



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 19 271 T2** 2006.02.09

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 161 494 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 21/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 19 271.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/03487**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 907 255.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/49085**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **24.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.12.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.04.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.02.2006**

(30) Unionspriorität:

252566	18.02.1999	US
252146	18.02.1999	US
252585	18.02.1999	US
252516	18.02.1999	US

(73) Patentinhaber:

Bridgestone Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**HAMADA, Tatsuro, Kodaira-shi, Tokyo 187-8531,
JP; HAYES, W., Michael, Canton, US; WANG,
Xiaorong, Akron, US; FOLTZ, J., Victor, Akron, US;
KELLEY, D., Edward, Tallmadge, US; PAKDEL,
Peyman, Akron, US**

(54) Bezeichnung: **ELASTOMERE ZUSAMMENSETZUNGEN FÜR DÄMPFUNG**

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

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die Erfindung betrifft allgemein Zusammensetzungen, die für die Dämpfung geeignet sind. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind insbesondere elastomer und sie zeigen verbesserte Dämpfungsfähigkeiten über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich, was auf den Zusatz eines neuen Dämpfungsadditivs zurückzuführen ist.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Dämpfung ist die Absorption von Energie, wie von Vibrations- oder Schallenergie, durch ein Material, das sich in Kontakt mit der Quelle dieser Energie befindet. Es ist anzustreben, die Übertragung von Vibrationsenergie von einer Anzahl von Quellen, wie Motoren, Maschinen und anderen Kraftquellen, zu dämpfen oder zu mindern.

[0003] Es ist bereits bekannt, viskoelastische Materialien für Dämpfungszwecke einzusetzen. Im Allgemeinen wird die Energie, wie Vibrationsenergie, durch das viskoelastische Material absorbiert und die Energie wird dann in Hitze umgewandelt, anstatt dass sie an die Umgebung als Vibrationsenergie weitergegeben wird. Im Idealfall sind die für das Dämpfen verwendeten viskoelastischen Materialien über einen weiten Bereich von Temperaturen und Frequenzen einsetzbar und wirksam.

[0004] Die viskoelastische Natur von Materialien kann mathematisch durch die Gleichung $G^* = G' + iG''$ angegeben werden, worin G^* der Komplex-Schermodul ist, G' der elastische oder Lagerungsmodul ist, G'' der viskose oder Verlustmodul ist und $i = \sqrt{-1}$. Die Wirksamkeit eines viskoelastischen Materials für Dämpfungszwecke kann dadurch quantitativ angegeben werden, dass die viskoelastische Antwort auf eine periodische Anspannung oder einen periodischen Zug gemessen wird. Ergebnisse von dynamischen mechanischen Tests werden im Allgemeinen als der elastische oder Lagerungsmodul, G' , oder viskose oder Verlustmodul, G'' , ausgedrückt. Der Verlustmodul G'' steht in direkter Beziehung zu der Menge der mechanischen Energie, die in Hitze umgewandelt worden ist oder mit anderen Worten ausgedrückt, zu der Dämpfung.

[0005] Das Verhältnis des Verlustmoduls G'' zu dem elastischen Modul, G' , wird durch den Wert

$$\tan(\delta) = G''/G'$$

angegeben. Dieser ist ein Parameter, der die Fähigkeit eines Materials, mechanische Energie in Hitze zu zerstreuen, gegenüber der rein elastischen Lagerung der mechanischen Bewegung während eines Cyclus einer Oszillationsbewegung quantitativ angibt. Die Messung des $\tan(\delta)$ -Werts kann durch eine dynamische Analysenvorrichtung erfolgen und sie kann durch einen Schwung von Frequenzen bei einer fixierten Temperatur und anschließender Wiederholung dieses Schwungs der Frequenzen bei mehreren anderen Temperaturen, gefolgt von der Entwicklung einer Eichkurve des $\tan(\delta)$ -Werts, gegen die Frequenz durch Kurvenausrichtung durchgeführt werden.

[0006] Bei den üblichen Praktiken wird der $\tan(\delta)$ -Wert eines Materials gewöhnlich angepasst oder verbreitert, indem der Vorteil der Glasübergangstemperatur von mehreren Materialien innerhalb eines Temperaturbereichs in Anspruch genommen wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Obgleich bereits zahlreiche Zusammensetzungen für die Dämpfung bekannt sind, besteht eine Notwendigkeit für verbesserte Dämpfungszusammensetzungen, die einen hohen Dämpfungsgrad über einen weiten Bereich von Temperaturen und Frequenzen zeigen, ohne dass Glasübergangspeaks beteiligt sind. Eine Erhöhung der Hysterese ($\tan(\delta)$) durch Verwendung von Superpositionen von Glasübergangspeaks ist nicht wünschenswert, weil der Modul des Materials bei oder etwa bei der Glasübergangstemperatur dramatisch abfällt.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die als Dämpfungsmaterial geeignet ist, ohne dass Glasübergangspeaks eingeschlossen sind.

[0009] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die als

Dämpfungsmaterial über einen weiten Bereich von Temperaturen und Frequenzen ohne Einschluss von Glasübergangspeaks geeignet ist.

[0010] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, eine vulkanisierbare Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die als Dämpfungsmaterial geeignet ist und die eine Dämpfung über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich ohne Einschluss von Glasübergangspeaks ergibt.

[0011] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Reifenkautschuke zur Verfügung zu stellen, die eine erhöhte Dämpfung über einen breiten Temperatur- und Frequenzbereich zeigen.

[0012] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Reifen mit einem hohen Dämpfungsgrad zur Verfügung zu stellen.

[0013] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Reifen mit verbesserter Traktion und Rutschfestigkeit zur Verfügung zu stellen.

[0014] Allgemein stellt daher die vorliegende Erfindung ein Vulkanisat zur Verfügung, das verbesserte Dämpfungseigenschaften hat, wobei das Vulkanisat durch die Stufen Vermischen eines ungesättigten Dämpfungsadditivs mit einer vulkanisierbaren Zusammensetzung, wobei die vulkanisierbare Zusammensetzung ein vulkanisierbares Elastomer enthält, und der Bewirkung einer Vulkanisation des Elastomers hergestellt wird.

[0015] Die vorliegende Erfindung stellt auch eine elastomere Zusammensetzung zur Verfügung, die verbesserte Dämpfungseigenschaften hat und die eine vulkanisierte elastomere Matrix, und von 10 bis etwa 1000 Gew.-Teile pro einhundert Gew.-Teile Kautschuk eines ungesättigten Dämpfungsadditivs, das in der elastomeren Matrix dispergiert ist, umfasst.

[0016] Insbesondere stellt die Erfindung eine elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 1, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Vulkanisats nach Anspruch 14 zur Verfügung.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0017] Die Figur ist ein theoretisches Diagramm einer Vernetzungsreaktion und sie zeigt die in Prozent ausgedrückte Gelierung als Funktion des Verhältnisses von Vernetzungsmittel zu Präpolymerem, das vernetzt wird.

AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0018] Die Zugabe von bestimmten Polymermaterialien zu einer elastomeren Zusammensetzung liefert Kautschukmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, mit Einschluss einer verbesserten Dämpfung. Diese polymeren Materialien, die auch als Dämpfungsadditive bezeichnet werden können, sind dadurch charakterisiert, dass sie einen $\tan(\delta)$ -Wert haben, der größer als oder gleich etwa 0,35, in einem Temperaturbereich von etwa -40°C bis etwa 120°C , ist. Vorzugsweise ist der $\tan(\delta)$ -Wert innerhalb dieses Temperaturbereiches im Wesentlichen konstant. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Dämpfungsadditive viskoelastisch und sie haben daher eine Glasübergangstemperatur, die gleich oder kleiner als etwa -20°C ist.

[0019] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird mindestens ein Dämpfungsadditiv zu einem elastomeren Bindemittel oder zu einer elastomeren Matrix hinzugegeben. Vorzugsweise ist das Dämpfungsadditiv mit der elastomeren Matrix mischbar. Die Menge des Dämpfungsadditivs schließt etwa 10 bis etwa 1000 Gew.-Teile Dämpfungsadditiv pro einhundert Gew.-Teile elastomeres Bindemittel (phr) ein. Vorzugsweise wird das Dämpfungsadditiv in einer Menge von etwa 30 bis etwa 500 Gew.-Teilen phr, und noch mehr bevorzugt in einer Menge von etwa 50 bis etwa 300 Gew.-Teile phr eingesetzt.

[0020] Viele elastomere Materialien können als Bindemittel oder Matrix verwendet werden. Geeignete elastomere Materialien schließen, jedoch ohne Einschränkung darauf, natürliche und synthetische Elastomere ein. So schließen diese Elastomere, jedoch ohne Beschränkung darauf, Naturkautschuk, synthetischen Polyisopren-Kautschuk, Styrolbutadien-Kautschuk (SBR), Polybutadien, Butylkautschuk, Neopren, Ethylen-/Propylen-Kautschuk, Ethylen-/Propylen-/Dien-Kautschuk (EPDM), Acrylnitril-/Butadien-Kautschuk (NBR), Silikon-Kautschuk, Fluorelastomere, Ethylenacryl-Kautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Epichlorhydrinkautschuke, chlorierten Polyethylenkautschuk, chlorsulfonierte Polyethylenkautschuke, hydrierten Nitril-Kautschuk, Tetrafluorethylen-/Propylen-Kautschuk, Polyurethan und Gemische davon ein. Die hierin ver-

wendete Bezeichnung "Elastomer" bedeutet ein Gemisch von synthetischem und natürlichem Kautschuk, ein Gemisch von verschiedenen synthetischen Elastomeren oder einfach einen Typ des Elastomeren. Die Elastomeren, die für die Ausübung dieser Erfindung geeignet sind, schließen beliebige der verschiedenen funktionalisierten Elastomeren ein, die in herkömmlicher Weise auf dem Gebiet der Herstellung von Kautschukmaterialien und Reifenkautschuken eingesetzt werden.

[0021] Das Dämpfungsadditiv wird in typischer Weise mit dem elastomeren Bindemittel durch Trockenmischverfahren vermischt. So kann beispielsweise das Dämpfungsadditiv mit dem Bindemittel vorgemischt werden und dann kann das Vor-Gemisch oder der Grundansatz mit fakultativen Füllstoffen, Vulkanisationsmitteln und anderen Kautschukadditiven compoundingiert werden. Alternativ kann das Dämpfungsadditiv direkt zu einer vulkanisierbaren Zusammensetzung oder zu einem Bindemittel hinzugefügt werden, das mindestens ein Elastomeres sowie andere fakultative Kautschukadditive mit Einschluss von Füllstoffen und Vulkanisationsmitteln enthält. Das Mischen oder Vermengen erfolgt vorzugsweise in einer Mischvorrichtung, die in herkömmlicher Weise auf diesem Gebiet eingesetzt wird. So kann beispielsweise ein Walzenstuhl oder ein inneres Mischgerät eingesetzt werden. Alternativ kann das Dämpfungsadditiv in das elastomere Bindemittel, während dieses sich in Lösung befindet, eingemischt werden. So können z.B. das Dämpfungsadditiv und die polymere Matrix in einem Lösungsmittel aufgelöst werden und die Lösung kann, anschließend vermengt bzw. vermischt werden. Das Lösungsmittel wird dann abgedampft, wobei das Elastomer-Dämpfungsadditiv-Gemisch zurückbleibt. Ohne dass heterogene Gemische ausgeschlossen werden, wird es bevorzugt, dass die elastomere Matrix und das Dämpfungsadditiv ein homogenes Gemisch bilden, d.h., dass keine diskreten Teilchen oder Domänen der elastomeren Matrix oder des Dämpfungsadditivs sichtbar sind, wenn Lichtstreutechniken angewendet werden.

[0022] Wenn einmal das Dämpfungsadditiv hinzugesetzt worden ist, dann wird die elastomere Matrix unter Anwendung von herkömmlichen Techniken auf diesem Gebiet gehärtet oder vulkanisiert. Die herkömmliche Vulkanisation schließt typischerweise Vulkanisationsmittel in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 4 Gew.-Teilen pro hundert Teile elastomeres Bindemittel (phr) ein. So können z.B. Härtungssysteme auf Schwefel- oder Peroxid-Basis eingesetzt werden. Eine allgemeine Beschreibung von geeigneten Vulkanisationsmitteln findet sich in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Aufl., Wiley Interscience, N. Y. 1982, Bd. 20, S. 365–468, insbesondere "Vulcanization Agents and Auxiliary Materials", S. 390–402 oder "Vulcanization" von A. Y. Coran, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., 1989; auf beide Druckschriften wird hierin Bezug genommen. Die Vulkanisationsmittel können entweder allein oder in Kombination zum Einsatz kommen. Die Erfindung beeinträchtigt bzw. beeinflusst Härtungsprozesse nicht, und daher können die Matrix-Polymeren unter Verwendung von herkömmlichen Prozessen gehärtet bzw. vulkanisiert werden. Das gehärtete bzw. vulkanisierte elastomere Bindemittel, das erfindungsgemäß ein Dämpfungsadditiv und fakultativ andere Additive einschließt, wird hierin als Kautschukprodukt, als Vulkanisat oder einfach als Kautschuk bezeichnet.

[0023] Wenn es einmal gehärtet bzw. vulkanisiert ist, dann ist die elastomere Matrix oder das Kautschukprodukt, die bzw. das das Dämpfungsadditiv gemäß der Erfindung enthält, vorzugsweise weich und sie hat eine Shore A-Härte von gleich oder weniger als etwa 80; es wird mehr bevorzugt, dass die Shore A-Härte weniger als oder gleich etwa 50 beträgt und es wird noch mehr bevorzugt, dass sie weniger als oder gleich etwa 40 ist.

[0024] Wenn das Dämpfungsadditiv keine Funktionalität enthält, die sich mit einem Vulkanisationsmittel umsetzt, dann fängt die Vulkanisation oder die Härtung der elastomeren Matrix das Dämpfungsadditiv innerhalb des Elastomer-Netzwerks ein. Wenn andererseits das Dämpfungsadditiv eine Unsättigung oder eine Funktionalität, die sich mit einem Vulkanisationsmittel umsetzt, enthält, dann bewirkt die Vulkanisation der elastomeren Matrix gleichermaßen, dass sich das Dämpfungsadditiv vernetzt und in das vernetzte Elastomer-Netzwerk eingearbeitet wird.

[0025] Andere Komponenten, die zu dem elastomeren Bindemittel oder zu der elastomeren Matrix hinzugegeben werden können, schließen Verstärkungsfüllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien, Prozesshilfsmittel und Farbstoffe ein. Im Allgemeinen können Verstärkungsfüllstoffe vorzugsweise Ruß und Siliciumdioxid umfassen. Die vorliegende Erfindung sollte nicht auf die Verwendung dieser Füllstoffe eingeschränkt werden, insofern als bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung in gleicher Weise auch mineralische Füllstoffe, wie Tone, mit Einschluss von harten Tönen, weichen Tönen und chemisch modifizierten Tönen, Glimmer, Talk (Magnesiumsilicat), Calciumcarbonat, Titandioxid, gemahlene Kohle, gemahlener und/oder wiedergewonnener Kautschuk, Magnesiumhydroxid, Aluminiumoxidtrihydrat und Gemische davon, verwendet werden können. Hinsichtlich einer weiteren Erläuterung der Kautschukcompounding und der herkömmlicherweise verwendeten Additive kann auf THE COMPOUNDING AND VULCANIZATION OF RUBBER VON STEPHENS IN RUBBER TECHNOLOGY, ZWEITE AUFLAGE, Van Nostrand Reinhold Company (1973) verwiesen werden.

[0026] Die erfindungsgemäß verwendeten Dämpfungsadditive sind polymere Materialien, die dadurch charakterisiert sind, dass sie einen $\tan(\delta)$ -Wert haben, der größer als oder gleich etwa 0,35 im Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa 120°C ist. Vorzugsweise ist der $\tan(\delta)$ -Wert in diesem Temperaturbereich größer als oder gleich etwa 0,50 und noch mehr bevorzugt ist er größer als oder gleich etwa 0,8. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Dämpfungsadditive durch einen im Wesentlichen konstanten $\tan(\delta)$ -Wert im Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa 120°C charakterisiert. Unter "im Wesentlichen konstant" soll verstanden werden, dass der $\tan(\delta)$ -Wert innerhalb dieses Bereiches nicht um mehr als 50 Prozent variieren sollte. Es wird noch mehr bevorzugt, dass der $\tan(\delta)$ -Wert nicht um mehr als 30 Prozent, ganz besonders bevorzugt um nicht mehr als 20 Prozent, und noch mehr bevorzugt um nicht mehr als 10 Prozent variieren sollte. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Dämpfungsadditiv elastomer und es hat eine Glasübergangstemperatur, die kleiner als oder gleich etwa -20°C ist. Mehr bevorzugt ist der T_g -Wert kleiner als oder gleich etwa -35°C und er ist noch mehr bevorzugt kleiner als oder gleich etwa -50°C .

[0027] Es können mehrere polymere Materialien als erfindungsgemäßes Dämpfungsmaterial eingesetzt werden. Daher sollte die Auswahl irgendeines speziellen polymeren Materials, das die gewünschten Eigenschaften zeigt, den Rahmen der Erfindung nicht einschränken. In der Tat wird der Fachmann bei Kenntnis dieser Erfindung dazu imstande sein, andere polymere Zusammensetzungen zur Verwendung als Dämpfungsadditiv auszuwählen und zu Synthetisieren.

[0028] Die als Dämpfungsadditive verwendeten verzweigten Polymermaterialien sind hyper-verzweigte Polymere, wobei die Verzweigung randomartig bzw. beliebig oder irregulär ist. Unter hyper-verzweigten Polymeren ist eine polymere Zusammensetzung zu verstehen, die ein oder mehrere diskrete Polymermoleküle einschließt und die ein bestimmtes Ausmaß einer Vernetzung erfahren hat, jedoch nicht vollständig gehärtet bzw. vulkanisiert worden ist. Eine vollständige oder komplette Härtung bzw. Vulkanisation erfolgt, wenn sich eine stöchiometrisch äquivalente Menge des Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittels mit einer stöchiometrisch äquivalenten Menge des Polymeren umsetzt.

[0029] Vorzugsweise wird ein hyper-verzweigtes Polymer gebildet, wenn das Ausmaß der Interkettenreaktion dem Gelpunkt der polymeren Zusammensetzung nahe kommt oder sich diesem annähert. Für die Zwecke dieser Erfindung können die hyper-verzweigten Polymere auch als Nahe-Gel-Polymere bezeichnet werden. Der Gelpunkt liegt dann vor, wenn zum ersten Mal die sichtbare Bildung eines Gels oder einer unlöslichen Polymerfraktion innerhalb einer polymeren Zusammensetzung beobachtet wird. Das Gel ist im Allgemeinen in allen Lösungsmitteln bei erhöhten Temperaturen unter Bedingungen, bei denen keine Zersetzung des Polymeren erfolgt, unlöslich. Theoretisch entspricht es der Bildung eines "unendlichen" Netzwerks, in dem die Polymermoleküle miteinander so vernetzt worden sind, dass sie ein makroskopisches Molekül bilden. Das Gel kann als ein Molekül angesehen werden und der Nicht-Gelteil des Polymeren bleibt in Lösungsmitteln löslich zurück und wird oftmals als Sol bezeichnet.

[0030] Es gibt mehrere Techniken, die im Stand der Technik bekannt sind, um den Gelpunkt von Polymerzusammensetzungen zu bestimmen. Experimentell kann der Gelpunkt durch Extraktion mit Lösungsmitteln bestimmt werden. Diese Verfahrensweise wird in Principles of Polymer Chemistry von Paul J. Flory angegeben. Dort werden auch weitere experimentelle Verfahrensweisen angegeben. Für den Fachmann wird ersichtlich werden, dass eine Annäherung an den Gelpunkt auch unter Anwendung von theoretischen Berechnungen durchgeführt werden kann. In dieser Hinsicht kann auf Principles of Polymerization, 3. Aufl., von George Odian, John Wiley & Sons, Inc., 1991, S. 108–123 und Principles of Polymer Chemistry von Paul J. Flory, S. 46–47, verwiesen werden.

[0031] Bei der Ausübung der vorliegenden Ausführungsform sollte der Fachmann den Gelpunkt der polymeren Zusammensetzung bestimmen, die zur Erzeugung des hyper-verzweigten Polymeren eingesetzt wird. Für die Zwecke dieser Beschreibung kann die polymere Zusammensetzung, die zur Erzeugung des hyper-verzweigten Polymeren zum Einsatz kommt, auch als Präpolymer-System bezeichnet werden.

[0032] Obgleich der Gelpunkt, auch ausgedrückt in einer Anzahl von Parametern, diskutiert werden kann, ist es doch zweckmäßig, das Gewichtsverhältnis des Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittels zum Gewicht des Präpolymeren, das zum Erreichen des Gelpunkts erforderlich ist, zu bestimmen. Daher kann der Gelpunkt durch das Gewichtsverhältnis des Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittels, das zum Erreichen der Gelierung erforderlich ist, $W_{\text{Härtungsmittel bzw. Vulkanisationsmittel-Gel}}$, zu dem Gewicht des Präpolymeren, $W_{\text{Präpolymer}}$, angegeben werden.

[0033] Gleichermaßen kann der Punkt der vollständigen Härtung bzw. Vulkanisation durch das Verhältnis des Gewichts des Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittels, das zum Erreichen einer vollständigen Härtung erforder-

lich ist, $W_{\text{Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel}}$, vollständig zu dem Gewicht des Präpolymeren, $W_{\text{Präpolymer}}$, ausgedrückt werden. Im Allgemeinen kann daher das Ausmaß jeder beliebigen Härtungs- bzw. Vulkanisationsreaktion durch das Verhältnis des Gewichts des zugegebenen Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittels, $W_{\text{Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel}}$, zu dem Gewicht des Präpolymeren, $W_{\text{Präpolymer}}$, angegeben werden. Für die Zwecke dieser Beschreibung kann das Ausmaß der Reaktion, r , durch das Verhältnis des Gewichts des Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittels, $W_{\text{Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel}}$, zu dem Gewicht des Präpolymeren, $W_{\text{Präpolymer}}$, d.h. $W_{\text{Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel}}/W_{\text{Präpolymer}}$, angegeben werden. Daher ist das Ausmaß der Gelierung $r_{\text{Gel}} = W_{\text{Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel}}/W_{\text{Präpolymer}}$ und das Ausmaß der vollständigen Härtung bzw. Vulkanisation ist $r_{\text{Komplett}} = W_{\text{Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittelkomplett}}/W_{\text{Präpolymer}}$.

[0034] Wenn daher einmal der Gelpunkt des Präpolymeren bestimmt worden ist, dann wird eine geeignete Menge des Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittels zugesetzt und mit dem Präpolymeren umgesetzt um ein hyper-verzweigtes Polymeres zu erhalten. Bei der Auswahl einer geeigneten Menge des Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittels sollte der Fachmann vorzugsweise versuchen, sich an den Gelpunkt anzunähern ohne ihn zu überschreiten, wobei jedoch beachtet werden sollte, dass die Definition des hyper-verzweigten Polymeren im breiten Sinne solche Reaktionsprodukte von Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel und Präpolymere einschließt, die den Gelpunkt überschreiten, ohne dass tatsächlich eine vollständige Härtung bzw. Vulkanisation erreicht worden ist. Daher baut sich das Verhältnis, das zur Erzeugung eines hyper-verzweigten Polymeren angewendet wird, auf der folgenden Gleichung

$$E = (|r - r_{\text{Gel}}|)/(r_{\text{Gel}})$$

auf, worin E der relative Abstand zu dem Gelpunkt ist, r das Ausmaß der Reaktion ist und r_{Gel} das Ausmaß der Reaktion beim Gelpunkt ist. Im Allgemeinen ist E kleiner als 1 und vorzugsweise kleiner als etwa 0,5, mehr bevorzugt kleiner als etwa 0,2 und noch mehr bevorzugt kleiner als etwa 0,1 und ganz besonders bevorzugt gleich oder kleiner als 0,05. Es sollte beachtet werden, dass die vorstehende Formel Betragsstriche einschließt und dass daher das Ausmaß der Reaktion, r , ein relativer Abstand E ist, jenseits des Gelpunktes sowie ein relativer Abstand E vor dem Gelpunkt. Dies wird am Besten anhand der [Fig. 1](#) verstanden. Hier wird der relative Abstand um den Gelpunkt herum, d.h. $\pm E$ gezeigt. Erfindungsgemäß wird ein hyper-verzweigtes Polymeres gebildet, wenn das Ausmaß der Reaktion, r , innerhalb dieses Bereichs liegt.

[0035] Wenn beispielsweise bestimmt worden ist, dass der Gelpunkt einer bestimmten polymeren Zusammensetzung bei etwa 0,5 Teilen Härtungsmittel bzw. Vulkanisationsmittel pro Teil Präpolymere ist, dann kann ein hyper-verzweigtes Polymeres erhalten werden, indem die polymere Zusammensetzung mit etwa 0,3 Teilen Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel pro Teil Präpolymeres umgesetzt wird. In diesem Fall ist der relative Abstand $E = (|0,3 - 0,5|)/(0,5) = 0,4$. Bei einem weiteren Beispiel ist es so, dass, wenn erneut der Gelpunkt einer bestimmten polymeren Zusammensetzung als etwa 0,5 Teile Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel pro Teil Präpolymeres bestimmt worden ist, ein hyper-verzweigtes Polymeres erhalten werden kann, indem eine polymere Zusammensetzung mit etwa 0,7 Teilen Härtungs- bzw. Vulkanisationsmittel pro Teil Präpolymeres umgesetzt wird. In diesem Fall ist der relative Abstand $E = (|0,7 - 0,5|)/(0,5) = 0,4$.

[0036] Das Präpolymere, das zur Herstellung des hyper-verzweigten Polymeren ausgewählt wird, enthält mindestens eine funktionelle Gruppe. Vorzugsweise enthält das Präpolymere mindestens zwei funktionelle Gruppen, mehr bevorzugt zwischen zwei und etwa zehn funktionellen Gruppen und noch mehr bevorzugt zwischen zwei und etwa fünf funktionellen Gruppen. Für die Zwecke dieser Beschreibung kann das Präpolymere auch als funktionalisiertes Präpolymeres bezeichnet werden. Die funktionellen Gruppen können am terminalen Ende des Präpolymeren, mit Einschluss des initiierten Endes des Polymeren, oder entlang des Gerüsts des Präpolymeren angeordnet sein. Daher kann die Vernetzung des Präpolymeren auf dem Wege über eine Endverknüpfung oder eine Randomverknüpfung bzw. willkürliche Verknüpfung erfolgen.

[0037] Die funktionalisierten Präpolymere, die erfolgreich zur Herstellung der hyper-verzweigten Polymeren eingesetzt werden, können alle beliebigen von verschiedenen funktionellen Gruppen einschließen, die üblicherweise in Polymere eingearbeitet werden oder auf diese aufgefropft werden. Demgemäß ist die vorliegende Erfindung nicht auf irgendeine besondere funktionelle Gruppe beschränkt. Beispielsweise und ohne Begrenzung hierauf, können funktionelle Gruppen primäre Aminogruppen (NH_2), sekundäre Aminogruppen (NH), Hydroxylgruppen (OH), Carboxylgruppen (COOH), Vinylgruppen (RCHCH_2), Epoxygruppen, Anhydridgruppen, Acylhalogenidgruppen (RCOCl), Carbonsäureanhydridgruppen (RCOOCOR), Carboxamidgruppen (RCONH_2) und Isocyanatgruppen (RNCO) einschließen. Wie oben bereits zum Ausdruck gebracht wurde, können diese funktionellen Gruppen überall entlang des Präpolymerengerüsts mit Einschluss der Enden des Präpolymers angeordnet sein. Weitere Beispiele und weitere Beschreibungen von funktionalisierten Präpolymeren

finden sich in Reactive Extrusion: A Survey of Chemical Reactions of Monomers and Polymers During Extrusion Processing von Brown, REACTIVE EXTRUSION PRINCIPLES AND PRACTICE, herausgegeben von Xanthos, Hanser Publishing (1992).

[0038] Es kann jedes beliebige polymere Makromolekül ausgewählt und funktionalisiert werden um die funktionalisierten Präpolymeren zu bilden. Demgemäß sollte der Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht auf die Auswahl irgendeines Polymeren beschränkt werden. Vorzugsweise sind jedoch die Präpolymeren elastomer. Wie oben bereits zum Ausdruck gebracht wurde, sind diese Elastomere ungesättigt und sie sind daher imstande, dass sie nach der Bildung der hypervverzweigten Polymeren vulkanisiert werden. Wenn das Präpolymere, das eine funktionelle Gruppe oder das funktionelle Gruppen enthält, ein Elastomeres ist, das eine geringe oder keine Unsättigung enthält, dann wird das resultierende hypervverzweigte Polymere mit der elastomeren Matrix bei oder nach der Vulkanisation der Matrix nicht vernetzt.

[0039] Stattdessen wird das hyper-verzweigte Polymere im Inneren des vernetzten Elastomer-Netzwerks eingefangen. Für die Zwecke dieser Beschreibung ist unter einem gesättigten Elastomeren ein solches Elastomeres zu verstehen, bei dem weniger als etwa fünf Gew.-% des Polymeren härtbare Doppelbindungen einschließen. Vorzugsweise sind gesättigte Elastomere solche, bei denen etwa drei Gew.-% des Polymeren härtbare Doppelbindungen einschließen, mehr bevorzugt solche, bei denen weniger als etwa ein Gew.-% des Polymeren härtbare Doppelbindungen einschließt und noch mehr bevorzugt solche, bei denen etwa 0,5 Gew.-% des Polymeren härtbare Doppelbindungen einschließen.

[0040] So kann z.B. das funktionalisierte Präpolymer ohne Einschränkung darauf, ungesättigte Elastomere, wie Polybutadiene, Polyisoprene, Styrol-Butadien-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere, Nitrilkautschuk, Fluorelastomere, Polyurethan, Naturkautschuk und Silikonkautschuk, einschließen.

[0041] Alle diese Elastomeren sind im Stand der Technik gut bekannt und sie sind von einer Anzahl von Quellen im Handel erhältlich. Da weiterhin diese Polymeren im Stand der Technik gut bekannt sind, gibt es eine Anzahl von Synthesetechniken, die bekannt und veröffentlicht sind, und die zur Herstellung dieser Polymeren zur Anwendung kommen können. Diese Techniken schließen, jedoch ohne Begrenzung hierauf, eine anionische Polymerisation, eine kationische Polymerisation, eine Ziegler-Natta-Polymerisation und eine Radikal-Ketten-Polymerisation mit Einschluss einer freien Radikal-Polymerisation ein. Bezüglich einer zusätzlichen Information, betreffend die verschiedenen Techniken, die zur Herstellung der Polymeren eingesetzt werden können, kann auf Principles of Polymerization, Dritte Aufl., von George Odian verwiesen werden.

[0042] Das Molekulargewicht des funktionalisierten Präpolymeren kann variieren. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sollte das Molekulargewicht – zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) – des polymeren Gerüsts oder des Präpolymeren zwischen etwa 1000 und etwa 100.000, mehr bevorzugt zwischen 1000 und etwa 80.000, noch mehr bevorzugt zwischen 2000 und etwa 50.000 liegen. Was den Grad der Funktionalisierung des Präpolymeren betrifft, so sollte mindestens eine funktionelle Gruppe pro hundert Repetiereinheiten innerhalb des Polymeren vorhanden sein. Mit anderen Worten ausgedrückt, es sollte mindestens eine funktionelle Gruppe pro Verhakungs-Molekulargewicht sein.

[0043] Die Vernetzungsmittel, die zur Umsetzung mit dem funktionalisierten Präpolymeren und daher zur Bildung der hypervverzweigten Polymeren verwendet werden können, schließen alle beliebigen der verschiedenen Vernetzungsmittel, die im Stand der Technik bekannt sind, ein. Die einzige Maßgabe ist, naturgemäß, dass das Vernetzungsmittel dazu imstande sein muss, sich mit der funktionellen Gruppe auf oder innerhalb des funktionalisierten Präpolymeren umzusetzen, und damit eine kovalente Bindung zu bilden. Um wirksam zu sein, sollte das Vernetzungsmittel mindestens difunktionell sein. Mit anderen Worten ausgedrückt, das Vernetzungsmittel sollte mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten, die sich mit funktionellen Gruppen auf den Präpolymerelementen umsetzen. Vorzugsweise sollte das Vernetzungsmittel zwischen 2 und etwa 10 funktionelle Gruppen und mehr bevorzugt zwischen 2 und etwa 5 funktionelle Gruppen enthalten. Für die Zwecke dieser Beschreibung können diese Mittel auch als multifunktionelle Vernetzungsmittel bezeichnet werden. Diese funktionellen Gruppen können, ohne Begrenzung hierauf, primäre Aminogruppen (NH_2), sekundäre Aminogruppen (NH), Hydroxylgruppen (OH), Carboxylgruppen ($COOH$), Vinylgruppen ($RCHCH_2$), Epoxygruppen, Anhydridgruppen, Acylhalogenidgruppen ($RCOCl$), Carbonsäureanhydridgruppen ($RCOOCOR$), Carboxamidgruppen ($RCONH_2$) und Isocyanatgruppen ($RNCO$) einschließen. Demgemäß sollte die Ausübung der vorliegenden Erfindung nicht auf die ausgewählten Vernetzungsmittel eingeschränkt werden. Einige spezielle Vernetzungsmittel, die für die Ausübung dieser Ausführungsform der Erfindung geeignet sind und die im Stand der Technik herkömmlich sind, schließen, jedoch ohne Begrenzung hierauf, Diisocyanate, Phenolharze mit Einschluss von Resolphenolharzen und Novolacphenolharzen, Diamine, Dihydroxyethan und Dicarboxyle-

than ein.

[0044] Der Fachmann wird also imstande sein, leicht ein geeignetes funktionalisiertes Präpolymere und ein komplementäres Vernetzungsmittel auszuwählen um die Hyper-Verzweigungs- oder Vernetzungsreaktion durchzuführen. Vorzugsweise ist die Vernetzungsreaktion eine einstufige Reaktion. So setzt sich zum Beispiel das 2,4-Diisocyanat mit einem Hydroxy-funktionalisierten Präpolymeren um und vernetzt es. weitere einstufige Reaktionen schließen, jedoch ohne Begrenzung darauf, Esterreaktionen, die zwischen Carboxyl- und Hydroxylgruppen erfolgen, Amidreaktionen, die zwischen Aminogruppen und Carboxylgruppen erfolgen, Urethanreaktionen, die zwischen Isocyanatgruppen und Hydroxylgruppen erfolgen, Epoxyreaktionen, die zwischen Epoxygruppen und Aminogruppen erfolgen und Imidreaktionen, die zwischen Anhydridgruppen und Aminogruppen erfolgen, ein. Bevorzugte Reaktionen schließen solche ein, die keine kleinen Moleküle erzeugen, wie Urethan- und Epoxyreaktionen. Hinsichtlich eines besseren Verständnisses dieser Reaktionen kann auf Reactive Extrusion von Brown, wie oben genannt, verwiesen werden.

[0045] Der Fachmann wird also imstande sein, ohne Weiteres die geeigneten Reaktionsbedingungen auszuwählen, die zum Erhalt von hypervernetzten Polymeren erforderlich sind. Mit anderen Worten ausgedrückt, die Reaktion zwischen einer funktionellen Gruppe und einem Vernetzungsmittel ist im Stand der Technik herkömmlich und sie kann ohne unzumutbare Berechnungen oder Versuche durchgeführt werden. Es sollte beachtet werden, dass unter bestimmten Umständen ein Katalysator erforderlich ist um die Vernetzungsreaktion zu bewirken. Bei ihrer Verwendung sollen solche Katalysatoren ausgewählt werden, die die Endzusammensetzung nicht in nachteiliger Weise beeinflussen.

[0046] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung, wird das Dämpfungsadditiv zu einer vulkanisierbaren Zusammensetzung so gegeben, dass diese für die Herstellung von Reifenkautschuk geeignet gemacht wird. In diesem Fall wird das Dämpfungsadditiv in einer Menge von etwa 10 bis etwa 1000 Gew.-Teilen pro hundert Teile Kautschuk (phr) zugesetzt. Es wird sogar mehr bevorzugt, dass das Dämpfungsadditiv in einer Menge von etwa 10 bis etwa 300 Gew.-Teilen phr zugesetzt werden sollte. Es ist gefunden worden, dass die Zugabe der Dämpfungsadditive gemäß der vorliegenden Erfindung die Gesamtraktion des Reifenkautschuks mit Einschluss der Nasstraktion, der Schneetraction und der Trockentraction verbessert. Vorteilhafterweise kann die Nasstraktion des Reifenkautschuks, wie durch den Hystereseverlust bei 5°C vorhergesagt, um mindestens 10 Prozent, besser sogar um mindestens 20 Prozent und noch besser um etwa 30 Prozent verbessert werden. Gleichermaßen kann die Schneetraction des Reifenkautschuks, wie durch den Hystereseverlust bei -5°C vorhergesagt, um mindestens 10 Prozent, besser um mindestens 20 Prozent und sogar noch besser um etwa 30 Prozent verbessert werden.

[0047] Obgleich Dämpfungsadditive zu den vulkanisierbaren Zusammensetzungen, die für die Herstellung von Reifenkautschuk verwendbar sind, hinzugegeben werden, ändert die Praxis dieser Erfindung weder den Typ noch die Menge der anderen Bestandteile, die typischerweise in diese vulkanisierbaren Zusammensetzungen eingearbeitet werden. Demgemäß ist die Ausführung dieser Erfindung nicht auf irgendeine bestimmte vulkanisierbare Zusammensetzung oder eine bestimmte Reifencompoundierungsmasse eingeschränkt.

[0048] Typischerweise enthalten diese vulkanisierbaren Zusammensetzungen eine Elastomer-Komponente, die mit Verstärkungsfüllstoffen und mindestens einem Vulkanisationsmittel vermengt werden. Diese Zusammensetzungen enthalten typischerweise auch andere Compoundierungsadditive, wie Beschleuniger, Öle, Wachse, Flammhemmmittel und Prozesshilfsmittel. wie es im Stand der Technik bekannt ist, schließen synthetische Kautschuke enthaltende vulkanisierbare Zusammensetzungen in typischer Weise Mittel gegen eine Zersetzung, Prozessöle, Zinkoxid, optionale klebrig-machende Harze, optionale Verstärkungsharze, optionale Fettsäuren, optionale Peptisatoren und optionale Flammhemmmittel.

[0049] Diese vulkanisierbaren Zusammensetzungen werden unter Verwendung von Mischeinrichtungen und -verfahrensweisen, die im Stand der Technik in herkömmlicher Weise angewendet werden, compoundiert oder gemischt. Vorzugsweise wird ein anfänglicher Grundansatz hergestellt, der die Elastomerkomponente und die Verstärkungsfüllstoffe sowie die anderen optionalen Additive, z.B. Prozessöl und Antioxidantien, enthält. Gemäß dieser Erfindung wird es bevorzugt, das Dämpfungsadditiv während der Herstellung des anfänglichen Grundansatzes zuzusetzen. Wenn einmal der anfängliche Grundansatz hergestellt worden ist, dann werden die Vulkanisationsmittel in die Zusammensetzungen eingemischt. Diese vulkanisierbare Zusammensetzung kann nach beliebigen Techniken zur Herstellung von Reifen mit Einschluss von Standardkautschuk-Vulkanisationstechniken verarbeitet werden. Bezüglich einer weiteren Erläuterung des Kautschukcompoundierens und der herkömmlicherweise verwendeten Additive, kann auf The Compounding and Vulcanization of Rubber von Stevens in RUBBER TECHNOLOGY, ZWEITE AUFL. (1973 Van Nostrand Reinhold Company) verwiesen wer-

den. Auf diese Druckschrift wird hierin Bezug genommen. Reifen können aus diesem Kautschuk unter Verwendung von Techniken, die herkömmlicherweise im Stand der Technik angewendet werden, hergestellt werden.

[0050] Die Elastomeren, die typischerweise in vulkanisierbaren Zusammensetzungen, die für die Herstellung von Reifen geeignet sind, eingesetzt werden, schließen sowohl natürliche als auch synthetische elastomere Kautschuke ein. So schließen zum Beispiel diese Elastomere, ohne Einschränkung darauf, Naturkautschuk, synthetischen Polyisopren-Kautschuk, Styrol/Butadien-Kautschuk (SBR), Polybutadien, Butylkautschuk, Neopren, Ethylen/Propylen-Kautschuk, Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuk (EPDM), Acrylonitril/Butadien-Kautschuk (NBR), Silikon-Kautschuk, Fluorelastomere, Ethylenacryl-Kautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Epichlorhydrin-Kautschuk, chlorierten Polyethylen-Kautschuk, chlorsulfonierten Polyethylen-Kautschuk, hydrierten Nitrilkautschuk, Tetrafluorethylen/Propylen-Kautschuk und dergleichen ein. Die hierin verwendete Bezeichnung Elastomeres oder Kautschuk bezieht sich auf ein Gemisch von synthetischem und natürlichen Kautschuk, ein Gemisch von verschiedenen synthetischen Kautschuken oder einfach einen Typ eines Elastomeren oder Kautschuks. Auch schließen die Elastomeren, die für die Ausübung dieser Erfindung geeignet sind, beliebige der verschiedenen funktionalisierten Elastomeren ein, die herkömmlicherweise auf dem Gebiet der Reifenherstellung eingesetzt werden.

[0051] Die Verstärkungsmittel, wie Ruß oder Siliciumdioxid, werden typischerweise in Mengen im Bereich von etwa 1 bis etwa 100 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Kautschuk (phr) eingesetzt, wobei Mengen im Bereich von etwa 20 bis etwa 80 Gew.-Teilen (phr) bevorzugt werden und wobei Mengen im Bereich von etwa 40 bis etwa 80 Gew.-Teilen (phr) am meisten bevorzugt werden. Die Ruße können alle beliebigen, im Handel erhältlichen, technisch hergestellten Ruße einschließen, doch werden solche mit einer spezifischen Oberfläche (EMSA) von mindestens 20 m²/g und mehr bevorzugt mindestens 35 m²/g bis 200 m²/g oder höher bevorzugt. Die Werte der hierin verwendeten spezifischen Oberfläche sind solche, die durch den ASTM-Test D-1765, unter Anwendung der Cetyltrimethylammoniumbromid(CTAB)-Technik bestimmt worden sind. Unter den verwendbaren Rußen finden sich Ofenruß, Kanalruß und Lampenruß. Speziellere Beispiele für die Rußarten schließen Superabrieb-Ofenruß (SAF), Hochabrieb-Ofenruß (HAF), Schnellextrudierungs-Ofenruß (FEF), Fein-Ofenruß (FF), Zwischensuperabrieb-Ofenruß (ISAF), Halbverstärkungs-Ofenruß (SRF), Mittelprozess-Kanalruß, Hartprozess-Kanalruß und Leitungs-Kanalruß ein. Andere Rußsorten, die verwendet werden können, schließen Acetylenruß ein. Gemische von zwei oder mehreren der obigen Rußsorten können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Rußprodukte eingesetzt werden. Typische Werte für die spezifische Oberfläche von geeigneten Rußsorten sind in der folgenden Tabelle zusammenfassend zusammengestellt.

Ruße

ASTM-Bezeichnung (D-1765-82a)	Spezifische Oberfläche (m ² /g) (D-3765)
N-110	126
N-220	111
N-339	95
N-330	83
N-550	42
N-660	35

[0052] Die für die Herstellung der Kautschukcompounds verwendeten Ruße können in pelletisierter Form oder als nicht-pelletisierte flockenförmige Masse vorliegen. Vorzugsweise werden für eine gleichförmigere Vermischung nicht-pelletisierte Ruße bevorzugt.

[0053] Was die Siliciumdioxidfüllstoffe betrifft, so können die erfindungsgemäßen vulkanisierbaren Zusammensetzungen vorzugsweise durch amorphes Siliciumdioxid verstärkt werden.

[0054] Siliciumdioxidmaterialien werden allgemein als hydratisierte Nassprozess-Siliciumdioxidmaterialien bezeichnet, da sie durch eine chemische Reaktion in Wasser hergestellt werden, aus dem sie in Form von ultrafeinen kugelförmigen Teilchen ausgefällt werden. Diese Teilchen assoziieren stark zu Aggregaten, die sich ihrerseits weniger stark zu Agglomeraten kombinieren. Die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche liefert das beste Maß für den Verstärkungscharakter von verschiedenen Siliciumdioxidmaterialien. Geeignete Siliciumdioxidmaterialien haben vorzugsweise eine spezifische Oberfläche von etwa 32 bis etwa 400 m²/g, wobei der Bereich von 100 bis etwa 250 m²/g bevorzugt wird und der Bereich von etwa 150 bis etwa 220 m²/g am meisten bevorzugt wird. Der pH-Wert der Siliciumdioxidfüllstoffe beträgt im Allgemeinen etwa 5,5 bis etwa 7 oder geringfügig darüber, vorzugsweise etwa 5,5 bis etwa 6,8.

[0055] Bei seiner Verwendung kann das Siliciumdioxid in einer Menge von etwa 1 bis etwa 100 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polymeres (phr), vorzugsweise in einer Menge von etwa 5 bis etwa 80 phr, eingesetzt werden. Der verwendbare obere Bereich ist durch die hohe Viskosität begrenzt, die durch Füllstoffe dieses Typs verliehen wird. Gewöhnlicherweise werden sowohl Ruß als auch Siliciumdioxid in Kombination als Verstärkungsfüllstoff eingesetzt. Wenn beide Materialien verwendet werden, dann können sie in einem Ruß:Siliciumdioxidverhältnis von etwa 10:1 bis etwa 1:2 zum Einsatz kommen. Einige der im Handel erhältlichen Siliciumdioxidmaterialien, die verwendet werden können, schließen Folgende ein: Hi-Sil 215, Hi-Sil® 233 und Hi-Sil® 190, hergestellt von der Firma PPG Industries. Auch ist eine Anzahl von geeigneten technischen Sorten von verschiedenen Siliciumdioxidmaterialien von einer Anzahl von Herstellern, mit Einschluss der Firma Rhone Poulenc, erhältlich. Typischerweise wird ein Kupplungsmittel zugesetzt, wenn Siliciumdioxid als Verstärkungsfüllstoff eingesetzt wird. Ein Kupplungsmittel, das herkömmlicherweise verwendet wird, ist das Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfid, das im Handel von der Firma Degussa, Inc. Of New York, New York, unter dem Warenzeichen SI69 erhältlich ist.

[0056] Die verstärkten Kautschukcompounds können in herkömmlicher Art und Weise mit bekannten Vulkanisationsmitteln bei etwa 0,5 bis etwa 4 phr vulkanisiert werden. So können zum Beispiel Vulkanisationssysteme auf Schwefel- oder Peroxidbasis eingesetzt werden. Hinsichtlich einer allgemeinen Beschreibung von geeigneten Vulkanisationsmitteln, kann auf Kirk-Othmer, *ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY*, 3. Aufl., Wiley Interscience, N. Y. 1982, Bd. 20, S. 365–468, insbesondere *VULCANIZATION AGENTS AND AUXILIARY MATERIALS*, S. 390–402 oder *VULCANIZATION* von A. Y. Coran, *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., 1989, verwiesen werden. Auf beide Druckschriften wird hierin Bezug genommen. Die Vulkanisationsmittel können entweder allein oder in Kombination zum Einsatz kommen. Diese Erfindung beeinflusst die Vulkanisationszeiten nicht in nennenswerter Weise, und so können die Polymere über einen herkömmlichen Zeitraum vulkanisiert werden. Typischerweise wird die Vulkanisation dadurch bewirkt, dass die vulkanisierbare Zusammensetzung z.B. auf etwa 170°C erhitzt wird. Für die Zwecke dieser Offenbarung werden vulkanisierte oder vernetzte Polymere als Vulkanisate bezeichnet.

[0057] Gemäß weiterer Ausführungsformen dieser Erfindung werden Dämpfungsadditive zu elastomeren Zusammensetzungen zugegeben, die für die Herstellung von dämpfungs- und vibrationsbeschränkenden Materialien verwendet werden. Diese Anwendungszwecke schließen Verbindungsmaterialien, wie Versiegelungsmaterialien, Verpackungsmaterialien, Dichtungen und Gummiringe, Träger- bzw. Stützmaterialien, wie Halter- und Isolatoren, und Polstermaterialien, wie Pfropfen, Kissen und Stoßstangen ein. Diese Materialien werden auch in Anlagen bzw. Einrichtungen, die Vibrationen oder Lärm erzeugen, und in elektrischen Haushaltsgeräten verwendet. So könnten zum Beispiel diese Materialien in Klimaanlage, Waschmaschinen, Kühlschränken, elektrischen Ventilatoren, Vakuumeinrichtungen, Trocknern, Druckern und Ventilatoren verwendet werden. Weiterhin sind diese Materialien auch für Schlagabsorbierungs- oder Dämpfungsmaterialien in Audioeinrichtungen und elektronischen oder elektrischen Einrichtungen geeignet. So könnten zum Beispiel diese Materialien in CD-Abspielgeräten, mit Einschluss von tragbaren Geräten, und solche im Inneren von Fahrzeugen, in Videokassettenrekordern, Radiokassettenrekordern, Mikrofonen, Isolatoren für den Antrieb von Scheiben im Inneren von Computern, für verschiedene Halter, für Ableseeinrichtungen von optischen Scheiben, für Mikrophone oder für Lautsprecher, mit Einschluss von solchen in tragbaren Telefonen und Handys, benutzt werden. Weiterhin sind diese Materialien für Sportgeräte und Schuhe geeignet.

[0058] Um die Praxis der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, sind die folgenden Beispiele hergestellt und getestet worden, wie in dem unten stehenden experimentellen Abschnitt beschrieben. Die Beispiele sollen jedoch den Rahmen der Erfindung nicht beschränken.

ALLGEMEIN EXPERIMENTELLER ABSCHNITT

EXPERIMENT 1

[0059] Vier Massen für Reifen wurden nach dem allgemeinen Ansatz der Tabelle 1 hergestellt.

TABELLE I

	Gew. Teile
Elastomeres Bindemittel	100
Ruß	80
Dämpfungsadditiv	50
Stearinsäure	1,5
Wachs	1
Antioxidans	1
Zinkoxid	<u>2,5</u>
	186
Schwefel	~1,7
Diphenylguanidin	0,6
N-tert.-Butyl-benzothiazolsulfenamin	0,35
Benzothiazyl-disulfid	<u>0,7</u>
	<u>3,35</u>
	189,35

[0060] Das elastomere Bindemittel bestand aus einem Butadien-Kautschuk, hergestellt von der Firma Firestone Synthetic Rubber Company, unter der Warenbezeichnung D-40NF. Der verwendete Ruß bestand aus einem Zwischensuperabrieb-Ofenruß, der von einer Anzahl von Lieferanten im Handel erhältlich ist. Das Antioxidans bestand aus N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, das gleichfalls von einer Anzahl von Lieferanten erhältlich ist. Auch die Diphenylguanidin-, N-tert.-Butylbenzothiazolsulfenamin- und Benzothiazyl-disulfid-Beschleuniger, die herkömmlicherweise im Stand der Technik verwendet werden, sind im Handel von vielen Lieferanten erhältlich. Gleichermaßen sind das Antioxidationsmittel, die Stearinsäure, das Wachs, das Zinkoxid, der Schwefel und die anderen Bestandteile, die in herkömmlicher Weise zum Einsatz kamen, im Handel von vielen Lieferanten erhältlich.

[0061] Jede der vier so hergestellten Massen enthielt ein unterschiedliches Dämpfungsadditiv. Die erste Masse enthielt ein lineares flüssiges Butadien; die zweite Masse enthielt ein leichtes aromatisches Prozessöl; die dritte Masse enthielt ein schweres aromatisches Prozessöl; und die vierte Masse enthielt ein hyper-verzweigtes Polymeres gemäß dieser Erfindung.

[0062] Der lineare flüssige Butadien-Kautschuk war von der Firma Aldrich Chemical Company erhalten worden und er war dadurch charakterisiert, dass er 47,9 Gew.-% trans-1,4-Mikrostruktur, 44,0 Prozent cis-1,4-Mikrostruktur und 12,1 Gew.-% Vinyl-1,2-Mikrostruktur enthielt. Das leichte aromatische Prozessöl war von der Firma The Shell Chemical Company unter der Warenbezeichnung Durex 727 erhalten worden und das schwere aromatische Prozessöl war von der Firma Witco Chemical Company unter der Warenbezeichnung Califlux 55 erhalten worden.

[0063] Das hyper-verzweigte Polymere wurde dadurch hergestellt, dass ein flüssiges Hydroxy-terminiertes Polybutadien-Präpolymeres mit Toluol-2,4-diisocyanat vernetzt wurde. Das Hydroxy-terminierte Butadien-Präpolymere war von der Firma Aldrich Chemical Company erhalten worden, und es war dadurch charakterisiert, dass es 52,1 Gew.-% trans-1,4-Mikrostruktur, 22,4 Gew.-% cis-1,4-Mikrostruktur und 25,5 Gew.-% Vinyl-1,2-Mikrostruktur enthielt. Das Präpolymere war auch durch eine Viskosität von 44,1 Poise charakterisiert. Die Hydroxylzahl des Präpolymeren wurde unter Verwendung einer Methode gemessen, bei der die Hydroxylgruppen durch Essigsäureanhydrid in Pyridin verestert wurden und die resultierende Säure mit einer Standardbase titriert wurde. Gemäß dieser Verfahrensweise wurde die Hydroxylzahl als 0,903 mmol/g bestimmt. Das Molekulargewicht wurde durch GPC-Analyse, unter Verwendung von Polystyrol als Standard, bestimmt. Diese Analyse ergab ein zahlmittleres Molekulargewicht (M_n) von 2900 und ein mittleres Molekulargewicht (M_w) von 6100. Aus diesen Analysewerten wurde die Funktionalität des Polymeren als etwa 2,62 errechnet. Das 2,4-Diisocyanat war von der Firma Aldrich erhalten worden und es hatte eine Reinheit von 99 Prozent. Es wurde ohne eine weitere Reinigung eingesetzt.

[0064] Was speziell die Herstellung des hyper-verzweigten Polymeren betrifft, so wurden wie folgt verschiedene Reaktionsgemische hergestellt. Das Gemisch aus Präpolymerem und Vernetzungsmittel wurde heftig bei etwa 22°C 30 Minuten lang gerührt um das 2,4-Diisocyanat in dem Präpolymeren aufzulösen. Jede Probe wurde dann etwa drei Tage lang bei etwa 70°C umsetzen gelassen. Speziell wurde das hyperverzweigte Polymere, das ausgewählt worden war aus einem Gemisch aus 300,46 g Butadien-Präpolymerem und 12,475 g 2,4-Diisocyanat hergestellt. Bemerkenswerterweise zeigte dieses hyper-verzweigte Polymere hohe $\tan(\delta)$ -Eigen-

schaften. Die Dämpfungseigenschaften wurden im Temperaturbereich von etwa 20 bis etwa 100°C und auch im Frequenzbereich von etwa 0,01 bis etwa 10 Hz getestet. Über diesen Bereich von Bedingungen zeigte das hyper-verzweigte Polymere einen $\tan(\delta)$ -Wert von $1,1 \pm 0,2$. Der T_g -Wert des hypervverzweigten Polymeren beträgt etwa -60°C, wie durch DSC-Analyse bestimmt wurde.

[0065] Bei der Herstellung der elastomeren Zusammensetzung, die das Dämpfungsadditiv enthält, wurden am Anfang das elastomere Bindemittel und das Dämpfungsadditiv zugegeben und etwa 30 Sekunden lang in einem Brabender-Innenmischer mit einem Inhalt von 60 Gramm mastifiziert. Der Ruß, die Stearinsäure, das Wachs, das Antioxidans und das Zinkoxid wurden dann zu dem Kautschuk/Additivgemisch etwa fünf Minuten lang bei etwa 110°C und etwa 60 UpM eingemischt. Die Zusammensetzung wurde abkühlen gelassen. Nach dieser Stufe wurden der Schwefel und die Beschleuniger zugegeben und die gesamte Zusammensetzung wurde etwa 80 Sekunden lang bei etwa 75°C vermischt.

[0066] Die vier Massen wurden individuell zu Folien bzw. Plättchen verarbeitet und etwa 15 Minuten lang bei etwa 165°C geknetet. Jeder Ansatz wurde dann auf den 50%-Modul gemäß der ASTM-Norm D 412 bei etwa 22°C getestet. Die Probekörper lagen in Form von Ringen mit einer Breite von etwa 0,05 und einer Dicke von etwa 0,075 inch vor. Die Probekörper werden bei einer spezifischen Messlänge von etwa 1,0 inch getestet. Die Hysterese des Materials bei 50°C wurde unter Verwendung einer dynamischen mechanischen Analyseeinrichtung gemessen. Die Probekörper, die in dem dynamischen mechanischen Analysegerät verwendet wurden, bestanden aus Streifen mit einer Länge von etwa 1,0 inch, einer Breite von etwa 0,25 inch und einer Dicke von etwa 0,075 inch. Die Testbedingungen schlossen eine Temperaturerhöhung von 5 Hz und eine Spannung von etwa 1% ein. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle II zusammengestellt.

TABELLE II

Masse Dämpfungsadditive		50%-Young-Modul bei 23°C (psi)	$\tan(\delta)$ bei 50°C
1	Lineares flüssiges Polybutadien	110,0	0,17
2	Leichtes aromatisches Prozessöl	107,3	0,18
3	Schweres aromatisches Prozessöl	108,7	0,19
4	Hyper-verzweigtes Polymeres	122,6	0,25

[0067] Wie aus den vorstehenden Werten ersichtlich werden kann, zeigte der Reifenansatz, der das hyper-verzweigte Polymere enthielt, d.h. die Masse Nr. 4, die höchste Dämpfung, wie durch den großen $\tan(\delta)$ -Wert angegeben wird.

[0068] Weiterhin wurde die Masse, die das hyper-verzweigte Polymere enthielt, über einen weiten Temperaturbereich auf die Hysterese untersucht. Die bei diesem Test erhaltenen Werte sind in Tabelle III zusammengestellt.

TABELLE III

		$\tan(\delta)$ -Wert						
Masse	Additiv	35°C	45°C	55°C	65°C	75°C	85°C	95°C
4	hyper-verzweigtes Polymer	0,246	0,250	0,253	0,251	0,247	0,246	0,244

[0069] Bemerkenswerterweise zeigte das Material ein konstantes $\tan(\delta)$ -Plateau über einen Temperaturbereich von etwa 35 bis etwa 95°C.

EXPERIMENT II (lediglich zu Referenz-/Vergleichszwecken)

[0070] Es wurden drei Kautschukzusammensetzungen, gemäß dem in Tabelle IV angegebenen allgemeinen

Ansatz hergestellt.

TABELLE IV

	Gew.Teile
Elastomeres Bindemittel	100
Dämpfungsadditiv	100
Stearinsäure	1,5
Zinkoxid	2,5
	<u>204,00</u>
Schwefel	~2,5
Beschleuniger	1,5
	<u>4,00</u>
	208,00

[0071] Das verwendete elastomere Bindemittel bestand aus EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer), erhalten von der Firma Exxon Chemicals, unter dem Warenzeichen Vistalon® 6505. Der Beschleuniger, der verwendet wurde, bestand aus Benzolthiazylsulfid. Der Beschleuniger, die Stearinsäure, das Zinkoxid und der Schwefel werden herkömmlicherweise auf diesem Gebiet eingesetzt und sie sind von vielen Lieferanten im Handel erhältlich.

[0072] Wie in Tabelle IV angegeben wird, enthielt jede der drei Kautschukzusammensetzungen ein Dämpfungsadditiv, das bei jeder Masse unterschiedlich war. Die erste Masse enthielt ein Paraffinöl, erhalten von der Firma Idemitsu Corporation of Japan, unter der Warenbezeichnung PW380. Die zweite Masse enthielt ein hyper-verzweigtes Polymeres. Die dritte Masse mit einem niedrigen Gehalt an Schwefel enthielt ein Paraffinöl, erhalten von der Firma Idemitsu Corporation of Japan, unter der Warenbezeichnung PW380.

[0073] Das hyper-verzweigte Polymere wurde durch Vernetzung eines flüssigen Hydroxy-terminierten hydrierten Polyisopren-Präpolymeren, erhalten von der Firma Kurary Inc. of Japan, unter der Warenbezeichnung TH-21, mit Toluol-2,4-diisocyanat hergestellt. Speziell wurden verschiedene Reaktionsgemische hergestellt. Diese Gemische wurden bei etwa 22°C etwa eine Stunde lang vermengt um das Vernetzungsmittel in dem Präpolymeren aufzulösen. Die resultierenden Polymerengemische wurden dann etwa drei Tage lang bei 70°C umsetzen gelassen. Das für dieses Experiment ausgewählte hyper-verzweigte Polymere wurde aus der Reaktion von 19,74 Gramm Hydroxy-terminiertem EPR und 0,66 Gramm Toluol-2,4-diisocyanat hergestellt. Das Polymer zeigte ein relativ konstantes $\tan(\delta)$ -Plateau mit $\tan(\delta) = 1,2 \pm 0,3$ über einen Temperaturbereich von etwa 40 bis etwa 100°C. Der T_g -Wert des hyper-verzweigten Polymeren ist etwa -40°C, wie durch DSC-Analyse bestimmt.

[0074] Der EPDM-Polymerkautschuk wurde zuerst bei 110°C in einen Innenmischer von Brabender, mit einem Inhalt von 300 Gramm eingegeben und dort etwa eine Minute lang bei einer Rührgeschwindigkeit von 60 UpM durchgemischt. Das Dämpfungsadditiv, die Stearinsäure und das Zinkoxid wurden danach im Verlauf von etwa 15 Minuten zugegeben, während das Vermischen weiterhin durchgeführt wurde. Das Gemisch wurde dann weitere 15 Minuten lang mastifiziert, herausfallen gelassen und abgekühlt. Wenn es einmal auf etwa 75°C abgekühlt worden war, wurde das Mischen etwa 30 Sekunden lang weitergeführt und das Vulkanisationsmittel und der Beschleuniger wurden zugegeben. Das Mischen wurde weitere 90 Sekunden lang weitergeführt und die Zusammensetzung wurde aus dem inneren Mischer entfernt.

[0075] Die drei Massen wurden individuell in Folien bzw. Plättchen umgewandelt und bei etwa 160°C über einen Zeitraum von etwa 30 Minuten geknetet. Jede Masse wurde nach der ASTM-Norm D 412 bei etwa 22°C auf den 50%-Modul getestet. Gleichermaßen wurde die Reißfestigkeit und die Dehnung beim Reißen gemäß der ASTM-Norm D 412 bei 22°C bestimmt. Für die Zwecke dieses Tests lagen die Probekörper in Form von Ringen mit einer Breite von etwa 0,05 inch und einer Dicke von etwa 0,075 inch vor. Die Probekörper wurden bei einer spezifischen Messlänge von etwa 1,0 inch getestet. Die Hysterese wurde unter Verwendung einer dynamischen mechanischen Analyseeinrichtung, wie oben angegeben, gemessen. Die Probekörper waren Streifen mit einer Länge von etwa 1,0 inch, einer Breite von etwa 0,25 inch und einer Dicke von etwa 0,075 inch. Die Testbedingungen waren 1 Hz und eine Spannung von etwa 1%. Die Glasübergangstemperatur (T_g) wurde durch den $\tan(\delta)$ -Peak bestimmt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle V zusammengestellt.

TABELLE V

Masse	Dämpfungsadditiv	50%-Young- Modul bei 23°C (psi)	Reiß- festigkeit (psi)	Zerreiß- dehnung (psi)	tan(δ) bei -20°C	tan(δ) bei 5°C	tan(δ) bei 20°C	tan(δ) bei 50°C	Tg (gemessen beim tan δ -Peak)
5	Paraffinöl (PW380)	9,83	130	1429	0,15	0,12	0,11	0,09	-41
6	Hyper-verzweigtes Polymeres (Probe 1)	10,15	180	1474	0,39	0,29	0,25	0,20	-38
7	Paraffinöl (PW380), niedriger Schwefel- gehalt	5,83	-	-	0,13	0,13	0,15	0,15	-42

[0076] Wie aus den vorstehenden Werten ersichtlich werden kann, zeigt die EPDM-Kautschukmasse, die das hyper-verzweigte Polymere enthielt (Masse 6), die höchsten Dämpfungseigenschaften unter den anderen EPDM-Kautschukcompounds. Gleichmaßen zeigte die EPDM-Kautschukzusammensetzung, die das hy-

per-verzweigte Polymere enthielt, überlegene mechanische Eigenschaften.

EXPERIMENT III (lediglich zu Referenz-/Vergleichszwecken)

[0077] Drei Kautschukzusammensetzungen wurden gemäß dem in unten stehender Tabelle VI angegebenen allgemeinen Ansatz hergestellt.

TABELLE VI

	Gew.Teile
Elastomeres Bindemittel	100
Ruß	10 0
Dämpfungsadditiv	100
Stearinsäure	1,5
Zinkoxid	2,5
	<u>304,00</u>
Schwefel	~2,5
Beschleuniger	1,5
	<u>4,00</u>
	<u>308,00</u>

[0078] Das verwendete Elastomere war EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer), erhalten von der Firma Exxon Chemicals, unter dem Warenzeichen Vistalon® 6505. Der verwendete Beschleuniger bestand aus Benzothiazylsulfid. Der Beschleuniger, die Stearinsäure, das Zinkoxid und der Schwefel werden in herkömmlicher Weise auf diesem Gebiet verwendet und sie sind im Handel von vielen Lieferanten erhältlich. Der verwendete Ruß war ein Zwischenabrieb-Ofenruß (N110), der im Handel von einer Anzahl von Lieferanten erhältlich ist. Der Beschleuniger, der Ruß, die Stearinsäure, das Zinkoxid und der Schwefel werden auf diesem Gebiet herkömmlicherweise verwendet und sie sind im Handel von einer Anzahl von Lieferanten erhältlich.

[0079] Wie in Tabelle VI festgestellt wird, enthielt jede der drei Kautschukzusammensetzungen ein Dämpfungsadditiv, das für jede Masse unterschiedlich war. Die erste Masse enthielt ein Paraffinöl, erhalten von der Firma Idemitsu Corporation, unter der Warenbezeichnung PW380. Die zweite Masse enthielt ein hyper-verzweigtes Polymeres. Die dritte Masse enthielt ein Paraffinöl mit niedrigem Schwefelgehalt, erhalten von der Firma Idemitsu Corporation, unter der Warenbezeichnung PW380.

[0080] Das hyper-verzweigte Polymere wurde durch Vernetzung eines flüssigen Hydroxy-terminierten hydrierten Polyisoprens, erhalten von der Firma Kurary Inc., unter der Warenbezeichnung TH-21, mit Toluol-2,4-diisocyanat hergestellt. Speziell wurden verschiedene Reaktionsgemische hergestellt und das Reaktionsgemisch, das ein relativ konstantes $\tan(\delta)$ -Plateau zeigte, wurde als hyper-verzweigtes Polymeradditiv der Wahl ausgewählt. Diese Gemische wurden bei etwa 22°C etwa eine Stunde lang durchgemischt um das Vernetzungsmittel in dem Polymeren aufzulösen. Die experimentellen Polymere wurden dann bei 70°C etwa drei Tage lang vulkanisiert. Das hyper-verzweigte Polymere, das für das Experiment ausgewählt worden war, wurde durch Umsetzung von 19,739 Gramm Hydroxy-terminierten Polyisopren und 0,66 Gramm Toluol-2,4-diisocyanat hergestellt. Der T_g -Wert des hyper-verzweigten Polymeren beträgt etwa -40°C, wie durch DSC-Analyse gemessen.

[0081] Der EPDM-Polymerkautschuk wurde zuerst bei 110°C in einen Innenmischer von Brabender mit einem Inhalt von 300 Gramm eingegeben und etwa eine Minute lang bei einer Drehgeschwindigkeit von 60 UpM durchgemischt. Das Dämpfungsadditiv, der Ruß, die Stearinsäure und das Zinkoxid wurden danach im Verlauf von etwa 5 Minuten zugegeben, während das Vermischen weitergeführt wurde. Das Gemisch wurde dann herausfallen gelassen und abgekühlt. Wenn es einmal auf etwa 75°C abgekühlt worden war, wurde das Mischen etwa 30 Sekunden lang fortgesetzt und das Vulkanisationsmittel und der Beschleuniger wurden zugegeben. Das Mischen wurde weitere 45 Sekunden lang fortgeführt und die Zusammensetzung wurde aus dem inneren Mischer entnommen.

[0082] Die drei Massen wurden individuell in Folien bzw. Plättchen überführt und bei etwa 160°C etwa 30 Minuten lang verformt. Jede Masse wurde dann auf den 50%-Modul nach der ASTM-Norm D 412 bei etwa 22°C getestet. Die Reißfestigkeit und die Zerreißdehnung wurden in ähnlicher Weise, entsprechend der ASTM-Norm D 412, bei 22°C bestimmt. Für die Zwecke dieses Testens lagen die Probekörper in Form von Ringen mit einer Breite von etwa 0,05 inch und einer Dicke von 0,075 inch vor. Die Probekörper wurden bei

einer spezifischen Messlänge von etwa 1,0 inch getestet.

[0083] Jede Probe wurde auch auf die Nasstraktion unter Verwendung eines Britischen Tragbaren Rutsch-Testgeräts, gemäß der Verfahrensweise angegeben in der Literaturstelle Road Research Laboratory Technical Paper No. 66 von Giles et al., London (1966), getestet. Die Probegeometrie für den Test war eine rechteckige Stange mit den Abmessungen $1 \times 3 \times 0,25$ inch.

[0084] Die Hysterese wurde unter Verwendung eines dynamischen mechanischen Analysegeräts bei etwa 0°C gemessen. Die Probekörper waren Stangen mit einer Länge von etwa 1,0 inch, einer Breite von etwa 0,25 inch und einer Dicke von etwa 0,075 inch. Die Messungen wurden bei 1 Hz und einer Spannung von etwa 1 Prozent durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

TABELLE VII

Masse	Dämpfungsadditiv	50%-Young-Modul bei 23°C (psi)	Shore A-Härte	Reißfestigkeit (psi)	Zerreißdehnung (psi)	G' (bei 0°C dyn/cm ²)	tan(δ) (bei 0°C)	Stanley London-Index
8	Paraffinöl (PW380)	123	52,7	1427	482	$1,3 \times 10^8$	0,182	33
9	Hyper-verzweigtes Polymeres (Probe 1)	145	55,1	978	773	$1,4 \times 10^8$	0,230	38
10	Paraffinöl (PW380), niedriger Schwefelgehalt	118	51,7	1532	536	$1,1 \times 10^8$	0,174	32

[0085] Aufgrund der vorstehend angegebenen Werte sollte ersichtlich werden, dass die Vulkanisatmasse (Masse 9) überlegene Dämpfungseigenschaften zeigte, was sich durch einen tan(δ)-Wert bei 0°C von etwa 0,230 erwies. Die entspricht einer Verbesserung von etwa 26 Prozent gegenüber den Kontrollproben. Die Vulkanisatmasse zeigte weiterhin eine überlegene Nasstraktion von 38, gemessen durch den Stanley London-Test, was einer Verbesserung von etwa 15 Prozent gegenüber den Kontrollproben entspricht.

[0086] Auf der Basis des relativ konstanten $\tan(\delta)$ -Werts, der über den breiten Temperaturbereich erhalten wird, sollte, wie von den obigen Werten gezeigt wird, ersichtlich werden, dass die Technologie der Einarbeitung von hypervverzweigten Polymeren in Kautschukansätze die Dämpfungseigenschaften von vielen wichtigen Anwendungen von Kautschuk, mit Einschluss von Reifen, verbessert.

[0087] Aufgrund der obigen Offenbarung sollte nunmehr offensichtlich werden, dass die Zugabe von hyper-verzweigten Polymeren zu Kautschukbindemitteln, wie hierin beschrieben, die oben angegebenen Aufgaben löst. Es wird daher darauf hingewiesen, dass alle beliebigen Variationen in offensichtlicher Weise in den Rahmen der beanspruchten Erfindung fallen und dass daher die Auswahl von speziellen Komponentenelementen durchgeführt werden kann, ohne dass vom Wesen der hierin offenbarten und beschriebenen Erfindung abgewichen wird. Insbesondere sind die Ansätze für die Reifen oder die vulkanisierbaren Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung nicht notwendigerweise auf die hierin beschriebenen Materialien beschränkt, insoweit, wie angenommen wird, dass die Zugabe der hyper-verzweigten Polymeren zu allen beliebigen geeigneten Kautschuk- oder Reifenansätzen ihre Dämpfung verbessern wird. Daher soll der Rahmen der Erfindung alle Modifikationen und Variationen einschließen, die in den Rahmen der angefügten Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Elastomere Zusammensetzung mit verbesserten Dämpfungseigenschaften, umfassend
 - a) eine gehärtete bzw. vulkanisierte elastomere Matrix;
 - b) pro 100 Gew.-Teile der genannten elastomeren Matrix etwa 10 bis etwa 1000 Gew.-Teile eines ungesättigten Dämpfungsadditivs, das mindestens teilweise in die genannte elastomere Matrix eingearbeitet ist, wobei das genannte Dämpfungsadditiv ein hypervverzweigtes Polymeres umfasst, das durch Vernetzen eines funktionalisierten Polymeren mit einem multifunktionellen Vernetzungsmittel gebildet worden ist; und
 - c) gegebenenfalls mindestens einen Verstärkungsfüllstoff,
 wobei das Ausmaß der Vernetzung des funktionalisierten Polymeren durch das multifunktionelle Vernetzungsmittel durch $E = (|r - r_{\text{gel}}|)/r_{\text{gel}}$ definiert wird, wobei E der relative Abstand zu dem Gelpunkt ist und einen Wert von weniger als 1 hat, r das Ausmaß der Reaktion ist und r_{gel} das Ausmaß der Reaktion am Gelpunkt ist.
2. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das genannte Dämpfungsadditiv dadurch charakterisiert ist, dass es einen $\tan \delta$ -Wert größer oder gleich etwa 0,35 im Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa 120°C hat.
3. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das genannte Dämpfungsadditiv dadurch charakterisiert ist, dass es einen im Wesentlichen konstanten $\tan\delta$ -Wert innerhalb des Temperaturbereichs von etwa -20°C bis etwa 120°C hat.
4. Elastomere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das genannte Dämpfungsadditiv dadurch charakterisiert ist, dass es eine Glasübergangstemperatur von gleich oder weniger als etwa -20°C hat.
5. Elastomere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei E einen Wert von weniger als etwa 0,2 hat.
6. Elastomere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei E einen Wert von weniger als etwa 0,1 hat.
7. Elastomere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei E einen Wert von weniger als 0,05 hat.
8. Elastomere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das genannte multifunktionelle Vernetzungsmittel Diisocyanat ist.
9. Elastomere Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das genannte funktionalisierte Polymere ein Hydroxyterminiertes Polybutadien-Präpolymeres, ein Hydroxyterminiertes Ethylen-Propylen-Präpolymeres oder ein Hydroxy-terminiertes Polyisopren-Präpolymeres ist.
10. Elastomere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Vernetzung auf dem Wege über eine Reaktion zwischen

- (a) Carboxyl- und Hydroxylgruppen,
- (b) Amino- und Carboxylgruppen,
- (c) Isocyanat- und Hydroxylgruppen,
- (d) Epoxy- und Aminogruppen, oder
- (e) Anhydrid- und Aminogruppen
stattfindet.

11. Reifenkomponente, umfassend die elastomere Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Reifenkomponente nach Anspruch 11, wobei die genannte Komponente eine Lauffläche eines Reifens ist.

13. Reifen, umfassend die Reifenkomponente nach Anspruch 11 oder nach Anspruch 12.

14. Verfahren zur Herstellung eines Vulkanisats mit verbesserten Dämpfungseigenschaften, umfassend:

a) Mischen

1) einer vulkanisierbaren Zusammensetzung,

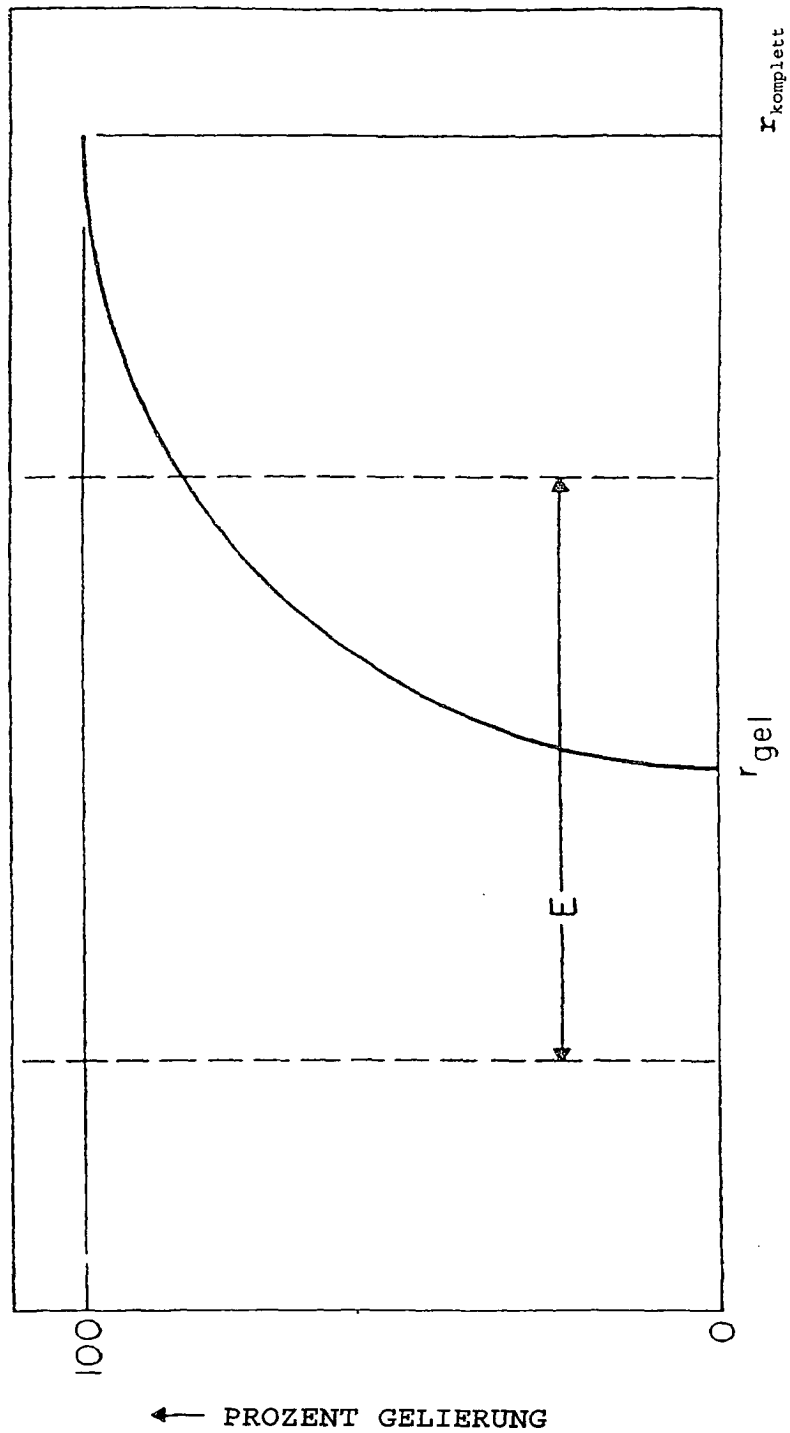
2) eines ungesättigten Dämpfungsadditivs, umfassend ein hypervernetztes Polymer, gebildet durch Vernetzen eines funktionalisierten Polymers mit einem multi-funktionellen Vernetzungsmittel, wobei das Ausmaß, zu dem das funktionalisierte Polymer durch das multi-funktionelle Vernetzungsmittel vernetzt wird, durch $E = (|r - r_{\text{gel}}|)/r_{\text{gel}}$ definiert ist, worin E der relative Abstand zu dem Gelpunkt ist und einen Wert von weniger als 0,2 besitzt, r das Ausmaß der Reaktion ist und r_{gel} das Ausmaß der Reaktion am Gelpunkt ist; und

3) gegebenenfalls mindestens eines Verstärkungsfüllstoffs; und

b) Bewirken der Vulkanisation der besagten vulkanisierbaren Zusammensetzung.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



GEWICHTSVERHÄLTNIS VON VERNETZUNGSMITTEL ZU PRÄPOLYMEREM