstoffgehalt des Polymers) und 0,5 bis 2,5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,75 bis 2,3 Gewichtsprozent Brom (bezogen auf das bromierte Butylpolymer).

**[0016]** Ein Stabilisator kann dem bromierten Butylelastomer zugesetzt werden. Geeignete Stabilisatoren schließen Calciumstearat und epoxidiertes Sojabohnenöl, das vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile des bromierten Butylkautschuks verwendet wird, ein.

**[0017]** Beispiele für geeignete bromierte Butylelastomere schließen Bayer Brombutyl® 2030, Bayer Brombutyl® 2040 (BB2040) und Bayer Brombutyl® X2, kommerziell von Bayer Inc. verfügbar, ein. Bayer BB2040 besitzt eine Mooney-Viskosität (RPML 1 + 8 bei 125°C gemäß ASTM D 52-89) von  $39 \pm 4$ , einen Bromgehalt von 2,0  $\pm 0,3$  Gew.-% und ein ungefähres Molekulargewicht  $M_w$  von 500 000 Gramm pro Mol.

**[0018]** Das in dem Verfahren dieser Erfindung verwendete bromierte Butylelastomer kann auch ein Ppropfcopolymer eines bromierten Butylkautschuks und eines Polymers auf Basis eines konjugierten Diolefinmonomers sein. Unsere gleichzeitig anhängige kanadische Patentanmeldung 2 279 085 betrifft ein Verfahren für die Herstellung solcher Ppropfcopolymere durch Vermischen von festem bromierten Butylkautschuk mit einem festen Polymer auf Basis eines konjugierten Diolefinmonomers, welches auch einige C-S-(S)<sub>n</sub>-C-Bindungen einschließt, worin n eine ganze Zahl von 1 bis 7 ist, wobei das Mischen bei einer Temperatur von höher als 50°C und für eine ausreichende Zeit, um das Ppropfen zu bewirken, durchgeführt wird. Das Brombutylelastomer des Ppropfcopolymers kann ein beliebiges von den weiter oben beschriebenen sein. Die konjugierten Diolefine, die in das Ppropfcopolymer eingebunden werden können, besitzen allgemein die Strukturformel:



worin R ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppe ist und worin R<sub>1</sub> und R<sub>11</sub> identisch oder verschieden sein können und aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoffatomen und 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen gewählt werden. Einige repräsentative nicht-einschränkende Beispiele von geeigneten konjugierten Diolefinen schließen 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 ein. Konjugierte Diolefinmonomere, die 4 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten, sind bevorzugt, wobei 1,3-Butadien und Isopren sind besonders bevorzugt sind.

**[0019]** Das Polymer auf Basis eines konjugierten Dienmonomers kann ein Homopolymer oder ein Copolymer von zwei oder mehr konjugierten Dienmonomeren oder ein Copolymer mit einem vinyl-aromatischen Monomer sein.

**[0020]** Die vinyl-aromatischen Monomere, die wahlweise verwendet werden können, werden so gewählt, um mit den verwendeten konjugierten Diolefinmonomeren copolymerisierbar zu sein. Allgemein kann jedes vinyl-aromatische Monomer, das bekanntermaßen mit Organo-Alkalimetall-Initiatoren polymerisiert, verwendet werden. Solche vinyl-aromatischen Monomere enthalten in der Regel 8 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatome. Einige Beispiele von vinyl-aromatischen Monomeren, die so copolymerisiert werden können, schließen Styrol, α-Methylstyrol, verschiedene Alkylstyrole, einschließlich p-Methylstyrol, p-Methoxystyrol, 1-Vinylnaphthalen, 2-Vinylnaphthalen, 4-Vinylnaphthalen und dergleichen ein. Styrol ist für die Copolymerisation mit 1,3-Butadien allein oder für die Terpolymerisation sowohl mit 1,3-Butadien als auch Isopren bevorzugt.

**[0021]** Der Füllstoff setzt sich aus Teilchen eines Minerals zusammen, und Beispiele schließen Silica, Silikate, Ton (wie Bentonit), Gips, Tonerde, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Titandioxid, Talk und dergleichen, sowie Mischungen davon ein. Diese mineralischen Teilchen weisen Hydroxylgruppen auf ihrer Oberfläche auf, was sie hydrophil und oleophil macht. Dies vergrößert die Schwierigkeit, eine gute Wechselwirkung zwischen den Füllstoffteilchen und dem Butylelastomer zu erzielen. Für viele Zwecke ist das bevorzugte Mineral Silica, insbesondere Silica, das durch die Kohlendioxid-Ausfällung von Natriumsilikat hergestellt wird.

**[0022]** Getrocknete amorphe Silicateilchen, die für die Verwendung gemäß der Erfindung geeignet sind, besitzen eine mittlere Agglomeratteilchengröße zwischen 1 und 100 Mikrometer, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Mikrometer, und am meisten bevorzugt zwischen 10 und 25 Mikrometer. Es ist bevorzugt, dass weniger als 10 Volumenprozent der Agglomeratteilchen kleiner als 5 Mikrometer oder größer als 50 Mikrometer sind. Ein geeignetes getrocknetes amorphes Silica besitzt darüber hinaus eine BET-Oberfläche, gemessen gemäß DIN

(Deutsche Industrienorm 66131), zwischen 50 und 450 Quadratmeter pro Gramm und eine DBP-Absorption, gemessen gemäß DIN 53601 zwischen 150 und 400 Gramm pro 100 Gramm Silica, und einen Trockenverlust, gemessen gemäß DIN ISO 787/11, von 0 bis 10 Gewichtsprozent. Geeignete Silica-Füllstoffe sind unter den Handelsnamen HiSil® 210, HiSil® 233 und HiSil 243 von PPG Industries Inc. verfügbar. Ebenfalls geeignet sind Vulkasil® S und Vulkasil® N von der Bayer AG.

**[0023]** Ruß wird normalerweise nicht als ein Füllstoff in den Halogenbutylelastomerzusammensetzungen der Erfindung verwendet, kann aber in einigen Ausführungsformen in einer Menge bis zu 40 phr vorhanden sein. Wenn der mineralische Füllstoff Silica ist und dieser mit Ruß verwendet wird, sollte das Silica mindestens 55 Gewichtsprozent der Gesamtheit aus Silica und Ruß ausmachen. Wenn die Halogenbutylelastomerzusammensetzung der Erfindung mit einer anderen elastomeren Zusammensetzung vermischt wird, kann die andere Zusammensetzung Ruß als Füllstoff enthalten.

**[0024]** Die Menge an Füllstoff, die in das Halogenbutylelastomer eingebracht wird, kann innerhalb breiter Grenzen schwanken. Typische Mengen an Füllstoff reichen von 20 bis 120 Gewichtsteilen, vorzugsweise von 30 bis 100 Teilen, stärker bevorzugt von 40 bis 80 Teilen pro hundert Teile Elastomer.

**[0025]** Die organische Verbindung, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, enthält mindestens eine Hydroxylgruppe, welche (ohne an eine spezielle Theorie gebunden sein zu wollen) mit dem mineralsichen Füllstoff reagieren kann, und mindestens eine Gruppe, welche ein basisches Stickstoffatom enthält, welche (ohne in ähnlicher Weise gebunden sein zu wollen) mit dem aktiven Halogen in einem halogenierten Butylelastomer reagieren kann (zum Beispiel mit dem aktiven Bromatom in einem bromierten Butylelastomer). Funktionelle Gruppen, die -OH enthalten, können zum Beispiel Alkohole oder Carbonsäuren sein. Funktionelle Gruppen, die ein basisches Stickstoffatom enthalten, schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf, Amine (welche primär, sekundär oder tertiär sein können) und Amide. Bevorzugt sind primäre Alkylamingruppen, wie Aminoethyl, Aminopropyl und dergleichen.

**[0026]** Beispiele für eine organische Verbindung, die mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, welche zu verbesserten physikalischen Eigenschaften bei Mischungen von Halogenbutylelastomeren und insbesondere Silica führen, schließen Proteine, Asparaginsäure, 6-Aminocapronsäure, Diethanolamin und Triethanolamin ein. Vorzugsweise sollte das Additiv eine primäre Alkoholgruppe und eine primäre Aminogruppe enthalten, die durch Methylenbrücken getrennt sind, die verzweigt sein können. Solche Verbindungen besitzen die allgemeine Formel  $\text{HO-A-NH}_2$ , worin A für eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Alkylengruppe steht, welche linear oder verzweigt sein kann.

**[0027]** Stärker bevorzugt sollte die Zahl der Methylengruppen zwischen den zwei funktionellen Gruppen zwischen 1 und 4 betragen. Beispiele für bevorzugte Additive schließen Monoethanolamin und 3-Amino-1-propanol ein.

**[0028]** Die verwendete Menge der organischen Verbindung, die mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, hängt von dem Molekular-/Äquivalent-Gewicht jeder spezifischen Verbindung ab. Ein wichtiger Faktor ist die/das Zahl/Gewicht von Stickstoff pro Gewichtseinheit der Verbindung. Der Anteil von Stickstoff kann im Bereich von 0,1 bis 5 Teilen pro Hundert (phr) Halogenbutylkautschuk, vorzugsweise von 0,125 bis 1 phr, und stärker bevorzugt von 0,3 bis 0,7 phr liegen. Bis zu 40 Teile Prozessöl, vorzugsweise 5 bis 20 Teile pro hundert Teile Elastomer können vorhanden sein. Weiterhin kann ein Gleitmittel, zum Beispiel eine Fettsäure, wie Stearinsäure, in einer Menge bis zu 3 Gewichtsteilen, stärker bevorzugt in einer Menge bis zu 2 Gewichtsteilen vorliegen.

**[0029]** Das hydratisierte Metallhalogenid besitzt die allgemeine Formel  $\text{MX}_n(\text{mH}_2\text{O})$ , in welcher M ein Metall bezeichnet, ausgewählt aus den Gruppen 1-16 des Periodensystems der Elemente gemäß IUPAC 1985, X gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fluor, Chlor, Brom und Jod und Mischungen davon, n die Zahl der Halogenide ist, die zum Ausgleich der positiven Ladung des Metallions benötigt wird, und m die durchschnittliche Zahl der Wassermoleküle ist, welche typischerweise das positiv geladene Metallion umgeben. Der Wert m wird typischerweise durch Röntgenstrahlstrukturanalyse oder durch verschiedene gravimetrische Techniken, die typischerweise von Fachleuten auf dem Gebiet angewandt werden, bestimmt.

**[0030]** Bevorzugte Metalle sind gewählt aus den Gruppen 3 bis 12 gemäß IUPAC und schließen Cr, Ni, Co und Fe ein.

**[0031]** Bevorzugte Halogenide sind Chlor und Brom.

**[0032]** Die Metallhalogenide werden in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 20 phr, vorzugsweise von 2 bis 10, zugegeben.

**[0033]** Die Metallhalogenide sind besonders nützlich bei der Verbesserung der Scorch-Sicherheit der Verbindungen, welche primäre Aminoalkohole umfassen.

**[0034]** Das Halogenbutylelastomer, der Füllstoff und Additive werden miteinander vermischt, geeigneter Weise bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 200°C. Es ist bevorzugt, dass die Temperatur in einer der Mischstufen höher als 60°C ist, und eine Temperatur im Bereich von 90 bis 150°C ist besonders bevorzugt. Normalerweise ist die Mischzeit nicht länger als eine Stunde; eine Zeit im Bereich von 2 bis 30 Minuten ist in der Regel ausreichend. Das Mischen wird geeigneter Weise auf einer Zwei-Walzen-Kugelmühle durchgeführt, was für eine gute Dispergierung des Füllstoffs innerhalb des Elastomers sorgt. Das Mischen kann auch in einem Banbury-Mischer oder in einem Haake- oder Brabender-Miniatur-Innenmischer durchgeführt werden. Ein Extruder sorgt ebenfalls für ein gutes Mischen und hat den weiteren Vorteil, dass er kürzere Mischzeiten erlaubt. Es ist auch möglich, das Mischen in zwei oder mehr Stufen durchzuführen. Weiterhin kann das Mischen in verschiedenen Vorrichtungen durchgeführt werden, zum Beispiel kann eine Stufe in einem Innenmischer und eine andere in einem Extruder durchgeführt werden.

**[0035]** Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten zu dem Kautschuk ist nicht kritisch, jedoch könnte es vorteilhaft sein, das/die Metallhalogenid(e), den/die Füllstoff(e) und die organische Verbindung, die mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, enthält mindestens eine Carboxylgruppe vor der Zugabe des Kautschuks, zu vermischen.

**[0036]** Die erhöhte Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Halogenbutylelastomer führt zu verbesserten Eigenschaften für das füllstoffhaltige Elastomer. Diese verbesserten Eigenschaften schließen eine höhere Zugfestigkeit, höhere Abriebfestigkeit, geringere Permeabilität und bessere dynamische Eigenschaften ein. Diese machen die füllstoffhaltigen Elastomere besonders geeignet für eine Reihe von Anwendungen, darin eingeschlossen, aber nicht beschränkt auf, die Verwendung in Reifenlaufflächen und Reifenseitenwände, Reifen-Innenauskleidungen, Tankauskleidungen, Schläuchen, (Lauf-)Rollen, Förderbändern, Heizbalgen, Gasmasken, pharmazeutischen Hüllen bzw. Kapseln und Dichtungen. Diese Vorteile werden zusammen mit einer Verbesserung der Scorch-Sicherheit erzielt.

**[0037]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Brombutylelastomer, Silicateilchen, organische Verbindung, die mindestens eine Hydroxylgruppe und mindestens eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, ein oder mehrere der Metallhalogenide und gegebenenfalls Prozessölstreckmittel auf einer Zwei-Rollen-Mühle bei einer nominellen Mahltemperatur von 25°C vermischt. Die gemischte Verbindung wird dann auf eine Zwei-Rollen-Mühle gegeben und bei einer Temperatur von über 60°C gemischt. Es ist bevorzugt, dass die Mischtemperatur nicht zu hoch ist und stärker bevorzugt nicht über 150°C hinausgeht, da höhere Temperaturen bewirken können, dass das Härten unerwünscht weit geht und damit die nachfolgende Verarbeitung behindert. Das Produkt des Mischens dieser Bestandteile bei einer Temperatur von nicht höher als 150°C ist eine Verbindung, die gute Spannungs/Dehnungs-Eigenschaften aufweist und die leicht auf einer warmen Mühle unter Zugabe von Härtungsmitteln weiter verarbeitet werden kann.

**[0038]** Die füllstoffhaltigen Halogenbutyl-Kautschukzusammensetzungen der Erfindung und insbesondere füllstoffhaltigen Brombutyl-Kautschukzusammensetzungen finden zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, doch besondere Erwähnung findet die Verwendung in Reifenlaufflächenzusammensetzungen. Wichtige Merkmale einer Reifenlaufflächenzusammensetzung sind, dass diese einen geringen Rollwiderstand, eine gute Bodenhaftung, insbesondere im Feuchten, und eine gute Abriebfestigkeit aufweist, sodass sie verschleißbeständig ist. Zusammensetzungen der Erfindung zeigen eine verbesserte Verschleißbeständigkeit im Vergleich mit Verbindungen, welche weder ein organisches Modifizierungsmittel noch hydratisiertes Metallhalogenid enthalten, während sie gleichzeitig eine verbesserte Scorch-Sicherheit besitzen. Wie in den Beispielen weiter unten gezeigt wird, zeigen Zusammensetzungen der Erfindung eine verbesserte Verschleißbeständigkeit bei einer erhöhten Scorch-Sicherheit.

**[0039]** Die füllstoffhaltigen Halogenbutylelastomere dieser Erfindung können weiter mit anderen Kautschuken, zum Beispiel Naturkautschuk, Butadienkautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk und Isoprenkautschuken vermischt werden, und Verbindungen enthalten diese Elastomere.

**[0040]** Die Erfindung wird weiter in den folgenden Beispielen und den beigelegten Figuren erläutert.

## Beispiele:

## Beschreibung von Tests

Abriebfestigkeit DIN 53-516 (Schmirgelpapier der Körnung 60)

Härtungsreometrie: ASTM D 52-89 MDR2000E Rheometer bei 1° Bogen und 1,7 Hz RPA-Analyse. 100°C bei einer Frequenz von 30 cmp bei Verformungen von 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 und 90°.

Mooney-Scorchen der Verbindung. Messungen wurden bei 135°C unter Verwendung eines kleinen Rotors durchgeführt. Der mit dem kleinen Rotor erhaltene t03-Wert entspricht dem t05-Wert (großer Rotor), der üblicherweise angeführt wird.

Spannung-Dehnung. Proben wurden durch Härten eines Makroblatts bei 170°C für tc90 + 5-Minuten hergestellt, woraufhin die geeignete Probe ausgefärbt war. Der Test wurde bei 23°C durchgeführt.

## Beschreibung von Bestandteilen und allgemeine Mischverfahrensweise:

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

Sunpar® 2280 – Paraffinöl, hergestellt von Sun Oil.

Maglite® D – Magnesiumoxid von C.P. Hall

**[0041]** Das bromierte Butylelastomer, Silica, Öl, Haftverbindung und hydratisiertes Metallhalogenid wurden in einem 1,57 Liter großen Banbury-Tangentialinnenmischer gemischt, wobei der Mokon auf 40°C und die Rotorgeschwindigkeit auf 77 U/min eingestellt war. Härtungsmittel wurden dann der gekühlten Probe mit einer 6" x 12"-Mühle bei 25°C zugegeben.

## Beispiel 1

**[0042]** Die Wirkung von  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  auf den Grad der Verstärkung (wie durch die M300/M100-Werte bezeichnet), den Grad der Silica-Dispergierung, die DIN-Abriebfestigkeit und die Scorch-Sicherheit (wie durch die t03-Zeiten in Minuten bezeichnet) in Verbindungen, die bromierten Butylkautschuk, HiSil® 233, Maglite® D und Ethanolamin enthielten, wurde untersucht. Eine Verbindung, die nur bromierten Butylkautschuk, HiSil® 233, und Maglite® D enthielt, wurde als eine Kontrolle verwendet. Alle untersuchten Verbindungen verwendeten eine Mischung von 0,5 phr Schwefel, 1,5 phr Zinkoxid und 1,0 phr Stearinsäure als Härtungssystem.

**[0043]** Die folgenden Anteile von  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  wurden untersucht:

- (i) 0 phr  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (ii) 2,4 phr  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (iii) 4,8 phr  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (iv) 9,7 phr  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

**[0044]** Alle Verbindungen, mit Ausnahme der Kontrolle, verwendeten 2,2 phr Ethanolamin als organisches Additiv, das mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe enthielt.

**[0045]** Bromierter Isoprenisobutylenkautschuk (BIIR) wurde mit dem Additiv, 60 Teilen pro Hundert Kautschuk (phr) Silica-Füllstoff (HiSil® 233) in einem Banbury-Innenmischer unter den oben beschriebenen Bedingungen gemischt. Identische Härtungsbestandteile (1 phr Stearinsäure, 0,5 phr Schwefel und 1,5 phr ZnO) wurden danach auf einer abgekühlten Mühle jeder der Verbindungen zugegeben. Die Verbindungen wurden dann entweder für  $t_{c(90)} + 10$  Minuten bei 170°C (für DIN-Abriebtests) oder  $t_{c(90)} + 5$  Minuten bei 170°C gehärtet und getestet. Die Tabelle 1 gibt die Produktzusammensetzungen und die Daten der physikalischen Eigenschaften für die  $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -haltigen Verbindungen und für eine kein Füllstoff-Bindemittel enthaltende Verbindung an.

TABELLE 1 Masterbatch-Mischung

| Beispiel                                | 1a                        | 1b                        | 1c                        | 1d                      | 1e             |
|-----------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------|
| Haftvermittler                          | 9,7 phr FeCl <sub>3</sub> | 4,8 phr FeCl <sub>3</sub> | 2,4 phr FeCl <sub>3</sub> | 0 phr FeCl <sub>3</sub> | Kontrolle      |
| SPANNUNG-DEHNUNG (DUMBBELLS)            |                           |                           |                           |                         |                |
| Härtungszeit (min)                      | 25                        | 23                        | 25                        | 19                      | 34             |
| Härtungstemperatur (°C)                 | 170                       | 170                       | 170                       | 170                     | 170            |
| Dumbbell                                | Form C                    | Form C                    | Form C                    | Form C                  | Form C         |
| Testtemperatur (°C)                     | 23                        | 23                        | 23                        | 23                      | 23             |
| Shore-Härte A2 Inst. (Punkte)           | 74                        | 76                        | 75                        | 72                      | 76             |
| Zugfestigkeit (MPa)                     | 15,04                     | 14,45                     | 14,1                      | 17,53                   | 4,9            |
| Bruchdehnung (%)                        | 646                       | 671                       | 515                       | 343                     | 746            |
| Verformung (% Dehnung)                  | 9,7 phr FeCl <sub>3</sub> | 4,8 phr FeCl <sub>3</sub> | 2,4 phr FeCl <sub>3</sub> | 0 phr FeCl <sub>3</sub> | Kontrolle      |
| 25                                      | 1,62                      | 1,72                      | 1,78                      | 1,83                    | 1,74           |
| 50                                      | 1,62                      | 1,65                      | 1,88                      | 2,31                    | 1,57           |
| 100                                     | 1,9                       | 1,8                       | 2,64                      | 3,67                    | 1,62           |
| 200                                     | 3,26                      | 2,74                      | 5,48                      | 8,24                    | 1,6            |
| 300                                     | 4,97                      | 4,15                      | 8,34                      | 14,5                    | 1,81           |
|                                         | Spannung (MPa)            | Spannung (MPa)            | Spannung (MPa)            | Spannung (MPa)          | Spannung (MPa) |
| 300/100                                 | 2,62                      | 2,31                      | 3,16                      | 3,95                    | 1,02           |
| DIN-ABRIEB                              |                           |                           |                           |                         |                |
| Abriebvolumenverlust (mm <sup>3</sup> ) | 347                       | 336                       | 320                       | 255                     | TSTM           |
| VERBINDUNG MOONEY-SCORCHEN              |                           |                           |                           |                         |                |
| t-Wert t03 (min)                        | 5,32                      | 2,55                      | 7,47                      | 1,36                    | > 30           |
| MDR-HÄRTUNGSSCHARAKTERISTIKA            |                           |                           |                           |                         |                |
| MH (dN·m)                               | 32,52                     | 36,43                     | 38,32                     | 41,58                   | 27,05          |
| ML (dN·m)                               | 16,84                     | 18,04                     | 16,72                     | 14,05                   | 19,62          |
| Delta-MH – ML (dN·m)                    | 15,68                     | 18,39                     | 21,6                      | 27,53                   | 7,43           |
| ts 1 (min)                              | 1,02                      | 0,96                      | 0,36                      | 0,3                     | 1,5            |
| ts 2 (min)                              | 1,56                      | 1,32                      | 0,54                      | 0,42                    | 3              |
| t' 10 (min)                             | 1,29                      | 1,24                      | 0,54                      | 0,44                    | 1,13           |
| t' 25 (min)                             | 2,66                      | 2,26                      | 1,2                       | 0,92                    | 2,73           |
| t' 50 (min)                             | 6,14                      | 5,29                      | 3,22                      | 2,82                    | 7,23           |
| t' 90 (min)                             | 20,83                     | 18,34                     | 20,94                     | 13,55                   | 28             |
| t' 95 (min)                             | 25,73                     | 22,23                     | 27,42                     | 18,08                   | 33,4           |

| Beispiel                | 1a                        | 1b                        | 1c                        | 1d                      | 1e        |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------|
| Delta t'50 – t'10 (min) | 4,85                      | 4,05                      | 2,68                      | 2,38                    | 6,1       |
| RPA Payne-Effekt        |                           |                           |                           |                         |           |
| Verformung              | 9,7 phr FeCl <sub>3</sub> | 4,8 phr FeCl <sub>3</sub> | 2,4 phr FeCl <sub>3</sub> | 0 phr FeCl <sub>3</sub> | Kontrolle |
| 0,28                    | 2030,6                    | 2837,8                    | 1807,4                    |                         | 2442,8    |
| 0,98                    | 2212,9                    | 3319,8                    | 2024,6                    | 849,29                  | 2518,6    |
| 1,95                    | 2137,9                    | 3158,1                    | 2016,1                    | 937,58                  | 2459,2    |
| 4,05                    | 1816,3                    | 2465,5                    | 1736,6                    | 950,73                  | 2110,8    |
| 7,95                    | 1360,9                    | 1643,4                    | 1302                      | 881,04                  | 1574,8    |
| 16,04                   | 877,94                    | 990,26                    | 859,99                    | 718,01                  | 1029,5    |
| 31,95                   | 538,56                    | 581,1                     | 534,26                    | 526,43                  | 642,99    |
| 64,03                   | 320,77                    | 336,77                    | 317,42                    | 346,68                  | 387,5     |
| 124,99                  | 196,69                    | 204,87                    | 192,01                    | 220,23                  | 235,31    |
| 249,98                  | 117,02                    | 124,12                    | 116,12                    | 137,73                  | 135,79    |
| 450,03                  | 75,745                    | 79,012                    | 78,495                    | 99,171                  | 81,191    |

**[0046]** Die Daten in Tabelle 1 zeigen ganz klar die Wirkung der Zugabe von FeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O und Monoethanolamin zur Unterstützung der Dispergierung und des Bindens des Füllstoffs in dem bromierten Butylelastomer, insbesondere im Vergleich mit der Kontrollverbindung. Das Verhältnis M300/M100 wird gebräuchlicherweise als relatives Maß des Grades der Füllstoffverstärkung in einer Elastomerverbindung verwendet (je höher das Verhältnis, desto höher ist die Verstärkung). M300/M100 für die Kontrolle (kein Silan oder FeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O) ist 1,02 und liegt für FeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O und Ethanolamin enthaltende Verbindungen im Bereich von 2,31 bis 3,95. Das in [Fig. 1](#) gezeigte Spannung-Dehnung-Profil unterstreicht diesen Punkt noch weiter.

**[0047]** Der Wert des Komplexmoduls (G\*) bei niedrigen Verformungsgraden wird üblicherweise als ein Maß für die Silica-Dispergierung angenommen (je niedriger der G\*-Wert bei geringen Verformungen ist, umso besser ist die Silica-Dispersion). Die [Fig. 2](#) zeigt die Abhängigkeit dieses Wertes von der Beladung mit FeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Von Bedeutung ist, dass eine deutlich verbesserte Silica-Dispergierung für Verbindungen zu erkennen ist, welche Monoethanolamin und FeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O im Vergleich mit der Kontrollverbindung enthalten.

**[0048]** Eine Untersuchung der DIN-Abriebtestdaten zeigt, dass die Einbringung von Monoethanolamin und FeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O in diese Verbindungen den Verschleiß in signifikanter Weise verbessert. Die Kontrollverbindung war bei weitem zu weich, um gemessen zu werden (TSTM).

**[0049]** Die t03-Zeit, die aus der Mooney-Scorch-Messung erhalten wurde, gilt als stellvertretend für die Scorch-Sicherheit eines Kautschukvorkulkanisats. In dem Maße, wie t03 zunimmt, nimmt auch die Verarbeitbarkeit zu. Anhand der Daten in Tabelle 1 wird deutlich, dass die Einbringung von Mischungen von Monoethanolamin und FeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O in diese Verbindungen die Scorch-Sicherheit verbessert (die t03-Zeiten verringert) im Vergleich mit der Kontrollverbindung oder der Verbindung, welche nur Monoethanolamin enthält. Diese besondere Beobachtung veranschaulicht die Rolle von FeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O für die Scorch-Sicherheit und damit die Verarbeitbarkeit dieser Verbindungen.

#### Beispiel 2

**[0050]** Die Wirkung von NiCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O und CoCl<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O auf den Grad der Verstärkung (wie durch die M300/M100-Werte bezeichnet), den Grad der Silica-Dispergierung, die DIN-Abriebfestigkeit und die Scorch-Sicherheit (wie durch die t03-Zeiten in Minuten bezeichnet) in Verbindungen, die bromierten Butylkautschuk, HiSil® 233, Maglite® D und Ethanolamin enthielten, wurde untersucht. Eine Verbindung, die lediglich bromierten Butylkautschuk, HiSil® 233, Monoethanolamin und Maglite® enthielt, wurde als eine Kontrolle verwendet. Alle untersuchten Verbindungen verwendeten eine Mischung von 0,5 phr Schwefel, 1,5 phr Zinkoxid und 1,0 phr Stearinsäure als Härtingssystem.

**[0051]** Die folgenden Anteile von hydratisierten Metallhalogeniden wurden untersucht:  
(i) 0 phr (Kontrolle)

- (ii) 8,5 phr  $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (iii) 9,6 phr  $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (iv) 8,6 phr  $\text{CoCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

**[0052]** Alle Verbindungen verwendeten 2,2 phr Ethanolamin als organisches Additiv, das mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe enthielt.

**[0053]** Bromierter Isoprenisobutylenkautschuk (BIIR) wurde mit dem Additiv, 60 Teilen pro Hundert (phr) Silica-Füllstoff (HiSil® 233) in einem Banbury-Innenmischer unter den oben beschriebenen Mischbedingungen gemischt. Identische Härtingsbestandteile (1 phr Stearinsäure, 0,5 phr Schwefel und 1,5 phr ZnO) wurden danach auf einer kalten Mühle jeder der Verbindungen zugegeben. Die Verbindungen wurden dann entweder für  $t_{c(90)} + 10$  Minuten bei 170°C (für DIN-Abriebtests) oder  $t_{c(90)} + 5$  Minuten bei 170°C gehärtet und getestet. Die Tabelle 2 gibt die Produktzusammensetzungen und die Daten der physikalischen Eigenschaften für die hydratisiertes Metallhalogenid enthaltenden Verbindungen und für die Kontrollverbindung, die lediglich Monoethanolamin enthält, an.

**[0054]** Die Daten in Tabelle 2 zeigen ganz klar die Wirkung der Zugabe eines hydratisierten Metallhalogenids zu BIIR/HiSil/Monoethanolamin-Verbindungen. Von Bedeutung ist, dass signifikante Unterschiede bei einer Variierung des Metallzentrums zu erkennen sind. Dies würde, wie erwartet, auf eine Abhängigkeit des Grades der Wechselwirkung zwischen dem Monoethanolamin und dem Metallzentrum gegenüber der Nukleophilie dieses Metallzentrums hinweisen.

**[0055]** Wie die Daten in Tabelle 2 veranschaulichen, unterdrückt die Wechselwirkung der hydratisierten Metallhalogenide mit dem Monoethanolamin die Funktion des Monoethanolamins als ein Dispergier- und Verknüpfungsmittel für Silica innerhalb von BIIR. Allerdings ist es wichtig, auf die Verbesserungen bei den  $t_{03}$ -Zeiten hinzuweisen, die beobachtet werden, wenn die hydratisierten Metallhalogenide in die Kautschukverbindung eingebracht werden ([Fig. 3](#)).

vTABELLE 2

| Beispiel                                | 2a             | 2b                                       | 2c                                       | 2d                                       |
|-----------------------------------------|----------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| Haftvermittler                          | Keiner         | 8,5NiCl <sub>2</sub> (xH <sub>2</sub> O) | 9,6CrCl <sub>3</sub> (xH <sub>2</sub> O) | 8,6CoCl <sub>2</sub> (xH <sub>2</sub> O) |
| SPANNUNG-DEHNUNG (DUMBBELLS)            |                |                                          |                                          |                                          |
| Härtungszeit (min)                      | 19             | 21                                       | 28                                       | 21                                       |
| Härtungstemperatur °C)                  | 170            | 170                                      | 170                                      | 170                                      |
| Dumbbell                                | Form C         | Form C                                   | Form C                                   | Form C                                   |
| Testtemperatur (°C)                     | 23             | 23                                       | 23                                       | 23                                       |
| Shore-Härte A2 Inst. (Punkte)           | 72             | 71                                       | 62                                       | 72                                       |
| Zugfestigkeit (MPa)                     | 17,53          | 13,92                                    | 12,15                                    | 13,48                                    |
| Bruchdehnung (%)                        | 343            | 863                                      | 1012                                     | 897                                      |
| Verformung (% Dehnung)                  | Keine          | 8,5NiCl <sub>2</sub> (xH <sub>2</sub> O) | 9,6CrCl <sub>3</sub> (xH <sub>2</sub> O) | 8,6CoCl <sub>2</sub> (xH <sub>2</sub> O) |
| 25                                      | 1,83           | 1,51                                     | 1,21                                     | 1,59                                     |
| 50                                      | 2,31           | 1,45                                     | 1,14                                     | 1,54                                     |
| 100                                     | 3,67           | 1,53                                     | 1,15                                     | 1,52                                     |
| 200                                     | 8,24           | 2,2                                      | 1,51                                     | 1,9                                      |
| 300                                     | 14,5           | 3,39                                     | 2,26                                     | 2,74                                     |
|                                         | Spannung (MPa) | Spannung (MPa)                           | Spannung (MPa)                           | Spannung (MPa)                           |
| 300/100                                 | 3,95           | 2,22                                     | 1,97                                     | 1,80                                     |
| DIN-ABRIEB                              |                |                                          |                                          |                                          |
| Abriebvolumenverlust (mm <sup>3</sup> ) | 255            | 345                                      | 399                                      | 374                                      |
| VERBINDUNG MOONEY-SCORCHEN              |                |                                          |                                          |                                          |
| t-Wert t03 (min)                        | 1,36           | 2,91                                     | 26,03                                    | 3,15                                     |
| MDR-HAR-TUNGSSCHARAK-TERISTIKA          |                |                                          |                                          |                                          |
| MH (dN·m)                               | 41,58          | 29,27                                    | 22,58                                    | 30,65                                    |
| ML (dN·m)                               | 14,05          | 13,67                                    | 13,19                                    | 14,34                                    |
| Delta-MH – ML (dN·m)                    | 27,53          | 15,6                                     | 9,39                                     | 16,31                                    |
| ts 1 (min)                              | 0,3            | 1,62                                     | 2,58                                     | 1,2                                      |
| ts 2 (min)                              | 0,42           | 2,4                                      | 4,14                                     | 1,74                                     |
| t' 10 (min)                             | 0,44           | 2,03                                     | 2,5                                      | 1,51                                     |
| t' 25 (min)                             | 0,92           | 3,78                                     | 4,82                                     | 2,92                                     |
| t' 50 (min)                             | 2,82           | 7,13                                     | 11,25                                    | 6,14                                     |
| t' 90 (min)                             | 13,55          | 16,24                                    | 32,9                                     | 16,2                                     |
| t' 95 (min)                             | 18,08          | 18,68                                    | 39,24                                    | 18,99                                    |
| Delta t'50 – t'10 (min)                 | 2,38           | 5,1                                      | 8,75                                     | 4,63                                     |

| Beispiel         | 2a     | 2b                                       | 2c                                       | 2d                                       |
|------------------|--------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| RPA-Payne-Effekt |        |                                          |                                          |                                          |
| Verformung       | Keine  | 8,5NiCl <sub>2</sub> (xH <sub>2</sub> O) | 9,6CrCl <sub>3</sub> (xH <sub>2</sub> O) | 8,6CoCl <sub>2</sub> (xH <sub>2</sub> O) |
| 0,98             | 849,29 |                                          |                                          |                                          |
| 1,95             | 937,58 | 1721,4                                   | 1518,8                                   | 1967,4                                   |
| 4,05             | 950,73 | 1840,3                                   | 1770,9                                   | 2080,3                                   |
| 7,95             | 881,04 | 1554,1                                   | 1561,1                                   | 1692                                     |
| 16,04            | 718,01 | 1132,8                                   | 1148,8                                   | 1189                                     |
| 31,95            | 526,43 | 734,77                                   | 726,52                                   | 752,33                                   |
| 64,03            | 346,68 | 457,16                                   | 431,18                                   | 461,02                                   |
| 124,99           | 220,23 | 279,81                                   | 243,56                                   | 279,01                                   |
| 249,98           | 137,73 | 180,07                                   | 139,64                                   | 178,54                                   |
| 450,03           | 99,171 | 116,09                                   | 78,85                                    | 115,1                                    |
|                  |        | 77,572                                   | 49,298                                   | 76,902                                   |

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines füllstoffhaltigen Halogenbutylelastomers, welches das Vermischen von einem Halogenbutylelastomer, Füllstoffteilchen, einer organischen Verbindung, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, und von einem oder mehreren hydrierten Metallhalogeniden und das Härten des resultierenden füllstoffhaltigen Halogenbutylelastomers umfasst.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die basische Stickstoff enthaltende Gruppe eine Aminogruppe ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei die Aminogruppe eine primäre Aminogruppe ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die organische Verbindung, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, eine Aminogruppe und eine Carbonsäuregruppe besitzt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei die organische Verbindung, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, eine Aminosäure ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die organische Verbindung, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, ein Aminoalkohol ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Metallhalogenid ein Metallbromid oder -chlorid ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Menge an verwendeter organischer Verbindung, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, zu einem Stickstoffanteil in dem Elastomer von 0,1 bis 5 Teilen pro Hundert Teilen Elastomer führt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Metallhalogenid in einer Menge von 0,1 bis 10 phr verwendet wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Füllstoff Silica oder Ruß ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das füllstoffhaltige Halogenbutylelastomer mit einem anderen Elastomer oder einer anderen elastomeren Verbindung vermischt wird, bevor es einer Härtung unterzogen wird.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das füllstoffhaltige Halogenbutylelastomer mit 0,3 bis 2,0 Gew.-Teilen Schwefel gehärtet wird.

13. Füllstoffhaltige Halogenbutylelastomerzusammensetzung, umfassend mindestens ein Halogenbutylelastomer, Füllstoffteilchen, mindestens einer organischen Verbindung, welche mindestens eine Hydroxylgruppe und eine basische Stickstoff enthaltende Gruppe aufweist, und ein oder mehrere hydratisierte Metallhalogenide.

14. Füllstoffhaltige gehärtete Elastomerzusammensetzungen, die durch eine Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältlich ist.

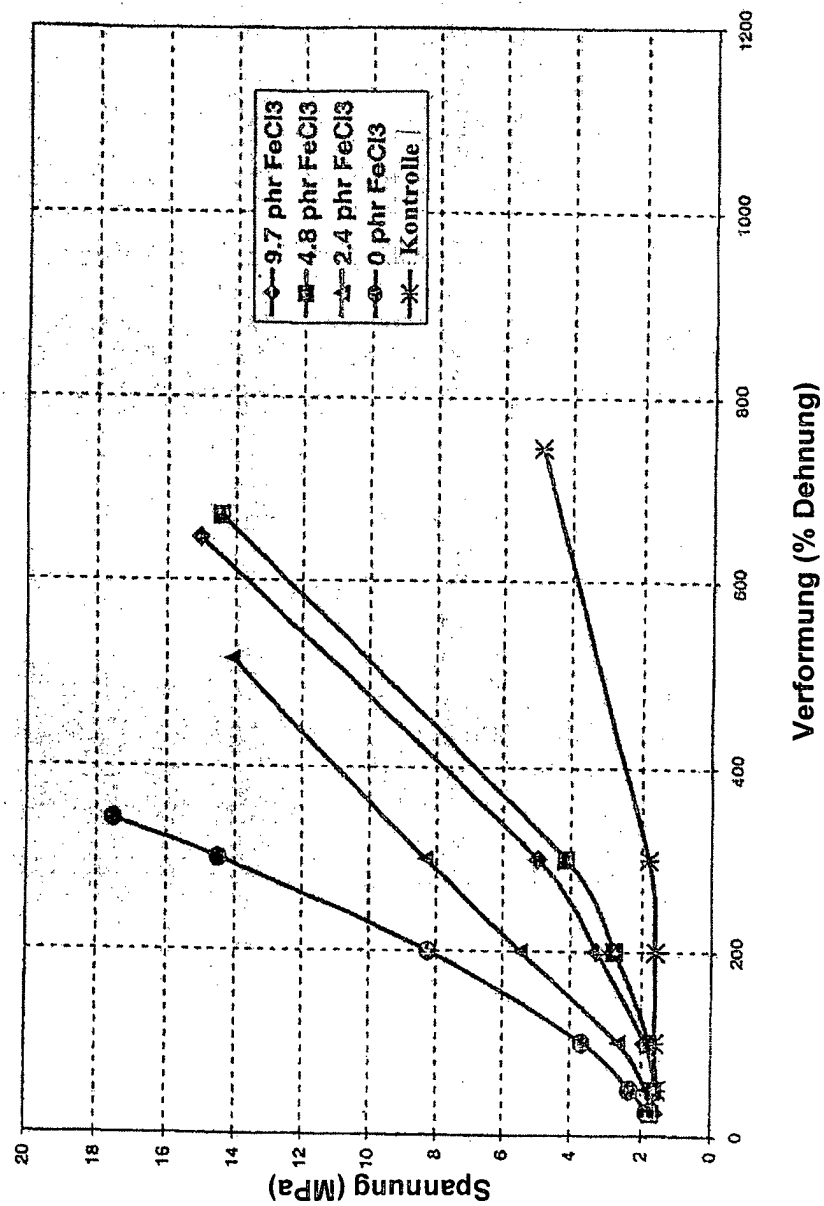
15. Lauffläche für einen Fahrzeugreifen, umfassend eine füllstoffhaltige gehärtete Elastomerzusammensetzung gemäß Anspruch 14.

16. Innenauskleidung für einen Fahrzeugreifen, umfassend eine füllstoffhaltige gehärtete Elastomerzusammensetzung gemäß Anspruch 15.

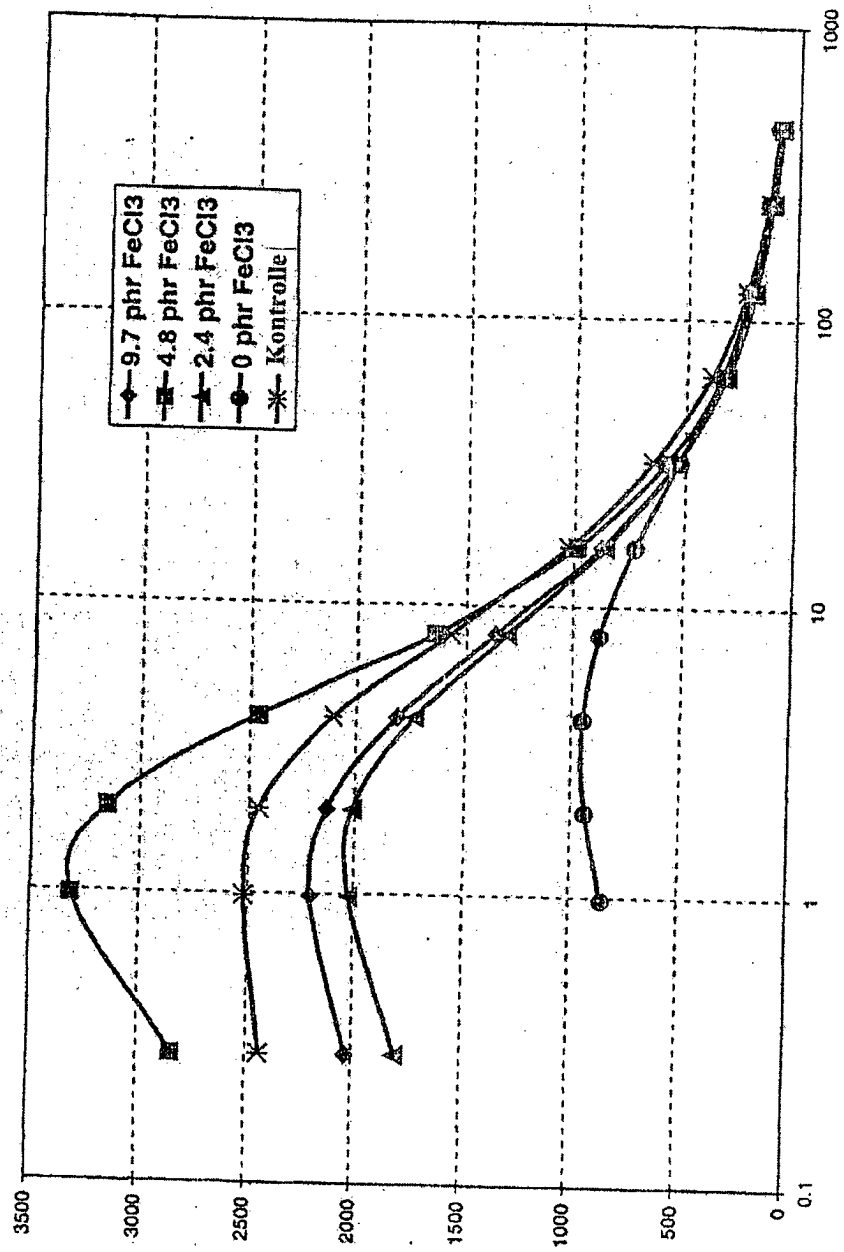
Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

FIGUR 1/3



FIGUR 2/3



FIGUR 3/3

