



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 13 824 T2 2005.02.03

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 189 766 B1

(51) Int Cl.⁷: B60C 1/00

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 13 824.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/12301

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 930 392.6

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/68027

(86) PCT-Anmeldetag: 05.05.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 16.11.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 27.03.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 15.09.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 03.02.2005

(30) Unionspriorität:

306586 06.05.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

Bridgestone Corp., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

HOGAN, Terrence E., Akron, US;
HERGENROTHER, L., William, Akron, US; DE
TRANO, N., Mario, Massillon, US

(74) Vertreter:

Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT VON MIT SILICA GEFÜLLTEN KAUTSCHUKZU-SAMMENSETZUNGEN

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 eingelebt, 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] Diese Erfindung betrifft allgemein Kautschukzusammensetzungen mit Siliciumdioxid-Füllstoff und insbesondere Kautschukzusammensetzungen mit Siliciumdioxid-Füllstoff, die Poly(alkylenoxid)-Verbindungen mit darin gelösten Alkalimetallsalzen zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Kautschukzusammensetzungen enthalten. Diese Kautschukzusammensetzungen sind in Reifen als mit Siliciumdioxid verstärkte Laufflächenzusammensetzungen besonders wertvoll und zum Vermeiden oder Ableiten elektrostatischer Aufladungen, die sich auf dem Reifen anreichern können, besonders geeignet. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Ableiten elektrostatischer Aufladungen bei Kautschukzusammensetzungen mit Siliciumdioxid-Füllstoff und insbesondere zum Vermeiden der Anreicherung elektrostatischer Aufladung in Reifen mit mit Siliciumdioxid verstärkten Laufflächenzusammensetzungen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es ist bekannt, dass elektrostatische Aufladung innerhalb eines Kraftfahrzeugs auf eine Vielzahl unterschiedlicher Arten erzeugt werden können. Beispielsweise können die mechanischen und elektrischen Komponenten, die innerhalb eines Kraftfahrzeugs arbeiten, wie beispielsweise eine rotierende Welle in einem Getriebe, dazu führen, dass eine elektrostatische Aufladung innerhalb des Fahrzeugs erzeugt wird, oder sogar die Reibung des Kautschukreifens, der auf der Straße rollt, kann eine elektrostatische Aufladung erzeugen. Typischerweise werden diese Aufladungen durch die Kautschukreifen, die den Boden berühren, abgeleitet, weil die Reifen typischerweise eine ausreichende Menge elektrisch leitfähiger Materialien darin einschließen. Wo eine derartige Ableitung nicht auftritt, könnte eine Beeinträchtigung der elektronischen Komponenten innerhalb des Kraftfahrzeugs auftreten. Darüber hinaus könnten die Passagiere des Fahrzeugs einen elektrischen Schlag erfahren, wenn sie in das Fahrzeug einsteigen. Derartige hohe elektrische Ladungen können ebenso zu Sicherheitsrisiken nach dem Betanken des Fahrzeugs führen.

[0003] Obwohl Kautschukreifen typischerweise als eine geeignete Leitung zum Ableiten derartiger statischer Aufladungen, die von den mechanischen oder elektrischen Komponenten eines Kraftfahrzeugs erzeugt wurden waren, fungierten, führte die Verwendung weniger leitfähiger Materialien in Reifen zu einer Verringerung der Fähigkeit der Reifen, diese statischen Aufladungen effektiv abzuleiten. Dies trifft insbesondere für Kautschukreifenzusammensetzungen zu, die Siliciumdioxid als einen verstärkenden Füllstoff verwenden. Die Vorteile von Reifen mit Siliciumdioxid-Füllstoff sind im Stand der Technik gut bekannt, da man herausgefunden hat, dass Siliciumdioxid für eine ausgezeichnete Nässetraktion, eine ausgezeichnete Verschleißfestigkeit und einen niedrigen Rollwiderstand bei Reifen sorgt, während es Hysterese reduziert.

[0004] Da Reifen mit Siliciumdioxid-Füllstoff vorteilhaft sind, wurden Versuche unternommen, Reifen und insbesondere Reifenlaufflächenzusammensetzungen herzustellen, die einen Siliciumdioxid-Füllstoff aufweisen oder zumindest teilweise einen Siliciumdioxid-Füllstoff aufweisen und dennoch statische Elektrizität hinreichend ableiten.

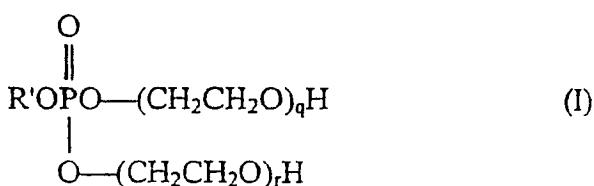
[0005] Anfängliche Versuche zur Erhöhung der Leitfähigkeit von Reifen, einschließlich derjenigen mit Laufflächenzusammensetzungen mit Siliciumdioxid-Füllstoff konzentrierten sich auf die Verwendung elektromechanischer Mittel als alternative Leitung zum Ableiten der elektrostatischen Aufladungen. Beispielsweise beschreibt die U.S.-PS Nr. 5,518,055 einen Reifen mit einem Ring zur elektrostatischen Entladung, der sich an mindestens einer Schulter des Reifens befindet. Der Entladungsring besitzt einen relativ geringen spezifischen Durchgangswiderstand, der in der Größenordnung von 100 MΩcm liegt. Der Entladungsring ist entsprechenderweise so positioniert, dass er mit der Bodenoberfläche in Kontakt tritt und die innerhalb der inneren Bereiche des Reifens aufgebauten statischen Aufladung ableitet. Ebenso beschreiben die europäischen Patentanmeldungen Nrn. 681, 931 A1 und 718,126 A2 Reifen oder Reifenlaufflächen mit einer dünnen leitenden Schicht im äußersten Teil der Lauffläche. In einem Fall erstreckt sich die dünne Schicht kontinuierlich auf der Seite des Umfangs über die Reifenlauffläche; und in einer weiteren Ausführungsform besitzt der leitfähige Teil eine Breite von 15% der Breite des Reifens.

[0006] Die europäischen Patentanmeldungen Nrn. 0 705 722 A1 und 0 732 229 A1 beschreiben Siliciumdioxid verstärkte Kautschuklaufflächen, die einen dünnen Überzug oder eine dünne Bedeckung enthalten, die eine quantitative Menge elektrisch leitfähigen Ruß enthalten. In einer Ausführungsform erstreckt sich die äußere Oberseite der Bedeckung über die äußere Oberfläche der Lauffläche und in einer alternativen Ausführungsform erstreckt sich die äußere Bedeckung nur über den äußeren Teil oder die peripheren Ränder der

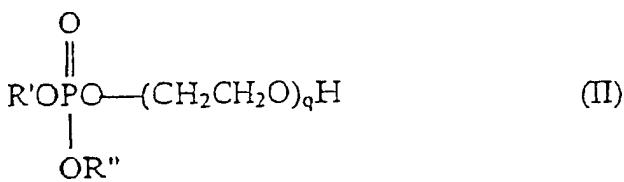
Laufflächenoberfläche, die mit dem Boden in Kontakt treten sollen.

[0007] Ähnlich dazu beschreiben die europäischen Patentanmeldungen Nrn. 0 718 127 A1 und 0 747 243 A1 Reifen mit einem oder mehreren Laufflächenbändern, die für Kontakt mit dem Boden sorgen und die elektrisch leitfähig sind. Diese Bänder erstrecken sich auch radial nach innen um mit den Lagen des Reifenkörpers oder dem Wulstbereich des Reifens in Kontakt zu treten.

[0008] In letzter Zeit sind Versuche unternommen worden, die chemischen Additive zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Kautschukzusammensetzungen einzusetzen. Beispielsweise sind nichtionische oberflächenaktive Mittel oder Phosphorsäureester in Kautschukreifencompounds zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit verwendet worden. In der U.S.-PS Nr. 5,714,533 wird eine Kautschukzusammensetzung mit verbesserten elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften beschrieben, die eine Kautschukkomponente, einen Füllstoff, wie Siliciumdioxid, und ein nichtionisches oberflächenaktives Mittel oder einen Phosphorsäureester beinhaltet. Typische Beispiele des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels sind Addukte von 2 bis 30 mol Ethylenoxid an einen linearen, cyclischen oder verzweigten und gesättigten oder ungesättigten und einwertigen oder mehrwertigen aliphatischen Alkohol mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen oder Addukte von 2 bis 30 mol Ethylenoxid an ein Alkylphenol, während repräsentative Phosphorsäureester diejenigen einschließen, die durch die folgenden Formeln (I) und (II) dargestellt werden:



worin R eine lineare oder verzweigte und gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 25 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe ist, und q und r jeweils ganze Zahlen sind, die der Gleichung $q+r = 1$ bis 30 genügen, oder



worin R' und R'' jeweils eine lineare oder verzweigte und gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 25 Kohlenstoffatomen und/oder eine Arylgruppe darstellen und gleich oder verschieden sein können; und s eine ganze Zahl von 1 bis 30 ist.

[0009] Es ist berichtet worden, dass die Zugabe anderer chemischer Ingredientien, wie z. B. Auflfasern oder ultrafeine Kohlenstoff-Fibrillen, für ein überlegenes Verstärken und eine überlegene elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Compounds mit herkömmlichen verstärkenden Ruß-Füllstoffen sorgen.

[0010] Darüber hinaus glaubt man, dass andere chemische Additive, nämlich Polyoxyethylenderivate von Phenol, kommerziell erhältlich unter der Warenbezeichnung "Triton", als elektrisch leitfähige Additive getestet worden sind. Man hat jedoch gefunden, dass die Verwendung von Poly(alkylenoxid)-Derivaten allein nicht für einen erheblichen antistatischen Effekt sorgt (wie in Spalte 7, Zeilen 40 bis 46 der U.S.-PS Nr. 5,714,533 angemerkt) oder, wenn sie dazu in der Lage sind, für den gewünschten Effekt zu sorgen, schnell aus dem Kautschuk ausbluten.

[0011] Die deutsche Patentanmeldung Nr. 197 26 728 A1 beschreibt Kautschukzusammensetzungen zur Verwendung in Reifenlaufflächen, die ein Elastomer, z. B. NBR-Kautschuk, Siliciumdioxid, Lithiumperchlorat und ein Alkylenglykol, z. B. Diethylenglykol, umfassen. Dieses Dokument enthält keine Offenbarung bezüglich eines Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymers.

[0012] Die europäische Patentanmeldung Nr. 0 909 785 A1 beschreibt Polymerzusammensetzungen, die ein Elastomer, z. B. einen EPDN-Kautschuk, Natriumperchlorat und einen Poly(alkylenglykol)ester, z. B. Poly(ethylenglykol)laurat, umfassen. Dieses Dokument enthält keine Offenbarung bezüglich Siliciumdioxid oder bezüglich eines Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymers.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Somit besteht immer noch ein Bedarf für eine effektive, Siliciumdioxid-verstärkte Laufflächenzusammensetzung, die elektrostatische Aufladungen ableitet, während sie die physikalischen Eigenschaften, die gegenwärtig mit Reifenlaufflächenzusammensetzungen mit Siliciumdioxid-Füllstoff verbunden sind, beibehält oder noch verbessert, und die nicht aus der Zusammensetzung ausblutet. Es ist darüber hinaus erwünscht, dass das Mittel, durch das die elektrische Leitfähigkeit der Laufflächenzusammensetzung verbessert wird, ebenso als ein Dispergiermittel für das Siliciumdioxid fungiert.

[0014] Ein Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Siliciumdioxid-verstärkten Kautschukzusammensetzung mit ausreichenden elektrostatischen Dissipationseigenschaften.

[0015] Ein weiterer Gesichtspunkt der Erfindung ist die Bereitstellung einer oben genannten Siliciumdioxid-verstärkten Kautschukzusammensetzung, die zur Verwendung in einer Laufflächenzusammensetzung eines Reifens geeignet ist.

[0016] Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung der oben erwähnten Kautschukzusammensetzung, in der das zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Kautschukzusammensetzung verwendete Mittel ferner als ein Dispergiermittel für das Siliciumdioxid fungiert.

[0017] Ein anderer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer Kautschukzusammensetzung, die ein Additiv enthält, das nicht aus der Zusammensetzung ausblutet.

[0018] Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Reifen mit verbesserten elektrostatischen Dissipationseigenschaften.

[0019] Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Dissipation elektrostatischer Aufladungen in Reifen mit Siliciumdioxidverstärkten Laufflächenzusammensetzungen.

[0020] Allgemein stellt die vorliegende Erfindung eine Reifenlaufflächenzusammensetzung mit verbesserten elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften zur Verfügung, die 100 Gew.-Teile eines zur Verwendung in einem Reifen geeigneten vulkanisierbaren Elastomers; 1 bis 100 Gew.-Teile eines verstärkenden Siliciumdioxid-Füllstoffs pro 100 Teile des Elastomers; und 0,1 bis 15 Gew.-Teile eines elektrisch leitfähigen Additivs, das ein Poly(alkylenoxid)-enthaltendes Polymer mit einem darin gelösten Alkalimetallsalz enthält, pro 100 Teile des Elastomers umfasst.

[0021] Die vorliegende Erfindung beinhaltet auch Reifen mit verbesserter elektrostatischer Dissipation, die die obige Reifenlaufflächenzusammensetzung verwenden.

[0022] Ferner beinhaltet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Ableiten elektrostatischer Aufladung aus pneumatischen Reifen, das den Schritt des Aufbringens einer Lauffläche der oben genannten Reifenlaufflächenzusammensetzung auf eine Reifenkarkasse vor dem Härteln umfasst.

Ausführungsformen der Erfindung

[0023] Die vorliegende Erfindung ist auf die Verwendung einer kleinen Menge eines zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit einer Füllstoff-verstärkten Reifenlaufflächenzusammensetzung geeigneten Additivs gerichtet. Es ist bekannt, dass verstärkende Füllstoffe, wie Ruß und Siliciumdioxid, den Modul der elastomeren Polymere, denen sie zugesetzt werden, verbessern. Um effektiv zu sein, muss eine gute Bindung zwischen dem Polymer (Kautschuk) und dem Füllstoff bewirkt werden, was als "bound rubber" bezeichnet wird. Während Siliciumdioxid als ein verstärkender Füllstoff besonders effektiv ist, indem es die Hysterese des Kautschuks, in den es eingearbeitet ist, reduziert, hat man auch gefunden, dass vulkanisierbare Kautschuklaufflächencompounds mit Siliciumdioxid-Füllstoff, insbesondere die statischen Aufladungen, die während der Bewegung des Fahrzeugs aufgebaut worden sind, nicht angemessen ableiten.

[0024] Die vorliegende Erfindung versucht, diese elektrostatischen Aufladungen abzuleiten, indem in die Kautschukzusammensetzung mit Siliciumdioxid-Füllstoff, die vorzugsweise als eine Reifenlaufflächenzusammensetzung verwendet wird, eine geringe Menge eines Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymers mit einem darin gelösten hygrokopischen Salz eingearbeitet wird, von dem man herausgefunden hat, dass es die elektrische

Leitfähigkeit der Kautschukzusammensetzung verbessert. Man hat gefunden, dass durch Zugabe von 0,1 bis 15 Gew.-Teilen dieser Art von elektrisch leitfähigem Additiv pro 100 Gew.-Teile Kautschuk (phr) in die Reifenlaufflächen-Kautschukformulierung eine erhebliche Erhöhung (um etwa zwei Größenordnungen) der elektrischen Leitfähigkeit der Kautschukmischung mit Siliciumdioxid-Füllstoff ohne eine merkliche Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Laufflächen und des Leistungsverhaltens der mit derartigen Laufflächen hergestellten Reifen erhalten wird.

[0025] Zusätzlich hat man gefunden, dass dieses Additiv ferner als ein Dispergiermittel für das Siliciumdioxid fungieren kann.

[0026] Darüber hinaus kann in einigen Fällen, in denen Ruß fein dispergiert worden ist, ein merklicher Verlust elektrischer Leitfähigkeit in der Zusammensetzung mit Ruß-Füllstoff beobachtet werden. Man glaubt, dass die Verwendung dieser elektrisch leitfähigen Additive ebenso die Leitfähigkeit von gut dispergiertem Ruß in der Reifenlaufflächenzusammensetzung derart verbessert, dass andere technische Verbesserungen, die mit der Verwendung von gut dispergiertem Ruß einhergehen, erzielt werden können.

[0027] Der Begriff "phr", wie er in der gesamten Beschreibung und gemäß der üblichen Praxis im Stand der Technik verwendet wird, bezeichnet Teile eines entsprechenden Materials "pro 100 Gew.-Teile des Kautschuks oder Elastomers". Es wird weiter ersichtlich, dass die Begriffe "Kautschuk" und "Elastomer", wie sie in der gesamten Beschreibung verwendet werden, austauschbar verwendet werden, sofern nichts anderes vorgeschrieben ist, und im Allgemeinen die Kautschuk- oder Polymermatrix bezeichnen, die mit verschiedenen Materialien compoundiert worden ist oder die mit verschiedenen Materialien vermischt worden ist. Man glaubt, dass derartige Begriffe dem Fachmann auf dem Gebiet der Kautschukmischungen und des Kautschukcompoundierens weitreichend geläufig sind.

[0028] Typischerweise werden in der Formulierung von vulkanisierbaren Kautschukcompounds für Laufflächenmaterialien ein polymerisiertes Elastomer, z. B. Polybutadien, Polyisopren und dergleichen, und Copolymeren und Terpolymere davon mit Monovinylaromaten, wie Styrol, α-Methylstyrol und dergleichen, oder Trienen, wie Myrcen, unter Bildung eines Kautschukmaterials compoundiert. Somit schließen die Elastomere Dienhomopolymere A und Copolymeren und Terpolymere davon mit aromatischen Monovinylpolymeren B ein. Exemplarische Dienhomopolymere sind diejenigen, die aus Diolefinkomponenten mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen hergestellt worden sind. Exemplarische aromatische Vinylpolymere sind diejenigen, die aus Monomeren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt worden sind. Beispiele konjugierter Dienmonomere und dergleichen, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, schließen 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und 1,3-Hexadien ein und aromatische Vinylkomponenten schließen Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluole und Vinylnaphthaline ein. Das konjugierte Dienmonomer und das aromatische Vinylmonomer werden normalerweise in Gewichtsverhältnissen von 90 : 10 bis 55 : 45, vorzugsweise von 80 : 20 bis 65 : 35 eingesetzt.

[0029] Bevorzugte Elastomere schließen Dienhomopolymere, wie Polybutadien und Polyisopren, und Copolymeren, wie Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), ein. Copolymeren können 99 bis 55 Gew.-% Dieneinheiten und 1 bis 45 Gew.-% aromatische Monovinyl- oder Trieneinheiten, insgesamt 100%, umfassen. Die Polymere und Copolymeren der vorliegenden Erfindung können 1,2-Mikrostrukturgehalte im Bereich von 10 bis 80% aufweisen, wobei die bevorzugten Polymere oder Copolymeren 1,2-Mikrostrukturgehalte von 25 bis 65 Gew.-% aufweisen, jeweils bezogen auf den Diengehalt. Das Molekulargewicht des Polymers, das gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, ist vorzugsweise so, dass eine mit Protonen gequenchte Probe eine Mooney-Viskosität des Gummis ($ML_4/100^\circ\text{C}$) von 2 bis 150 zeigt. Die Copolymeren und Terpolymere sind vorzugsweise statistische Polymere, die aus einer gleichzeitigen Copolymerisation der Monomere resultieren, wie es im Stand der Technik bekannt ist. Ebenso sind nicht-funktionalisiertes cis-Polybutadien-, Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM), Emulsionsstyrol-Butadien-Kautschuk, Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk (SIB) und Naturkautschuk eingeschlossen.

[0030] Die oben beschriebenen Copolymeren und Terpolymere konjugierter Diene und das Verfahren zu ihrer Herstellung sind auf den Gebieten des Kautschuks und der Polymere gut bekannt. Viele der Polymere sind kommerziell erhältlich. Es versteht sich, dass die Anwendung der vorliegenden Erfindung nicht auf irgendeinen speziellen Kautschuk beschränkt sein soll, der voranstehend eingeschlossen oder ausgeschlossen worden ist.

[0031] Zusätzlich dazu ist entdeckt worden, dass zur Verstärkung der Bindung zwischen dem Kautschuk und dem verstärkenden Füllstoff das Kautschukpolymer/die Kautschukpolymere mit verschiedenen Gruppen funktionaliert sein kann/können. Diese Gruppen können während der Polymerinitiierung und ebenso bei der Ter-

minierung eingeführt werden und dementsprechend kann man Polymere zur Verfügung stellen, die an einem Ende oder beiden Enden der Polymerkette funktionalisiert sind. Beispiele funktionalisierter Kautschukpolymere und damit verwandter Methoden sind Gegenstand mehrerer U.S.-Patente der Anmelderin, wie z. B. die U.S.-Patente Nrn. 5,866,650 und 5,659,056, auf deren Gegenstand hierin jeweils expressiv verbis Bezug genommen wird. Ebenso kann man funktionelle Gruppen entlang der Polymerkette anbringen. Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines der vorgenannten funktionalisierten Polymere bevorzugt, jedoch nicht vorgeschrieben.

[0032] Wenn beispielsweise mineralische Füllstoffe zusätzlich zu Siliciumdioxid und/oder Ruß in der Zusammensetzung verwendet werden, ist es bevorzugt, dass das Polymer eine Silanfunktionalität, wie z. B. durch die Verwendung eines Tetraethoxysilan- oder Methyltriphenoxyilan-Terminierungsmittels erhaltene verbleibende terminale Silylethoxy- oder Methylsilylphenoxygruppen, enthält.

[0033] Die elastomeren Polymere können als 100 Teile des Kautschuks im Laufflächenmaterialcompound verwendet werden oder sie können mit beliebigen, herkömmlicherweise verwendeten Laufflächenmaterialkautschuken vermischt sein, welche Naturkautschuk, synthetischen Kautschuk und Gemische davon einschließen. Derartige Kautschuke sind dem Fachmann gut bekannt und schließen synthetischen Polyisoprenkautschuk, Styrol/Butadien-Kautschuk (SBR), einschließlich Emulsions-SBRs, Polybutadien, Butylkautschuk, Neopren, Ethylen/Propylen-Kautschuk, Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuk (EPDM), Styrol-Isopren-Butadien-Kautschuk (SIB), Acrylnitril/Butadien-Kautschuk (NBR), Silikonkautschuk, die Fluorelastomere, Ethylen-Acrylkautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (EVA), Epichlorhydrinkautschuke, chlorierte Polyethylenkautschuke, chlorsulfonierte Polyethylenkautschuke, hydrierten Nitrilkautschuk, Tetrafluorethylen/Propylen-Kautschuk und dergleichen ein. Wenn die funktionalisierten Polymere mit herkömmlichen Kautschuken vermischt werden, können die Mengen weitreichend über einen Bereich schwanken, der 5 bis 99 Gew.-% des gesamten Kautschuks umfasst, wobei der herkömmliche Kautschuk bzw. die herkömmlichen Kautschuke den Rest zum gesamten Kautschuk (100 Teile) ausmacht/ausmachen. Es sollte offensichtlich sein, dass die minimale Menge primär vom Ausmaß der reduzierten Hysterese, die gewünscht wird, abhängt.

[0034] Verstärkende Füllstoffe können in der Laufflächenzusammensetzung in Mengen verwendet werden, die von 5 bis 100 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des Elastomers (phr) reichen. Im Allgemeinen gibt es zwei bevorzugte Arten von verstärkenden Füllstoffen, Ruß und Siliciumdioxid, und diese Füllstoffe können getrennt in einer Laufflächenmaterialzusammensetzung oder in Kombination miteinander eingesetzt werden. Diese Füllstoffmaterialien werden als Füllstoffmaterialien mit geringer Hysterese betrachtet. Während andere verstärkende Füllstoffe, die im Stand der Technik bekannt sind, ebenso in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, betrifft ihre Nützlichkeit und ihr Bezug zu den hierin diskutierten elektrischen leitfähigen Additiven nicht den wesentlichen Charakter der Erfindung. Siliciumdioxid wird in der Menge von 1 Gew.-Teil bis 100 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Kautschukpolymer (phr), vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 80 phr und am meisten bevorzugt in einer Menge von 5 bis 30 phr eingesetzt. Der verwendbare obere Bereich kann durch die hohe Viskosität, die durch Füllstoffe dieser Art verliehen wird, beschränkt sein. Einige kommerziell erhältliche Siliciumdioxide, die verwendet werden können, schließen Hi-Sil® 215, Hi-Sil® 233 und Hi-Sil® 190, hergestellt durch PPG Industries, ein. Ebenso kann eine Reihe von verwendbaren, im Handel erhältlichen Reinheitsgraden verschiedener Siliciumdioxide von der DeGussa Corporation, Rhone Poulenc und der J.M. Huber Corporation bezogen werden.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform wird amorphes Siliciumdioxid als ein Füllstoff für die Dienpolymer- oder Copolymer-Elastomer-enthaltende Laufflächenmaterialzusammensetzung verwendet. Siliciumdioxide werden im Allgemeinen als Nassverfahren-Siliciumdioxide, hydratisierte Siliciumdioxide klassifiziert, weil sie durch eine chemische Reaktion in Wasser hergestellt werden, aus dem sie als ultrafeine, sphärische Partikel präzipitiert werden. Diese Primärpartikel assoziieren stark zu Aggregaten, die sich wiederum weniger stark zu Agglomeraten kombinieren. Die Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode, ist das beste Maß für den verstärkenden Charakter unterschiedlicher Siliciumdioxide. Für Siliciumdioxide, die für die vorliegende Erfindung von Interesse sind, sollte die Oberfläche vorzugsweise im Bereich von 32 bis 400 m²/g liegen, wobei der Bereich von 100 bis 250 m²/g bevorzugter ist und der Bereich von 150 bis 220 m²/g am meisten bevorzugt ist. Der pH-Wert des Siliciumdioxid-Füllstoffs beträgt im Allgemeinen 5,5 bis 7 oder geringfügig darüber, vorzugsweise 5,5 bis 6,8.

[0036] Obwohl die vulkanisierbaren elastomeren Laufflächencompounds der vorliegenden Erfindung primär einen Siliciumdioxid-Füllstoff aufweisen, können die Polymere gegebenenfalls mit allen Formen von Ruß in Mengen compoundiert werden, die im Bereich von 0 bis 80 Gew.-Teilen pro 100 Teile Kautschuk (phr) liegen, wobei 1 bis 40 phr bevorzugt sind. Wenn Ruß zusammen mit Siliciumdioxid vorliegt, kann die Menge des Sili-

ciumdioxids auf einen so geringen Wert wie etwa 1 phr reduziert werden. Ansonsten liegt es auch allein in einer Menge von mindestens 5 phr vor. Wenn sowohl Siliciumdioxid als auch Ruß vorliegen, kann die Menge des Rußes in ähnlicher Weise einen so niedrigen Wert wie etwa 1 phr oder darunter annehmen, jedoch sollte ausreichend Siliciumdioxid vorliegen, so dass mindestens etwa 5 phr des verstärkenden Füllstoffs vorliegen.

[0037] Wie dem Fachmann bekannt ist, werden Elastomer-Compounds, wie sie hierin diskutiert werden, typischerweise Füllstoffe in einem Volumenanteil von 5 bis 25% beigelegt, was das Gesamtvolumen des/der zu gegebenen Füllstoff(e), dividiert durch das Gesamtvolumen des Elastomermaterials, ist. Obgleich die hierin ausgedrückten Mindestmengen für eine Durchführbarkeit sorgen, beträgt ein bevorzugter und verwendbarer Bereich des verstärkenden Füllstoffs, d. h., des Siliciumdioxids und des Rußes, dementsprechend 30 bis 100 phr.

[0038] Die Ruße können beliebige, üblicherweise erhältliche kommerziell hergestellte Ruße einschließen, jedoch sind diejenigen mit einer Oberfläche (EMSA) von mindestens 20 m²/g und bevorzugter mindestens 35 m²/g bis zu 200 m²/g oder darüber bevorzugt. Die Oberflächenwerte, die in dieser Anmeldung verwendet werden, sind gemäß dem ASTM-Test D-1765 bestimmt, der die Cetyltrimethylammoniumbromid-(CTAB)-Technik verwendet. Unter den verwendbaren Rußen sind Ofenruß, Kanalruße und Lampenruße. Spezieller schließen Beispiele der Ruße Superabrieb-Ofenruße (SAF), Hochabrieb-Ofenruße (HAF), Schnellextrusionsruße (FEF), feine Ofenruße (FF), Superabrieb-Ofenruße mittlerer Größe (ISAF), halbverstärkende Ofenruße (SRF), mittlere Verarbeitungs-Kanalruße, harte Verarbeitungs-Kanalruße und leitende Kanalruße ein. Andere Ruße, die verwendet werden können, schließen Acetylenruße ein. Gemische von zwei oder mehr der obigen Ruße können bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Russprodukts eingesetzt werden. Typische Werte für die Oberflächen von verwendbaren Rußen sind in der folgenden Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I

Ruße

ASTM-Bezeichnung (D-1765-82a)	Oberfläche (m ² /g) (D-3765)
N-110	126
N-220	111
N-339	95
N-330	83
N-351	74
N-550	42
N-660	35

[0039] Die Ruße, die in der Herstellung der erfindungsgemäßen Elastomerzusammensetzungen verwendet werden, können in Perlform oder als nicht-geperlte Flockenmasse vorliegen. Zum Zwecke einer einheitlicheren Vermischung ist nichtgeperlter Ruß bevorzugt.

[0040] Besonders nützlich ist FEF-Ruß (Schnellextrusions-Ofenruß), ein Ruß mit relativ ausgeprägter Struktur und einer hohen Teilchengröße, nämlich einer Teilchengröße von 40 mm und einer Oberfläche von 40 m²/g. Weitere Abhandlungen derartiger Ruße können in der Literatur gefunden werden. Beispiele dafür finden sich in The Vanderbilt Rubber Handbook, S. 408–424, RT Vanderbilt Co., Norwalk, CT 06855 (1979) und Rubber Technology, 2. Auflage, S. 51–59, Van Nostrand Reinhold Corporation (1973).

[0041] Wie voranstehend angemerkt, sind in der Reifenlaufflächen-Zusammensetzung ein oder mehrere Additive enthalten um für eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit zu sorgen. Diese Polymeradditive sind Poly(alkylenoxid)-enthaltende Polymere mit darin gelöstem Alkalimetallsalz. Der Begriff "gelöst" bedeutet, dass das Salz im Wesentlichen einheitlich im Polymer dispergiert worden ist und nicht mehr in kristalliner Form vorliegt.

[0042] Im Wesentlichen beliebige Poly(alkylenoxid)-Polymer/Alkalimetallsalz-Additive könnten in der vorlie-

genden Erfindung verwendet werden. Genauer gesagt ist das Additiv ein Kamm-Polymer, das Poly(alkylenoxid)-Seitenketten enthält, die mit dem Alkalimetallsalz imprägniert worden sind. Die Additive werden zu der Reifen-Lauflächenzusammensetzung in relativ geringen Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Kautschuk (phr) gegeben und besitzen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mindestens etwa 100.000 und bevorzugt mindestens etwa 1.000.000. Es wird offensichtlich, dass, während ionisch leitende Kamm-Polymere, die mit Metallsalzen imprägniert worden sind, in der Vergangenheit als eine Polymer-Elektrolytlösung in Batterien und dergleichen verwendet worden sind, diese Materialien bislang nicht compoundiert und in Reifenlauflächenformulierungen verwendet worden sind, wodurch ein modifiziertes Kautschukmaterial mit höherer elektrischer Leitfähigkeit erzeugt wird.

[0043] Bevorzugte Alkalimetallsalze schließen Lithiumsalze ein. Bevorzugter sind Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4) und Lithiumchlorid (LiCl). Es ist offensichtlich, dass das molare Verhältnis des Kations (z. B. Li^+) des verwendeten Salzes zu den verwendeten, im Folgenden diskutierten Alkylenoxidmonomeren vorzugsweise 0,01 bis 0,2 und bevorzugter 0,05 bis 0,07 beträgt. Während im Wesentlichen sämtliche Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymere zusammen mit dem Alkalimetallsalz unter Bildung des elektrisch leitfähigen Additivs, das gemäß den Konzepten der vorliegenden Erfindung gefordert wird, verwendet werden können, schließen bevorzugte Polymere entweder mit ungesättigten Gruppen (z. B. Vinyl) endverkappte Poly(alkylenoxid)-Copolymere oder gepropfte Polymere, die Poly(alkylenoxid) enthalten, ein.

[0044] Die mit ungesättigten Gruppen endverkappten Poly(alkylenoxid)-Copolymere schließen vorzugsweise ein mit ungesättigten Endgruppen verkapptes Poly(alkylenoxid)-Polymer mit niedrigem Molekulargewicht (d.h. niedriger als etwa 20.000 MWn) und ein kompatibles Polymer mit hohem Molekulargewicht (d.h. mindestens etwa 100.000 MWn) ein, die dazu geeignet sind, ein Kamm-Polymer mit Poly(alkylenoxid)-Seitenketten zu liefern. Der Begriff "mit ungesättigten Gruppen endverkappt" bedeutet, dass das Polymer an einem seiner Enden mit einer ungesättigten Gruppe funktionalisiert ist. Bevorzugte ungesättigte Gruppen, die zur Verwendung im Polymer geeignet sind, schließen diejenigen ein, die aus der Gruppe, bestehend aus Vinyl, Acrylat, Methacrylat und Fumarat, um nur einige wenige zu nennen, ausgewählt sind. Am bevorzugtesten ist ein Vinyl-endverkapptes Poly(alkylenoxid)-Copolymer.

[0045] Die anderen bevorzugten Polymere sind gepropfte Polymere, die Poly(alkylenoxid) enthalten. Man hat gefunden, dass Poly(alkylenoxide) aufgrund des niedrigen Molekulargewichts vieler Poly(alkylenoxide) dazu neigen, bei Konzentrationen von über etwa 4 phr aus den Kautschukzusammensetzungen auszubluten, sogar wenn es mit einem Alkalimetallsalz, wie Lithiumtetrafluoroborat (LiBF_4) oder Lithiumchlorid (LiCl) umgesetzt wird. Um dieses Problem zu überwinden, kann ein Maleinsäureanhydrid-enthaltendes Polymer mit dem Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymer unter Ausbildung des gewünschten gepropften Polymers umgesetzt werden.

[0046] Insbesondere sollte der Poly(alkylenoxid)-Teil des gepropften Polymers ein Molekulargewicht besitzen, das niedrig genug ist, zu verhindern, dass es bei Verwendungstemperaturen auskristallisiert, und zu verhindern, dass das Alkalimetallsalz aus dem Polymer "herausgedrückt" wird. Daher sollte das Poly(alkylenoxid)-enthaltende Polymer vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 100 und 20.000 und bevorzugter zwischen 300 und 400 vor der Umsetzung mit dem Maleinsäureanhydrid-enthaltenden Polymer besitzen. Umgekehrt neigt dieses niedrige Molekulargewicht jedoch dazu, ein Ausbluten des Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymers aus dem Kautschuk zu verursachen. Folglich wird ein Maleinsäureanhydrid-enthaltendes Polymer, das vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 100.000 vor jeglicher Umsetzung aufweist, vorzugsweise mit dem Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymer umgesetzt, wobei das Reaktionsprodukt daraus ein darin gelöstes Alkalimetallsalz (z. B. Lithium) aufweist.

[0047] Die erfindungsgemäßen Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymere sind vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus Monohydroxypoly(alkylenoxid)-Polymeren und Aziridin-endüberkappten Poly(alkylenoxid)-Polymeren ausgewählt und schließen bevorzugter Poly(ethylenoxid), Poly(propylenoxid), Poly(tetrahydrofuran) und Blockcopolymere sowie statistische Copolymere davon und aliphatische und aromatische Etherderivate und Fettsäureesterderivate davon ein. Wenn sie mit einem Maleinsäureanhydrid-enthaltenden Polymer umgesetzt worden sind, bilden die Monohydroxypoly(alkylenoxid)-Polymere in Kombination mit den Maleinsäureanhydrid-enthaltenden Polymere Poly(alkylenoxid)ester-Kamm-Polymere, in denen die Poly(alkylenoxid)-Anteile darauf befindliche Seitenketten sind.

[0048] Die verwendeten Maleinsäureanhydrid-enthaltenden Polymere können beliebige aus einer Anzahl verschiedener Polymere sein, welche Poly(alkylvinyl-co-maleinsäureanhydrid), Poly(styrol-co-maleinsäureanhydrid), Poly(substituiertes styrol-co-maleinsäureanhydrid) und Poly(α -olefin-comaleinsäureanhydrid) ein-

schließen. Vorzugsweise macht das Maleinsäureanhydrid mindestens etwa 10 Gew.-% des Maleinsäureanhydrid-enthaltenden Polymers aus.

[0049] Die vorliegenden elektrisch leitfähigen Additive können auf beliebige, im Stand der Technik bekannte Weise synthetisiert werden. Im Allgemeinen kann das Additiv jedoch bei einer Temperatur von etwa 100°C in einem Plastographen durch Vermischen eines Poly(alkylenoxid)/Maleinsäureanhydrid-enthaltenden Polymers mit einem Alkalimetallsalz hergestellt werden. Der Poly(alkylenoxid)/Maleinsäureanhydrid-enthaltende Anteil enthält vorzugsweise ein Polyethylenglykol- oder Polypropylenglykol-Segment als Homopolyether, ein mit dem Polyether modifiziertes organisches Polyol und ein Kohlenwasserstoff-Polymer, das mit Polyether- oder Kamm-Polymeren mit Oligooxyalkylen-Seitenketten blockpolymerisiert worden ist.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Poly(methylvinylether-alt-maleinsäureanhydrid)-g-poly(ethylenglykol)methylether/Lithiumtetrafluoroborat-Additiv synthetisiert, indem zunächst 20 bis 30 Gew.-% Poly(methylvinylether-alt-maleinsäureanhydrid) mit einem Molekulargewicht von etwa 2.000.000 in einen auf etwa 139°C vorerwärmten Plastographen gegeben werden. Die Rotorgeschwindigkeit kann auf etwa 80 UpM eingestellt werden. Nach etwa 1 Minute können 60 bis 70 Gew.-% Poly(ethylenglykol)monomethylether mit einem Molekulargewicht von etwa 350 in den Plastographen gegeben werden und man lässt für weitere etwa 6 Minuten bei 80 UpM mischen. Danach können 1 bis 10 Gew.-% Lithiumtetrafluoroborat (Aldrich, 98%) zugesetzt werden und im Plastographen für weitere etwa 8 Minuten bei 80 UpM vermischt werden, wodurch das resultierende Additiv, ein klares braunes Material, erzeugt wird. Es ist offensichtlich, dass der Poly(alkylenoxid)ether im Überschuss verwendet wird um die vollständige Verwendung des Lithiumsalzes zu gewährleisten. In einer anderen alternativen Ausführungsform kann ein Poly(methylvinylether-alt-maleinsäureanhydrid)-g-poly(ethylenglykol)methylether/Lithiumchlorid-Additiv synthetisiert werden, indem der Plastograph anfänglich auf etwa 100°C vorgewärmt wird und 20 bis 30 Gew.-% Poly(methylvinylether-alt-maleinsäureanhydrid) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 1.300.000 zugegeben werden. Die Mischergeschwindigkeit wird wieder auf 80 UpM eingestellt und nach etwa 1 Minute können 60 bis 70 Gew.-% Poly(ethylenglykol)methylether mit einem Molekulargewicht von etwa 350 in den Plastographen gegeben werden und man lässt für weitere etwa 7 Minuten bei 80 UpM rühren, bevor schließlich 1 bis 10 Gew.-% Lithiumchlorid zugegeben werden und weitere etwa 8 Minuten durchmischt wird, wobei das Lithiumsalz in der gemischten Verbindung vollständig in Lösung geht. Typischerweise ist das Material eine klebrige Paste.

[0051] Ohne an die Theorie gebunden zu sein, glaubt man, dass das ionisch leitfähige Additiv, das eine polare Verbindung ist, selbst an den Siliciumdioxid-Füllstoff, der ebenso polar ist, durch Polar-Polar-Wechselwirkungen bindet, und daher glaubt man allgemein, das Siliciumdioxid in ausreichender Weise zu umhüllen um für elektrische Leitfähigkeiten der Reifenlaufflächenzusammensetzung zu sorgen.

[0052] Es ist ebenso offensichtlich, dass die elektrisch leitfähigen Additive in Siliciumdioxid-enthaltenden Reifenlaufflächenzusammensetzungen besonders nützlich sind, obwohl man glaubt, dass die elektrische Leitfähigkeit von gut dispergiertem Ruß ebenso verbessert werden kann. Typischerweise wird wie in vielen Reifen sowohl Siliciumdioxid als auch Ruß verwendet. Wo Siliciumdioxid verwendet wird, ist es häufig üblich, einen Haftvermittler, wie beispielsweise ein Silan, zuzugeben um in einem gehärteten Kautschukmaterial, welches Siliciumdioxid als Füllstoff enthält, gute physikalische Eigenschaften zu erhalten. Häufig bestehen Haftvermittler aus einem Silan, das mindestens eine erste Einzelkomponente oder -gruppierung (wie beispielsweise ein Silanteil), die dazu in der Lage ist, mit der Siliciumdioxidoberfläche zu reagieren, und ebenso eine zusätzliche Gruppierung besitzt, die dazu in der Lage ist, mit dem Kautschuk in Wechselwirkung zu treten, insbesondere mit einem Schwefel-vulkanisierbaren Kautschuk, der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen oder eine Unsaättigung enthält. Üblicherweise ist die zusätzliche Gruppierung Schwefel in Form eines Polysulfids und insbesondere eine Polysulfidbrücke zwischen den ersten Gruppierungen. Auf diese Weise fungiert der Haftvermittler dann als eine verknüpfende Brücke zwischen dem Siliciumdioxid und dem Kautschuk und verstärkt dadurch den Kautschuk-verstärkenden Aspekt des Siliciumdioxids. Die gegenüber Kautschuk reaktive Gruppe der Komponente, nämlich diese zusätzliche Gruppierung, eines derartigen Haftvermittlers kann beispielsweise eine oder mehrere aus Gruppen, wie Mercapto-, Amino-, Vinyl-, Epoxy- und Schwefelgruppen, vorzugsweise eine Schwefel- oder Mercaptogrupplierung und bevorzugter Schwefel in Form eines Polysulfids als eine Polysulfidbrücke zwischen mindestens zwei der ersten Gruppierungen sein.

[0053] Zahlreiche Haftvermittler und Kompatibilisierungsmittel sind zur Verwendung in der Kombination von Siliciumdioxid und Kautschuk bekannt. Haftvermittler und Kompatibilisierungsmittel auf Siliciumdioxidbasis, die in der vorliegenden Erfindung besonders geeignet und bevorzugt sind, umfassen Silan-Haftvermittler und/oder Silan-Kompatibilisierungsmittel, die Polysulfidkomponenten oder -strukturen enthalten, wie beispielsweise Tri-alkoxyorganosilanpolysulfide, wie beispielsweise Bis (3-trialkoxsilylorgano)polysulfide, die 2 bis 8 Schwefel-

atome in einer Polysulfidbrücke enthalten, wie beispielsweise Bis(3-trithoxysilylpropyl)tetrasulfid (Si69) und diejenigen Alkylalkoxysilane der Formel $(R_1)_2Si(OR_2)_2$ oder $R_1Si(OR_2)_3$, worin die Alkoxygruppen gleich oder verschieden sind; wobei jedes R_1 unabhängig aliphatische Gruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische Gruppen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen oder aromatische Gruppen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatische Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische Gruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder aromatische Gruppen mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen umfasst; und wobei jedes R_2 unabhängig 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält. Repräsentative Beispiele schließen Octyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, (3-Glycidoxypipryl)trimethoxysilan, (3-Glycidoxypipryl)triethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Cyclohexyltrimethoxysilan, Cyclohexyltrioxysilan, Dimethyldimethoxysilan, 3-Chlorpropyltrioxysilan, Methacryloyltrimethoxysilan, i-Butyltriethoxysilan und dergleichen ein. Von diesen ist Bis(3-trithoxysilylpropyl)tetrasulfid (Si69) bevorzugt.

[0054] Alternativ dazu kann die vorliegende Erfindung die Gegenwart eines oder mehrerer Verarbeitungshilfsmittel mit Siliciumdioxid verwenden um das Silan (Si69) zu ersetzen, was eine gleiche Verarbeitbarkeit des vulkanisierbaren Compounds und eine geringere Hysterese des vulkanisierten Materials ohne Verlust bezüglich anderer gemessener physikalischer Eigenschaften ergibt. Diese Verarbeitungshilfsstoffe schließen Fettsäureester hydrierter und nichthydrierter C_5 - und C_6 -Zucker, z. B. Sorbin, Mannitose und Arabinose, ein. Diese Verbindungen besitzen mindestens 3 Hydroxylgruppen und eine bis 3,5 Estergruppen (Sesquiester). Ebenso geeignet sind Polyoxyethylenderivate davon. Repräsentative Beispiele schließen die Sorbitanoleate, einschließlich Monooleat, Dioleat, Trioleat und Sesquioleat, ebenso wie die Sorbitanester von Laurat-, Palmitat- und Stearatfettsäuren und Polyoxyethylenderivate davon ein.

[0055] Die Füllstoff-verstärkten, elastomeren Formulierungen der vorliegenden Erfindung können auf eine herkömmliche Weise mit bekannten Vulkanisierungsmitteln in einer Menge von 0,2 bis 5 phr vulkanisiert oder gehärtet werden. Beispielsweise können Schwefel- oder Peroxid-basierte Härtungssysteme eingesetzt werden. Für eine allgemeine Beschreibung geeigneter Vulkanisierungsmittel kann auf Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, Wiley Interscience, N.Y. 1982, Bd. 20, Seiten 365–468, und insbesondere auf "Vulcanization Agents and Auxiliary Materials", Seiten 390–402, verwiesen werden. Vulkanisierungsmittel können allein oder in Kombination verwendet werden.

[0056] Im Schwefel-Härtungssystem, wenn es in Zusammensetzungen der Erfindung verwendet wird, wird Schwefel vorzugsweise in Mengen von 0,2 phr bis 5 phr eingesetzt, wobei etwa 1,7 phr bevorzugt sind. Zusätzlich kann die Härtungseinheit einen oder mehrere Beschleuniger oder ein oder mehrere Vulkanisierungsmittel vorsehen, die Dithiocarbamat-Beschleuniger, einschließlich den Metalldialkyldithiocarbamaten, wie beispielsweise Zinkdibutylthiocarbamat (ZDBDC), Zinkdiethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat und Eisen(III)-dimethyldithiocarbamat; und Thiazolbeschleuniger einschließlich 2-Mercaptobenzothiazol, den Benzothiazoldisulfiden, wie beispielsweise Mercaptobenzothiazoldisulfid (MBTS), und den Benzothiazolsulfenamiden, wie beispielsweise N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, einschließen, jedoch nicht auf diese beschränkt sind. Andere verwendbare Beschleuniger, die mit den EPDM-Terpolymeren eingesetzt werden können, schließen 2,2'-Dibenzothiazyldisulfid, Tetramethylthiuramdisulfid, 4,4'-Dithiomorpholin, Dipentamethylthiuramhexasulfid (DPTH), Tetramethylthiurammonosulfid, Tetramethylthiuramdisulfid (TMTDS), N-tert.-Butyl-2-benzothiasulfenamid (TBBS, Zink-O,O'-dibutylphosphorodithioat und dergleichen ein. Spezielle Vulkanisierungssysteme können ferner davon abhängen, wie die Zusammensetzung zu verwenden ist. Zusätzlich werden derartige Systeme von den gewünschten Vulkanisierungsbedingungen, beispielsweise den Vulkanisierungszeiten, den Vulkanisierungstemperaturen und dem Vulkanisierdruck, abhängen.

[0057] Es ist offensichtlich, dass die voranstehenden Beschleuniger nicht ausschließlich genannt werden und dass andere Vulkanisierungsmittel, deren Wirksamkeit beim Härteten von Elastomeren im Stand der Technik bekannt ist, ebenso verwendet werden können. Bezüglich einer Liste zusätzlicher Vulkanisierungsmittel wird auf The Vanderbilt Rubber Handbook, RT Vanderbilt Co., Norwalk, Connecticut 06855 (1979) verwiesen.

[0058] Die erfindungsgemäßen Reifenlaufflächenzusammensetzungen können durch Compoundieren oder Vermischen des Elastomers mit einem verstärkenden Füllstoff, wie Siliciumdioxid, Ruß oder Kombinationen davon, dem elektrischen leitfähigen Additiv und anderen herkömmlichen Elastomer-Additiven, einschließlich zusätzlicher Füllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien, Antiozonisierungsmittel, Verarbeitungsölen, Wachsen, Stearinäure, Pigmenten und dergleichen, unter Verwendung einer standardmäßigen Kautschuk-Mischapparatur, wie beispielsweise eines auf etwa 175°C vorgewärmten Plastographen, und erneutem Vermahlen mit etwas zusätzlichem Ruß und erforderlichenfalls einem Silan-Haftvermittler, wie beispielsweise Si69, bei einer leicht geringeren Temperatur (etwa 140°C) hergestellt werden. Schwefel oder andere Härtemittel können zusammen mit Zinkoxid und beliebigen wünschenswerten Beschleunigern bei einer Temperatur von etwa 110°C

zugesetzt werden und bei etwa 165°C für 20 Minuten gehärtet werden. Obwohl die voranstehende Verfahrensweise bevorzugt ist, ist es offensichtlich, dass beliebige, im Stand der Technik bekannte Verfahrensweisen, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Reifenlaufflächenzusammensetzungen geeignet sind, verwendet werden können.

[0059] Nach der Vulkanisierung der erfindungsgemäßen Füllstoffverstärkten Zusammensetzung durch verschiedene Methoden, die gut bekannt und dem Fachmann auf dem Gebiet der Reifenproduktion leicht ersichtlich sind, kann die Zusammensetzung für die Verwendung auf einer Reifenkarkasse als eine Reifenlauffläche geformt, formgepresst oder in anderer Weise geformt werden. Insbesondere die Verbundlaufflächenzusammensetzung wird im Allgemeinen vor dem Härteten auf die Reifenkarkasse aufgebracht und enthält ein Laufflächenmuster. Die Verbundlauffläche wird auf die Reifenkarkasse in einer derartigen Art und Weise aufgebracht, dass sie für eine Oberfläche sorgt, die mit der Straße in Kontakt tritt. Die Verbundreifenlauffläche kann für das Ableiten elektrostatischer Aufladungen sorgen, die sich in pneumatischen Reifen und dergleichen anreichern, indem sie die elektrostatischen Aufladungen weiter auf die Straßenoberfläche abführen. Bemerkenswerterweise behält die erfindungsgemäße Laufflächenzusammensetzung ihre ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften bei, während sie ebenso für eine verbesserte Schnee- und Estraktion sorgt, eine ausgezeichnete Nässe- und Trockentraktion sowie ein Handling aufrecht erhält, wie es für viele Reifenlaufflächenzusammensetzungen mit Siliciumdioxid-Füllstoff gefunden wird. Um die Durchführung der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, sind die nachfolgenden Beispiele hergestellt und getestet worden, wie es im nachfolgend offenbarten experimentellen Teil beschrieben ist. Die Beispiele sollten jedoch nicht als Beschränkung des Umfangs der Erfindung angesehen werden. Die Ansprüche dienen der Definition der Erfindung.

Beispiele

Allgemeines Experimentieren

[0060] Um die Durchführung der Erfindung exemplarisch darzulegen, wurden Reifenlaufflächenzusammensetzungen mit Siliciumdioxid-Füllstoff, die gemäß der Konzepte der vorliegenden Erfindung zur Verwendung auf Reifen geeignet sind, hergestellt und Tests bezüglich Leitfähigkeit und physikalischen Eigenschaften unterzogen. Die Reifenlaufflächenformulierungen sind in folgender Tabelle II gezeigt.

Tabelle II

Siliciumdioxid-Formulierungen mit leitfähigem Polymer

Compound Nr.	1	2	3	4	5	6
Styrol-Butadien-Kautschuk	75	75	75	75	75	75
Naturkautschuk	25	25	25	25	25	25
Ruß	32	32	32	32	32	32
Siliciumdioxid	30	30	30	30	30	30
Stearinsäure	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Wachs	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
Antistatisches Additiv, phr	0	0,5	1	2	4	8

Tabelle II

Siliciumdioxid-Formulierungen mit leitfähigem Polymer

Compound Nr.	1	2	3	4	5	6
Ruß/Silan-Haftvermittler	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3	3/3
Zinkoxid	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Beschleuniger	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Salz	-	LiBF ₄				
M/EO	-	0,054	0,054	0,054	0,054	0,054

[0061] Insbesondere wurde jede Probe unter Verwendung einer herkömmlichen Reifenlaufflächenformulierung, die ein Kautschukgemisch aus 75 Gew.-Teilen Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und 25 Gew.-Teilen Naturkautschuk enthielt, compoundiert. Ein ungefähr 50 : 50-Gemisch aus Ruß und Siliciumdioxid wurde als verstärkender Füllstoff für die Compounds verwendet. Compound Nr. 1 (die Kontrolle) enthielt kein elektrisch leitfähiges Additiv, während Compounds Nr. 2 bis 6 verschiedene Mengen im Bereich von 0,5 bis 8 Gew.-Teilen des elektrisch leitfähigen Additivs Poly(methylvinylether-alt-maleinsäureanhydrid)-g-poly(ethylenglykol)methylether/Lithiumtetrafluorborat zugegeben wurden. Dieses Additiv wurde synthetisiert, indem zunächst etwa 20 g Poly(methylvinylether-alt-maleinsäureanhydrid), das von Aldrich bezogen werden kann und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 1.130.000 besitzt, in einen auf etwa 138,9°C vorgewärmten Plastographen gegeben wurden. Die Rotorgeschwindigkeit wurde auf etwa 80 UpM eingestellt. Nach etwa 1 Minute wurden etwa 48,8 Gramm Poly(ethylenglykol)monomethylether, das ebenso von Aldrich bezogen werden kann und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 350 aufweist, in den Plastographen gegeben und man ließ weitere sechs Minuten lang bei 80 UpM mischen. Danach wurden etwa 5 Gramm Lithiumtetrafluorborat, LiBF₄, (Aldrich, 98%) zugegeben und im Plastographen für zusätzliche 8 Minuten bei 80 UpM zugemischt, wodurch das resultierende Additiv, ein klares braunes Material, hergestellt wurde. Der Poly(ethylenglykol)methylether wurde im Überschuss verwendet um die vollständige Verwendung des Lithiumsalzes zu gewährleisten und molekulare Verhältnis der Lithiumionen zu den Ethylenoxidmonomeren wurde als 0,054 berechnet.

[0062] Die physikalischen Testergebnisse und die Testergebnisse bezüglich elektrischer Leitfähigkeit, die an den in Tabelle II aufgeführten Compounds durchgeführt worden sind, sind in Tabelle III dargestellt.

Tabelle III

Physikalische Testergebnisse der Siliciumdioxid-Formulierung

Probennummer	1	2	3	4	5	6
Mooney-Viskosität						
ML 1 + 4/130°C	62,5	61,3	59,4	57,5	55,4	50,1
T80 (s)	8,5	8,1	8,1	7,7	7,4	7,1
Monsanto-Härtung bei 165°C						
ML (torq)	2,64	2,74	2,68	2,51	2,47	2,14
MH (torq)	15,57	18,59	18,3	18,39	18,36	17,68
Ts2 (min; s)	2,51	3,03	3,19	3,18	3,22	2,38
Tc90 (min; s)	11,01	8,48	8,38	7,54	7,53	6,46
$\tan \delta$ bei MH	0,109	0,122	0,128	0,113	0,104	0,092
Zeit bis 175°F in MB, min	5	4	4	3,75	3,75	3,83
Ringzug bei 24°C						
50% Modul, psi	219	231	230	229	231	218
100% Modul, psi	431	453	455	454	456	426
200% Modul, psi	1076	1114	1122	1126	1098	1026
300% Modul, psi	1965	2000	2012	2020	1941	1812
Zugfestigkeit, psi	3144	2982	2832	2958	2844	2831
% Dehnung	429	408	390	404	405	425
Bruchenergie in lbs/in³	5807	5255	4789	5167	5048	5273
Ringzug bei 100°C						
50% Modul, psi	180	180	183	186	178	183
100% Modul, psi	356	364	371	370	356	360
200% Modul, psi	888	920	921	930	885	882
Zugfestigkeit, psi	1504	1394	1272	1433	1254	1530
% Dehnung	287	267	248	272	257	302
Bruchenergie in lbs/in³	1822	1579	1373	1683	1398	2045
Ringriss bei 171°C, ppi	111	113	102	109	90,9	99,9

Tabelle III

Physikalische Testergebnisse der Siliciumdioxid-Formulierung

Probennummer	1	2	3	4	5	6
Pendelrückprall bei 24°C	42,8	42	42,2	42	41,6	42,8
Pendelrückprall bei 65°C	53,2	54,2	54,8	54,4	54,2	54,8
New Lambourn bei 65%, g Verlust	0,1409	0,1474	0,1477	0,1349	0,1394	0,148
New Lambourn bei 65%, INDEX	1,00	0,96	0,95	1,04	1,01	0,95
Wet Stanleay London (#/std)	56	58	56	59	57	58
Shore A, bei RT (Spitze)	69	70,7	70,1	69,8	71,1	69,5
Dispersionsindex #1, %	88,4	94,7	85,7	93,7	96,5	88
Rheometrische Daten bei 3,14 rad/s						
tan δ bei 7% Dehnung und 24°C	0,177	0,1734	0,1705	0,1775	0,171	0,1679
G (Mpa) bei 7% Dehnung und 24°C	0,616	0,611	0,648	0,653	0,618	0,627
Δ G' (Mpa) bei 24°C	4,059	3,773	4,075	4,119	3,647	3,734
G' (Mpa) bei 14,5% Dehnung und 24°C	2,72	2,838	3,064	2,985	2,919	2,99
tan δ bei 7% Dehnung und 65°C	0,125	0,1221	0,1214	0,1221	0,1168	0,1181
G (Mpa) bei 7% Dehnung und 65°C	0,361	0,348	0,364	0,357	0,341	0,348
Δ G' (Mpa) bei 65°C	2,338	2,44	2,616	2,432	2,335	2,403
G' (Mpa) bei 14,5% Dehnung und 65°C	2,435	2,454	2,556	2,511	2,507	2,465
Spezifischer Volumenwiderstand-Modell 803B Probe auf 0,1"-Platte						
Elektrischer Widerstand, Ohm	1,40E+09	4,70E+08	3,00E+08	3,50E+08	100E+08	2,10E+07
Durchschnittliche Dicke, in	0,106	0,109	0,106	0,108	0,110	0,107
Spezifischer Volumenwiderstand Ohm·cm	3,24E+10	1,05E+10	6,94E+09	7,91E+09	2,22E+09	4,79E+08

[0063] Auf Basis der Ergebnisse der durchgeführten Tests, wie in Tabelle III aufgeführt, ist es offensichtlich, dass die erfindungsgemäßen Reifenlaufflächenformulierungen mit Siliciumdioxid-Füllstoff, die eine Poly(alkylenoxid)ester-Verbindung mit einem darin gelösten hygroskopischen Salz enthielten, eine um etwa zwei Größenordnungen bei Proben ähnlicher Dicke verbesserte elektrische Leitfähigkeit zeigten. Die Leitfähigkeit der Proben kann als reziproker Wert des spezifischen Volumenwiderstands, wie in Tabelle III gezeigt, (1/Ohm·cm) bestimmt werden. Aus einer gründlichen Analyse der rheometrischen Daten ist es ebenso klar, dass die Zugabe des Additivs für eine bessere Dispersion des Siliciumdioxids und des Rußes innerhalb der compoundierten Proben sorgte, während es im Wesentlichen dieselben physikalischen Eigenschaften hinsichtlich Viskosität, Elastizitätsmodul und Shore-A-Härte wie das Compound (Nr. 1) beibehielt, das überhaupt kein elektrisch leitfähiges Additiv verwendet.

[0064] Folglich sollte es aus den voranstehenden Tests und der Beschreibung klar sein, dass ein Reifen, der eine Verbundlaufflächenstruktur der hierin offenbarten Art besitzt, elektrostatische Aufladungen effektiv ableitet, die sich in einem Reifen aufbauen können, während die Handling-Eigenschaften und die Traktion bei Nässe und im Trockenen ebenso wie den Verschleiß des Reifens nach wie vor verbessert und ferner die Hysterese verringert werden.

[0065] Damit sollte es ersichtlich sein, dass die erfindungsgemäße Verbundlauffläche hinsichtlich des Ableitens elektrostatischer Aufladung oder der Verhinderung der Anreicherung einer derartigen Aufladung in Reifen hochgradig effektiv ist. Die Erfindung ist besonders zur Verwendung in pneumatischen Reifen, Radial- und Diagonalreifen geeignet, ist jedoch nicht darauf beschränkt. Auf Basis der voranstehenden Offenbarung sollte es nun offensichtlich sein, dass die Verwendung der hierin beschriebenen Verbundlaufflächenstruktur die zuvor aufgeführten Aufgaben erfüllen wird. Es ist daher selbstverständlich, dass sämtliche offensichtlichen Variatio-

nen in den Umfang der beanspruchten Erfindung fallen und dass somit die Auswahl der Elemente spezieller Komponenten ermittelt werden kann, ohne vom hierin offenbarten und beschriebenen Erfindungsgedanken abzuweichen. Insbesondere sind erfundungsgemäße Kautschukzusammensetzungen nicht notwendigerweise auf die voranstehend erwähnten beschränkt. Andere Kautschukzusammensetzungen mit ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie die zuvor beschriebenen können dafür ersatzweise eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Reifenlaufflächenzusammensetzung mit verbesserten elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften, umfassend:
100 Gewichtsteile eines vulkanisierbaren, zur Verwendung in einem Reifen geeigneten Elastomers; 1 bis 100 Gewichtsteile eines verstärkenden Siliziumdioxid-Füllstoffs pro 100 Teile des Elastomers; und 0,1 bis 15 Gewichtsteile eines elektrisch leitfähigen Additivs, das ein Poly(alkylenoxid)-enthaltendes Polymer mit einem in dem Polymer gelösten Alkalimetallsalz enthält, pro 100 Teile des Elastomers.
2. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach Anspruch 1, die darüber hinaus 1 bis 80 Gewichtsteile Ruß umfasst.
3. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, in der das Elastomer ein Dienhomopolymer oder ein Copolymer oder Terpolymer eines Dienmonomers und eines Monomers, das aus der Gruppe, bestehend aus einem Monovinylaromatischen Monomer und einem Trienmonomer, ausgewählt ist, einschließt.
4. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Zusammensetzung einen natürlichen Kautschuk einschließt.
5. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das elektrisch leitfähige Additiv aus der Gruppe, bestehend aus Kammpolymeren mit Poly(alkylenoxid)-Seitenketten, ausgewählt ist, wobei in den Polymeren ein Alkalimetallsalz gelöst ist.
6. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Poly(alkylenoxid)-enthaltende Polymer ein Vinyl-endüberkapptes Poly(alkylenoxid)-Copolymer oder ein Ppropfpolymer ist, das Poly(alkylenoxid) enthält.
7. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Ppropfpolymer das Reaktionsprodukt eines Poly(alkylenoxid)-enthaltenden Polymers, das aus der Gruppe, bestehend aus Monohydroxypoly(alkylenoxid)-Polymeren und Aziridin-endüberkappten Poly(alkylenoxid)-Polymeren, ausgewählt ist, und eines Maleinsäureanhydrid-enthaltenden Polymers ist.
8. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach Anspruch 7, worin die Monohydroxypoly(alkylenoxid)-Polymere aus der Gruppe, bestehend aus Poly(ethylenoxid)-poly(propylenoxid), Poly(tetrahydrofuran) und Blockcopolymeren und statistischen Polymeren davon sowie aliphatischen und aromatischen Etherderivaten und Fettsäureesterderivaten davon ausgewählt sind.
9. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin das Alkalimetallsalz ein Lithiumsalz ist.
10. Reifenlaufflächenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, worin das elektrisch leitfähige Additiv aus der Gruppe, bestehend aus Poly(methylvinylether-alt-maleinsäureanhydrid)-g-poly(ethylenglykol)methylether/Lithiumtetrafluoroborat und Poly(methylvinylether-alt-maleinsäureanhydrid)-gpoly(ethylenglykol)methylether/Lithiumchlorid, ausgewählt ist.
11. Reifen mit verbesserter elektrostatischer Dissipation, der eine Reifenlaufflächenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 verwendet.
12. Verfahren zum Ableiten elektrischer Ladung aus Reifen, das den Schritt des Anbringens einer Verbundlauffläche auf die Reifenkarkasse vor dem Härteln umfasst, wobei die Lauffläche für ein Laufflächenmuster sorgt und eine mit der Straße in Eingriff kommende Oberfläche aufweist, wobei die Verbundlauffläche eine Reifenlaufflächenzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen