(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 37 524 T2** 2008.12.04

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 208 165 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 37 524.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/22712**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 957 561.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/021715**
(86) PCT-Anmeldetag: **17.08.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **29.03.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **19.12.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.12.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C09C 1/30*** (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

149758 P	**19.08.1999**	**US**
172308 P	**17.12.1999**	**US**
203427 P	**10.05.2000**	**US**
636312	**11.08.2000**	**US**

(73) Patentinhaber:
PPG Industries Ohio, Inc., Cleveland, Ohio, US; Dow Corning Corp., Auburn, Mich., US

(74) Vertreter:
Fleischer, Godemeyer, Kierdorf & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:
OKEL, Timothy A., Trafford, PA 15085, US; HAHN, James R., Midland, MI 48640, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG CHEMISCH MODIFIZIERTER FÜLLSTOFFE**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von chemisch behandelten Füllstoffen. Insbesondere betrifft diese Erfindung Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger oder amorpher Füllstoffe mit minimalen Gehalten an Kohlenstoff und Schwefel, einem minimalen Silanumsatzindex und einer minimalen Standard-Zugfestigkeit bei 300% Dehnung. Ganz besonders betrifft diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines funktionalisierten und hydrophobierten Füllstoffes, der hiernach als ein „modifizierter Füllstoff" bezeichnet wird, der die Effizienz der Herstellung polymerer Zusammensetzungen wie bei der Verarbeitung von Kautschuk und die Leistungsfähigkeit von polymerisierten oder gehärteten Produkten, z. B. Reifen, verbessert.

[0002] Bei der Herstellung von polymeren Zusammensetzungen ist es üblich, Füllstoffe einzubringen, um die physikalischen Eigenschaften des Polymers zu verbessern. Die Oberflächen solcher Füllstoffe werden oft modifiziert, um die Reaktivität und demzufolge die zwei- und dreidimensionale Kupplung des Füllstoffes innerhalb der polymeren Zusammensetzung zu verstärken. Es ist in der Kautschukindustrie üblich, Ruß und andere verstärkende Füllstoffe in natürlichen und synthetischen Kautschuk einzubringen, um die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Kautschukvulkanisats zu verbessern. Füllstoffe, die verwendet werden, um solche polymeren Zusammensetzungen zu verstärken, umfassen natürliche und synthetische Füllstoffe.

[0003] Einer der grundsätzlichen rußfreien Füllstoffe, die in der Kautschukindustrie verwendet werden, ist amorphe Fällungskieselsäure. Dieser siliciumhaltige Füllstoff wird verwendet, um eine verbesserte Zugfestigkeit, Reißbeständigkeit und Abriebbeständigkeit dem Kautschukvulkanisat zu vermitteln. Füllstoffe aus Kieselsäure werden auch in Kombination mit Rußen verwendet, um eine maximale Meilenleistung für die Reifen von Passagierfahrzeugen und Reifen von Geländewagen zu erhalten, z. B. Reifen für Minen- und Forstwirtschaftsbetriebe und für Straßenbauzubehör. Solche Anwendungen haben sich gut etabliert. Wenn sie als der einzige verstärkende Füllstoff verwendet werden, dann stellen Füllstoffe aus Kieselsäure, die nicht gut verteilt und/oder in dem Kautschuk gekoppelt sind, nicht die gesamte Verbesserungsleistung zur Verfügung, die durch die Verwendung von Ruß allein erhalten wird. Dies wird am leichtesten in Kautschukvulkanisaten beobachtet, die für Reifen, z. B. für Reifenprofile, verwendet werden.

[0004] Es wurden verschiedene Kupplungsmittel, z. B. Titanate, Zirconate und Silane, zur Verwendung mit Füllstoffen vorgeschlagen, wenn solche Füllstoffe in polymere Zusammensetzungen, z. B. Kautschuk, eingebracht werden, um die Leistungsfähigkeit des Kautschukvulkanisats zu verbessern. Unter den verschiedenen Kopplungsmitteln aus Organosilan, die für eine solche Verwendung vorgeschlagen wurden, sind die Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfide, z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid. Es wurde berichtet, dass die Verwendung von geeigneten Mengen solcher Kupplungsmittel, insbesondere von 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, in mit kieselhaltigem Füllstoff verstärkten synthetischen Kautschuken wenigstens eine gleichwertige Leistung im Vergleich zu mit Ruß verstärkten synthetischen Kautschuken in mehreren physikalischen Schlüsseleigenschaften zur Verfügung stellt, wie dem Modul bei 300%, der Zugfestigkeit und der Abriebbeständigkeit.

[0005] Die hohen Kosten von Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfiden und die Zeit und Energie, die erforderlich sind, um diese in polymere Zusammensetzungen einzumischen, haben die allgemeinere Verwendung von kieselhaltigen Füllstoffen als grundsätzlichen verstärkenden Füllstoff in Kautschukanwendungen mit großen Volumen behindert. Das U.S. Patent 4,436,847 beschreibt das Erhöhen der Effizienz von Silankupplungsmitteln, z. B. Kupplungsmitteln aus Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfiden, durch Verwendung eines Alkoxysilans in Kombination mit dem Silan zur Bildung einer Kupplungszusammensetzung. In einer spezifischen Ausführungsform, die in dem '847-Patent beschrieben wird, wird die Silankupplungszusammensetzung mit dem kieselsäurehaltigen Füllstoff in einer geeigneten, nicht reaktiven Flüssigkeit formuliert, die in Bezug auf die Kupplungszusammensetzung und den kieselsäurehaltigen Füllstoff chemisch inert ist, um ein Additiv zur Kautschukverarbeitung, d. h. ein Kieselsäure-Silan-Konzentrat, herzustellen.

[0006] U.S. Patent Nr. 5,116,886 beschreibt ein Zwei-Schritt-Verfahren, bei dem die Oberfläche von natürlichen oder synthetischen Oxid- oder Silicatfüllstoffen durch Verwendung bestimmter Organosiliciumverbindungen modifiziert wird. In dem ersten Schritt wird die Organosiliciumverbindung intensiv mit dem Füllstoff bei einer Temperatur unter 60°C vermischt. In dem zweiten Schritt wird die homogene Mischung einer Temperatur von 60 bis 160°C zur Vervollständigung der Oberflächenmodifikation des Füllstoffes ausgesetzt.

[0007] U.S. Patent 5,908,660 beschreibt auch ein Zwei-Schritt-Verfahren zur Herstellung von hydrophober Kieselsäure. In dem ersten Schritt wird eine wässrige Suspension von Fällungskieselsäure mit einer Organosiliciumverbindung in der Gegenwart einer katalytischen Menge einer Säure in Kontakt gebracht, um die Hydrophobierung der Fällungskieselsäure zu bewirken. In dem zweiten Schritt wird die wässrige Suspension der

hydrophoben Fällungskieselsäure mit einem nicht wassermischbaren, organischen Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis des Lösungsmittels zu der Kieselsäure von mehr als 5:1 in Kontakt gebracht, um die Trennung der hydrophoben Fällungskieselsäure von der wässrigen Phase zu bewirken.

[0008] Es wurde nun herausgefunden, dass ein verbesserter modifizierter Füllstoff, z. B. ein teilchenförmiges oder amorphes anorganisches Oxid, das durch einen Kohlenstoffgehalt von mehr als 1 Gewichtsprozent, einen Schwefelgehalt von mehr als 0,1 Gewichtsprozent, einen Silanumsatzsindex (hiernach beschrieben) von wenigstens 0,3 und eine Standard-Zugfestigkeit bei 300% Dehnung (auch hiernach beschrieben) von 7 oder mehr gekennzeichnet ist, hergestellt werden kann. Das in dem U.S. Patent 5,908,660 beschriebene Verfahren kann verbessert und verwendet werden, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung durch die Verwendung einer bestimmten Kombination von funktionalisierenden und hydrophobierenden Mitteln in einer wässrigen Suspension aus anorganischem Oxid mit einem pH-Wert von 2,5 oder weniger und das Behandeln der sauren wässrigen Suspension der modifizierten Füllstoffe mit Säureneutralisationsmitteln zur Erhöhung des pH-Wertes der Suspension in einen Bereich von 3,0 bis 10 herzustellen.

[0009] Wie es hierin verwendet wird, ist ein Funktionalisierungsmittel eine reaktive Chemikalie, die bewirken kann, dass ein anorganisches Oxid kovalent an die polymere Zusammensetzung gebunden wird, in der es verwendet wird. Ein Hydrophobierungsmittel ist eine Chemikalie, die an ein anorganisches Oxid binden und/oder damit assoziieren kann, und zwar in dem Ausmaß, dass es eine Verringerung der Affinität des anorganischen Oxids für Wasser bewirkt und gleichzeitig die Affinität des anorganischen Oxids für die organische polymere Zusammensetzung erhöht, in der es verwendet wird.

[0010] Die zuvor erwähnte Standard-Zugfestigkeit bei 300% Dehnung (SZF @ 300%) von wenigstens 7 oder mehr zeigt eine verbesserte Verstärkung der Kautschukzusammensetzung an. Eine verbesserte Verstärkung übersetzt sich in eine Verbesserung der mechanischen Beständigkeit des Produkts, die sich durch erhöhte Reißfestigkeit, Härte und Abriebbeständigkeit nachweisen lässt. Zusätzlich zu den verbesserten Eigenschaften hat der modifizierte Füllstoff den Vorteil, dass er weniger Zeit und Energie erfordert, um in die polymere Zusammensetzung eingebracht zu werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Anders als in den Durchführungsbeispielen oder wo dies anderweitig angezeigt wird, sind alle Zahlen, die Mengen, Verhältnisse, Bereiche, etc., die hierin verwendet werden, als in allen Fällen durch den Begriff „ungefähr" modifiziert zu verstehen.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines chemisch modifizierten Füllstoffs durch

i) In-Kontakt-Bringen einer sauren wässrigen Suspension eines amorphen oder teilchenförmigen anorganischen Oxids, ausgewählt aus Fällungskieselsäure, kolloidaler Kieselsäure oder Mischungen davon, mit einem Kupplungsmittel, um eine saure wässrige Suspension eines chemisch modifizierten Füllstoffs auszubilden, wahlweise in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und/oder eines wassermischbaren Lösungsmittels, und Gewinnen dieses Füllstoffs, wobei als dieses Kupplungsmittel eine Kombination von
(a) Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und
(b) schwefelfreien metallorganischen Verbindung(en), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel II wiedergegeben sind:

$$R^1_aMX_{(4-a)} \qquad \text{II}$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel III wiedergegeben sind:

$$R^2_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \qquad \text{III}$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel IV wiedergegeben sind:

$$R^3_{2d}Si_dO_d \qquad \text{IV}$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel V wiedergegeben sind:

$$(R^2_3Si)_kNR^4_{(3-k)} \qquad \text{V}$$

und einer Mischung dieser metallorganischen Verbindungen, worin jedes M unabhängig voneinander Silicium, Titan oder Zirconium ist, jedes R^1 unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist oder R^1 eine organofunktionelle Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, worin diese Funktionalität Amino, Carbonsäure, Carbinolester oder Amido ist, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Amino, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Acyloxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, a die ganze Zahl 1, 2 oder 3 ist, jedes R^2 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, unter der Voraussetzung, dass wenigstens 50 Mol-% der R^2-Substituenten Kohlenwasserstoffgruppen sind, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, c eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 ist, jedes R^3 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und d eine ganze Zahl von 3 bis 20 ist, jedes R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und k gleich 1 oder 2 ist, wobei dieses Halo oder Halogen ausgewählt ist aus Chlor, Fluor, Brom oder Iod,
in einem Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von wenigstens 0,05:1 in einer wässrigen Suspension von anorganischem Oxid mit einem pH von 2,5 oder weniger verwendet wird, und
ii) Behandeln der sauren wässrigen Suspension des chemisch modifizierten Füllstoffs mit Säureneutralisationsmittel(n), um den pH der Suspension in einen Bereich von 3,0 bis 10 zu erhöhen.

[0013] Eine alternative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines chemisch modifizierten Füllstoffs durch
i) In-Kontakt-Bringen einer sauren wässrigen Suspension eines amorphen oder teilchenförmigen anorganischen Oxids, ausgewählt aus Fällungskieselsäure, kolloidaler Kieselsäure oder Mischungen davon, mit einem Kupplungsmittel, um eine saure wässrige Suspension eines chemisch modifizierten Füllstoffs auszubilden, wahlweise in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und/oder eines wassermischbaren Lösungsmittels, und Gewinnen dieses Füllstoffs, wobei als dieses Kupplungsmittel eine Kombination von
(a) Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und mercaptometallorganischem Material in einem Gewichtsverhältnis von Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid zu mercaptometallorganischem Material von wenigstens mehr als 1:1 und
(b) schwefelfreien metallorganischen Verbindung(en), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel II wiedergegeben sind:

$$R^1_aMX_{(4-a)} \qquad \text{II}$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel III wiedergegeben sind:

$$R^2_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \qquad \text{III}$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel IV wiedergegeben sind:

$$R^3_{2d}Si_dO_d \qquad \text{IV}$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel V wiedergegeben sind:

$$(R^2_3Si)_kNR^4_{(3-k)} \qquad \text{V}$$

und einer Mischung dieser metallorganischen Verbindungen, worin jedes M unabhängig voneinander Silicium, Titan oder Zirconium ist, jedes R^1 unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist oder R^1 eine organofunktionelle Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, worin diese Funktionalität Amino, Carbonsäure, Carbinolester oder Amido ist, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Amino, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Acyloxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, a die ganze Zahl 1, 2 oder 3 ist, jedes R^2 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, unter der Voraussetzung, dass wenigstens 50 Mol-% der R^2-Substituenten Kohlenwasserstoffgruppen sind, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, ist, c eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 ist, jedes R^3 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und d eine ganze Zahl von 3 bis 20 ist, jedes R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und k gleich 1 oder 2 ist, wobei dieses Halo oder Halogen ausgewählt ist aus Chlor, Fluor, Brom oder Iod,
in einem Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von wenigstens 0,05:1 in einer wässrigen Suspension von anorganischem Oxid mit einem pH von 2,5 oder weniger verwendet wird, und

ii) Behandeln der sauren wässrigen Suspension des chemisch modifizierten Füllstoffs mit Säureneutralisationsmittel(n), um den pH der Suspension in einen Bereich von 3,0 bis 10 zu erhöhen.

[0014] Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung kann durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, das in solch einem Füllstoff resultiert, d. h. einem anorganischen Oxid mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise wenigstens 1,5 Gewichtsprozent und mehr bevorzugt wenigstens 2,0 Gewichtsprozent; einem Schwefelgehalt von mehr als 0,1 Gewichtsprozent, vorzugsweise wenigstens 0,3 Gewichtsprozent und mehr bevorzugt wenigstens 0,6 Gewichtsprozent; einem Silanumsatzindex von wenigstens 0,3, vorzugsweise wenigstens 0,4 und am meisten bevorzugt wenigstens 0,5, und einer Standard-Zugfestigkeit bei 300% Dehnung von wenigstens 7,0, vorzugsweise wenigstens 7,5 und mehr bevorzugt wenigstens 8,0. Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich durch eine modifizierte Brunauer-Emmett-Teller (BET)-, d. h. eine Einzelpunktoberfläche von 20 bis 350 m^2/g, vorzugsweise 40 bis 300 m^2/g und am meisten bevorzugt 100 bis 200 m^2/g, einen pH von 5 bis 10, vorzugsweise von 5,5 bis 9,5, mehr bevorzugt von 6,0 bis 9,0 und am meisten bevorzugt einen pH von 6,5 bis 7,5, oder der pH des Produktes kann im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen; einen mittels Soxhlet-extrahierbaren Prozentanteil Kohlenstoff von weniger als 30%, vorzugsweise weniger als 25% und mehr bevorzugt weniger als 20%, z. B. 15%, gekennzeichnet sein. Die Verfahren zur Bestimmung der zuvor genannten Eigenschaften des modifizierten Füllstoffes werden in Beispiel 9 beschrieben.

[0015] Der Füllstoff, der verwendet wird, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung herzustellen, ist ein anorganisches Oxid, das aus Fällungskieselsäure, kolloidaler Kieselsäure oder Mischungen davon ausgewählt wird. Zudem ist das anorganische Oxid ein Material, das zur Verwendung in verschiedenen Formgebungs-, Verarbeitungs- oder Beschichtungsverfahren einschließlich Spritzgussformen, Laminieren, Spritzpressen, Formpressen, Kautschukverarbeiten, Beschichten (wie Tauchen, Pinseln, Klingenbeschichten, Rollenbeschichten, Siebdruckbeschichten, Drucken, Sprühbeschichten und Ähnliches), Gießen und Ähnlichem geeignet ist.

[0016] Vorzugsweise ist das anorganische Oxid, das verwendet wird, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung herzustellen, eine Fällungskieselsäure des Typs, der üblicherweise zur Verarbeitung mit Kautschuk eingesetzt wird. Verschiedene kommerziell verfügbare Kieselsäuren, die zur Verwendung in dieser Erfindung herangezogen werden können, umfassen Kieselsäuren, die kommerziell von PPG Industries unter dem Markennamen Hi-Sil mit den Bezeichnungen 210, 243, etc. verfügbar sind; Kieselsäuren, die von Rhone-Poulenc mit zum Beispiel den Bezeichnungen Z1165MP und Z165GR verfügbar sind, sowie Kieselsäuren, die von der Degussa AG mit zum Beispiel den Bezeichnungen VN2 und VN3, etc. verfügbar sind.

[0017] Die Fällungskieselsäure, die verwendet wird, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung herzustellen, kann zum Beispiel durch saure Fällung aus Lösungen von Silicaten, z. B. Natriumsilicat, hergestellt werden. Das Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure beschränkt die vorliegende Erfindung nicht und wird von den gewünschten Eigenschaften der Kieselsäure wie Oberfläche und Teilchengröße, die für eine gegebene Anwendung erforderlich sind, abhängen.

[0018] Die BET-Oberfläche der Fällungskieselsäure, die bei der Herstellung der modifizierten Kieselsäure der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird im Allgemeinen in einem Bereich von 50 m^2/g bis 1.000 m^2/g liegen und wird vorzugsweise in einem Bereich von 100 m^2/g bis 500 m^2/g liegen.

[0019] Die Fällungskieselsäure, die verwendet wird, um die modifizierte Kieselsäure herzustellen, kann in der Form einer wässrigen Suspension aus Herstellungsstadien vorliegen, die dem Trocknungsschritt vorangehen, wie eine Schlämmung, die während der Fällung gebildet wird, oder als ein erneut verflüssigter Filterkuchen. Die Suspension kann auch durch das erneute Dispergieren getrockneter Kieselsäure in einem wässrigen und/oder organischen Lösungsmittel gebildet werden. Die Konzentration der hydrophilen gefällten Kieselsäure in der wässrigen und/oder organischen Suspension ist nicht kritisch und kann in einem Bereich von ungefähr 1 bis 90 Gewichtsprozent liegen. Vorzugsweise liegt die Konzentration der hydrophilen Fällungskieselsäure in einem Bereich von 1 bis 50 Gewichtsprozent und mehr bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 20 Gewichtsprozent.

[0020] Der Silanumsatzindex wird durch die Gleichung $T^3/(T^1 + T^2 + T^3)$ definiert. Die Werte für T^1, T^2 und T^3 werden durch ^{29}Si Festphasen-NMR bestimmt und stellen umgesetzte Silaneinheiten dar. Der Silanumsatzindex stellt eine Anzeige des Grades der Umsetzung oder Vernetzung der Silane auf benachbarten Si-Atomen und miteinander zur Verfügung. Je größer die Indexzahl ist, desto größer ist der Grad der Vernetzung zwischen dem Silan, der Kieselsäureoberfläche und benachbarten Silanen. T^1 stellt eine Silaneinheit dar, die chemisch

an einer Stelle an entweder die Kieselsäureoberfläche oder ein anderes Silan gebunden ist. T^2 stellt eine Silaneinheit dar, die chemisch an zwei Stellen an entweder ein Si-Atom auf der Kieselsäureoberfläche und an ein benachbartes Silan gebunden ist, an zwei benachbarte Silane oder an zwei benachbarte Si-Atome der Oberfläche gebunden ist, d. h. teilweise vernetzte Strukturen hat. T^3 stellt eine Silaneinheit dar, die chemisch an drei Stellen an entweder ein Si-Atom auf der Kieselsäureoberfläche und zwei benachbarte Silane, zwei Si-Atome und ein Silan oder drei Silaneinheiten gebunden ist.

[0021] Es wird angenommen, dass ein metallorganischer Reaktantenumsatzindex, der mit dem Silanumsatzindex vergleichbar ist, entwickelt werden kann und durch die Fachleute auf dem Gebiet der Kupplungsmittel verwendet werden kann, um den Grad der Umsetzung oder Vernetzung von Zirconaten und/oder Titanaten (allein oder in Kombination mit Silanen) mit anorganischem Oxid und sich selbst zur Verfügung zu stellen.

[0022] Die Standard-Zugfestigkeit bei 300% Dehnung wird unter Verwendung eines Standard-Verarbeitungsprotokolls bestimmt. Das Standardverarbeitungsprotokoll, das hierin beschrieben wird, umfasst nicht die Zugabe von freien oder ungebundenen Kupplungsmitteln zu der Kautschukcharge. Dies ist ein wichtiger Unterschied, da andere Modulwerte bei 300% von mehr als 7,0 berichtet haben. Siehe das U.S. Patent 5,705,137. In diesem Patent wurde während der Verarbeitung des Kautschukes Silan X 50-S, ein Kieselsäure/Kautschuk-Kupplungsmittel, hinzugegeben. Typischerweise erfordert die Zugabe solcher Kupplungsmittel zu einer Kautschukcharge mehr Zeit zum Mischen durch den Mischer.

[0023] Die organischen polymeren Zusammensetzungen, z. B. Kunststoff und/oder Harz, zu denen der modifizierte Füllstoff gegeben werden kann, umfassen im Wesentlichen jeden organischen Kunststoff und/oder Harz. Mit umfasst in dieser Definition sind Kautschukcompounds. Solche Polymere werden in Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vierte Ausgabe, 1996, Band 19, S. 881–904 beschrieben. Der modifizierte Füllstoff kann zu dem Polymer oder den polymerisierbaren Komponenten davon gemischt werden, während die physikalische Form des Polymers oder der polymerisierbaren Komponenten in einer flüssigen oder mischbaren Form wie einer Lösung, Suspension, als Latexdispersion und Ähnliches, vorliegt. Die polymeren Zusammensetzungen, die den modifizierten Füllstoff enthalten, können in jeder Weise, die auf dem Gebiet bekannt ist, gemahlen, gemischt, geformt und gehärtet werden, um einen polymeren Gegenstand mit darin eingebracht 10 bis 150 Teilen pro 100 Teile des Polymers mit dem modifizierten Füllstoff herzustellen. Geeignete Polymere umfassen im Wege eines Beispiels thermoplastische und wärmehärtende Harze, Kautschukcompounds und andere Polymere mit elastomeren Eigenschaften.

[0024] Die Polymere können Alkydharze, ölmodifizierte Alkydharze, ungesättigte Polyester, natürliche Öle, (z. B. Leinsamen, Tung, Sojabohnen), Epoxide, Nylonarten, thermoplastische Polyester (z. B. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat), Polycarbonate, d. h. thermoplastische und wärmehärtende, Polyethylene, Polybutylene, Polystyrole, Polypropylene, Ethylen-Propylen-Co- und Terpolymere, Acrylverbindungen (Homopolymere und Copolymere der Acrylsäure, der Acrylate, der Methacrylate, der Acrylamide, von deren Salzen, von Hydrohalogeniden, etc.), phenolische Harze, Polyoxymethylen (Homopolymere und Copolymere), Polyurethane, Polysulfone, Polysulfidkautschuke, Nitrocellulosen, Vinylbutyrate, Vinylverbindungen (vinylchlorid- und/oder vinylacetathaltige Polymere), Ethylcellulose, Celluloseacetate und -butyrate, Viskoserayon, Schellack, Wachse, Ethylencopolymere (z. B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Acrylat-Copolymere), organische Kautschuke und Ähnliche sein.

[0025] Die Menge des modifizierten Füllstoffes, die in der polymeren Zusammensetzung verwendet werden kann, kann im Bereich von 5 bis zu 70 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Kunststoffzusammensetzung liegen. Zum Beispiel liegt die typische Menge des modifizierten Füllstoffes, der in einem ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol)-Copolymer verwendet wird, bei 30 bis 60 Gewichtsprozent, für Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymer bei 5 bis 20 Gewichtsprozent, für aliphatische Polyketone bei 15 bis 30 Gewichtsprozent, für Alkydharze (für Farben und Tinten) bei 30 bis 60 Gewichtsprozent, für thermoplastische Olefine bei 10 bis 30 Gewichtsprozent, für Epoxyharze bei 5 bis 20 Gewichtsprozent, für Ethylen-Vinylacetat-Copolymer bei bis zu 60 Gewichtsprozent, für Ethylen-Ethylacetat-Copolymer bei bis zu 80 Gewichtsprozent, für Flüssigkristallpolymeren (FKP) bei 30 bis 70 Gewichtsprozent, für phenolische Harze bei 30 bis 60 Gewichtsprozent und in Polyethylen ist die Menge üblicherweise mehr als 40 Gewichtsprozent.

[0026] Organische Kautschuke sind besonders bevorzugt. Beispiele solcher Kautschuke umfassen natürliches Kautschuk; solche, die durch die Homopolymerisation von Butadien und dessen Homologen und Derivaten gebildet werden, wie: Cis-1,4-polyisopren; 3,4-Polyisopren; cis-1,4-Polybutadien; trans-1,4-Polybutadien; 1,2-Polybutadien; und solche, die durch die Copolymerisation von Butadien und dessen Homologen und Derivaten mit einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren gebildet werden, die eine ethylenische Un-

gesättigtheit enthalten, wie Styrol und dessen Derivate, Vinylpyridin und dessen Derivate, Acrylnitril, Isobutylen und alkylsubstituierte Acrylate wie Methacrylat. Beispiele umfassen Styrol-Butadien-Copolymerkautschuk, das aus verschiedenen Prozentanteilen Styrol und Butadien besteht und je nach Bedarf verschiedene Isomere von Butadien einsetzt (hiernach „SBR"); Terpolymere aus Styrol-, Isopren- und Butadienpolymeren und deren verschiedenen Isomere; auf Acrylnitril basierende Copolymer- und Terpolymerkautschukzusammensetzungen und auf Isobutylen basierende Kautschukzusammensetzungen oder eine Mischung derselben, wie es in zum Beispiel den U.S. Patenten Nr. 4,530,959; 4,616,065; 4,748,199, 4,866,131; 4,894,420; 4,925,894; 5,082,901 und 5,162,409 beschrieben wird.

[0027] Andere geeignete organische Polymere sind Copolymere von Ethylen mit anderen Olefinen mit hohem Alphaanteil wie Propylen, Buten-1 und Penten-1 und einem Dienmonomer. Die organischen Polymere können Block-, statistische oder sequenzielle Polymere sein und können durch Emulsions- (z. B. e-SBR) oder Lösungspolymerisationsverfahren (z. B. s-SBR) hergestellt werden. Zusätzliche Polymere, die verwendet werden können, umfassen solche, die teilweise oder vollständig polymerisiert sind, einschließlich gekoppelte oder sternverzweigte Polymere. Zusätzliche spezifische Beispiele von funktionalisierten organischen Kautschuken umfassen Polychlorpren-, Chlorbutyl- und Brombutylkautschuk sowie bromierten Isobutylen-Co-Paramethylstyrol-Kautschuk. Die bevorzugten organischen Kautschukarten sind Polybutadien, s-SBR und Mischungen derselben.

[0028] Vorzugsweise ist die polymere Zusammensetzung ein härtbarer Kautschuk. Der Begriff „härtbarer Kautschuk" ist dazu vorgesehen, sowohl natürlichen Kautschuk wie auch dessen verschiedene Rohmaterialien und wiederverwerteten Formen sowie verschiedene synthetische Kautschuke zu umfassen. Zum Beispiel könnte härtbarer Kautschuk Kombinationen aus SBR und Butadienkautschuk (BR), SBR, BR und natürlichem Kautschuk und jede anderen Kombinationen von Materialien umfassen, die zuvor als organische Kautschuke offenbart wurden. In der Beschreibung dieser Erfindung können die Begriffe „Kautschuk", „Elastomer" und „kautschukartiges Elastomer" austauschbar verwendet werden, es sei denn, dies wird anderweitig angezeigt. Die Begriffe „Kautschukzusammensetzung", „verarbeiteter Kautschuk" und „Kautschukcompound" werden austauschbar verwendet, um Kautschuk zu bezeichnen, das mit verschiedenen Inhaltsstoffen und Materialien gemischt oder vermischt wurde, und solche Begriffe sind den Fachleuten auf dem Gebiet der Mischung oder Verarbeitung von Kautschuk wohlbekannt.

[0029] Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung kann durch die Verwendung von Schritt A allein oder beiden Schritten A und B zur Herstellung von hydrophober Kieselsäure und pyrogener Kieselsäure, wie es jeweils in den U.S. Patenten 5,908,660 und 5,919,298 beschrieben wird, mit den folgenden Änderungen hergestellt werden. Die Menge der verwendeten Säure resultiert in einem pH von 2,5 oder weniger in der wässrigen Suspension, vorzugsweise einem pH von 2,0 oder weniger und mehr bevorzugt einem pH von 1,0 oder weniger und am meisten bevorzugt einem pH von 0,5 oder weniger; die verwendete modifizierende Chemikalien ist eine Kombination aus einem Bis(alkoxysilylalkyl)polysuifid und einer schwefelfreien metallorganischen Verbindung, die hiernach als eine schwefelfreie metallorganische Verbindung bezeichnet wird, und zwar in einem Gewichtsverhältnis des Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfids zu der schwefelfreien metallorganischen Verbindung von wenigstens 0,05:1, vorzugsweise 0,05:1 bis 10:1, mehr bevorzugt 0,1:1 bis 5:1 und am meisten bevorzugt 0,2:1 bis 2:1, z. B. 0,5:1 bis 1:1 oder das Gewichtsverhältnis kann im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen; und nachdem die chemische Behandlungsreaktion vollständig ist, wird die Säure (entweder in situ durch die Hydrolyse der halogenierten metallorganischen Verbindungen generiert oder hinzugegeben) neutralisiert. Nach der Beendigung der chemischen Behandlungsreaktion wird der pH der resultierenden wässrigen Suspension typischerweise auf einen pH im Bereich von 3 bis 10 erhöht. Die Neutralisationsmittel können von jeder Art sein, der typischerweise verwendet wird, um den pH einer sauren Lösung zu erhöhen, so lange die Eigenschaften des modifizierten Füllstoffes nicht nachteilig beeinträchtigt werden. Geeignete Neutralisationsmittel umfassen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid und Natriumbicarbonat. Die Neutralisation des modifizierten Füllstoffes kann auch durch die Zugabe von gasförmigem Ammoniak zu der wässrigen Lösung während des Sprühtrocknens erreicht werden.

[0030] Die in Schritt (A) verwendete Säure kann von vielen organischen und/oder anorganischen Typen sein. Der bevorzugte Säurekatalysator ist anorganisch. Beispiele von geeigneten Säurekatalysatoren umfassen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Benzolsulfonsäure. Es kann ein Säurekatalysator oder bei Bedarf eine Mischung aus zwei oder mehreren Säurekatalysatoren eingesetzt werden. Wenn der metallorganische Reaktant zum Beispiel ein Chlorsilan ist, dann kann die katalytische Menge der Säure in situ durch Hydrolyse des Chlorsilans oder die Umsetzung des Chlorsilans direkt mit Hydroxylen des anorganischen Oxids generiert werden.

[0031] Die Temperatur, bei der Schritt (A) durchgeführt wird, ist nicht kritisch und liegt üblicherweise in dem Bereich von 20°C bis 250°C, obwohl bei Bedarf etwas geringere oder etwas höhere Temperaturen verwendet werden können. Die Reaktionstemperatur wird von den verwendeten Reaktanten, z. B. der bzw. den metallorganischen Verbindung(en), der Säure und, falls es verwendet wird, einem Co-solvenz abhängen. Vorzugsweise wird Schritt (A) bei Temperaturen in dem Bereich von 30°C bis 150°C durchgeführt, obwohl Schritt (A) bei der Rückflusstemperatur der Schlämmung durchgeführt werden kann, die in Schritt (A) verwendet wird, wenn dieses gewünscht wird.

[0032] In der zuvor beschriebenen Reaktion kann die modifizierende Chemikalie oder das Kupplungsmittel eine Kombination aus Funktionalisierungsmittel(n) anstelle des Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfids und eines Hydrophobierungsmittels(n) anstelle einer schwefelfreien metallorganischen Verbindung sein. Die Kombination aus Funktionalisierungs- und Hydrophobierungsmitteln kann in den gleichen Gewichtsverhältnissen verwendet werden, wie sie für die Kombination des Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfids mit der schwefelfreien metallorganischen Verbindung spezifiziert werden. Beispiele der reaktiven Gruppen, die das Funktionalisierungsmittel enthalten kann, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Vinyl, Epoxy, Glycidoxy und (Meth)acryloxy. Es können die reaktiven Gruppen des Funktionalisierungsmittels auch Sulfid-, Polysulfid- und Mercaptogruppen unter der Voraussetzung sein, dass sie nicht mit den Reaktanten in Verbindung stehen, die durch die chemischen Formeln I und VII dargestellt werden, die hierin umfasst sind. Die Hydrophobierungsmittel umfassen Materialien, sind aber nicht auf diese Chemikalien eingeschränkt, wie natürliche oder synthetische Fette und die und die schwefelfreien metallorganischen Verbindungen, die durch die chemischen Formeln II, III, IV und V wiedergegeben werden, sowie Mischungen solcher Hydrophobierungsmittel.

[0033] Der erste Schritt des In-Kontakt-Bringens der sauren wässrigen Suspension eines anorganischen Oxids mit einer Kombination aus Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und einer schwefelfreien metallorganischen Verbindung, vorzugsweise einer schwefelfreien Organosiliciumverbindung, kann zudem die Zugabe eines wassermischbaren Lösungsmittels in Mengen umfassen, die ausreichen, um dessen Umsetzung mit dem anorganischen Oxid zu erleichtern. Das Lösungsmittel wirkt als ein Phasentransfermittel, das die Wechselwirkung der Kombination aus hydrophoben Schwefel- und schwefelfreien metallorganischen Verbindungen mit dem hydrophilen anorganischen Oxid beschleunigt. Wenn es verwendet wird, dann macht die Menge des wassermischbaren organischen Lösungsmittels typischerweise wenigstens 5 Gewichtsprozent der wässrigen Suspension, mehr bevorzugt von 15 bis 50 Gewichtsprozent und am meisten bevorzugt von 20 bis 30 Gewichtsprozent der wässrigen Suspension aus, oder der Gewichtsprozentanteil kann zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen. Geeignete wassermischbare Lösungsmittel umfassen zum Beispiel Alkohole wie Ethanol, Isopropanol und Tetrahydrofuran. Vorzugsweise wird Isopropanol als das wassermischbare organische Lösungsmittel verwendet.

[0034] Es kann in dem ersten Schritt auch ein oberflächenaktives Mittel entweder in Kombination mit dem wassermischbaren organischen Lösungsmittel oder anstelle des wassermischbaren organischen Lösungsmittels in einer Menge verwendet werden, die ausreicht, um die chemische Modifikation des anorganischen Oxids mit dem Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und der schwefelfreien metallorganischen Verbindung zu erleichtern. Das oberflächenaktive Mittel kann nicht-ionisch, anionisch, kationisch, amphoter oder eine Mischung solcher oberflächenaktiver Mittel unter der Voraussetzung sein, dass es keine nachteilige Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit des resultierenden chemisch modifizierten anorganischen Oxids in seiner vorgesehene Verwendung hat. Typischerweise wird das oberflächenaktive Mittel, wenn es eingesetzt wird, in einer Menge von 0,05 bis 10 Gewichtsprozent der wässrigen Suspension, mehr bevorzugt von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent und am meisten bevorzugt von 0,1 bis 3 Gewichtsprozent eingesetzt, oder der Gewichtsprozentanteil kann zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen.

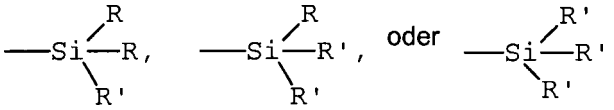
[0035] Repräsentative Beispiele von geeigneten oberflächenaktiven Mitteln umfassen Alkylphenolpolyglykolether, z. B. p-Octylphenolpolyethylenglykol (20 Einheiten) ether, p-Nonylphenolpolyethylenglykol (20 Einheiten) ether, Alkylpolyethylenglykolether, z. B. Dodecylpolyethylenglykol (20 Einheiten) ether, Polyglykole, z. B. Polyethylenglykol 2000, Alkyltrimethylammoniumsalze, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid (oder das Bromid), Dialkyldimethylammoniumsalze, z. B. Dilauryldimethylammoniumchlorid, Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzolsulfonate, z. B. Natrium-p-dodecylbenzolsulfonat, Natrium-p-nonylbenzolsulfonat, Alkylhydrogensulfate, z. B. Laurylhydrogensulfat, und Alkylsulfate, z. B. Laurylsulfat. Das oberflächenaktive Mittel kann zum Beispiel auch ein Polysiloxanpolymer oder Copolymer mit einem allylendblockierten Polyethylenoxid sein.

[0036] Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfide, die verwendet werden, um die modifizierten Füllstoffe der vorliegenden Erfindung herzustellen, werden in den U.S. Patenten 3,873,489 und 5,580,919 beschrieben und werden durch

die folgende Formel I wiedergegeben:

$$Z\text{-alk-}S_{n'}\text{-alk-}Z, \qquad I$$

in der Alk ein zweibindiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 6 und mehr bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen ist; n' eine ganze Zahl von 2 bis 12 ist und Z:



ist, worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ist und R' eine Alkoxygruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4, mehr bevorzugt 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine gerad- oder verzweigtkettige Alkylmercaptogruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist. Die R- und R'-Gruppen können gleich oder verschieden sein. Die zweibindige Alk-Gruppe kann eine gerad- oder verzweigtkettige, eine gesättigte oder ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe oder eine cyclische Kohlenwasserstoffgruppe sein. Die hochreinen Organosilandisulfide, die in dem U.S. Patent 5,580,919 offenbart werden, erfordern, dass 80 Prozent von n' in der Formel I gleich 2 ist.

[0037] Beispielhafte Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfide umfassen: das Bis(2-trialkoxysilylethyl)polysulfid, bei dem die Trialkoxygruppe Trimethoxy, Triethoxy-, Tri(methylethoxy), Tripropoxy, Tributoxy, etc. bis zu Trioctyloxy ist und das Polysulfid ist das Di-, Tri- Tetra-, Penta- und Hexasulfid. Es kann auch das entspreche Bis(3-trialkoxysilylpropyl)-, Bis(3-trialkoxysilylisobutyl), Bis(4-trialkoxysilylbutyl)-, etc. bis zu Bis(6-trialkoxysilylhexyl)polysulfid verwendet werden. Bevorzugt sind die relativ einfach konstruierten Organosilane einschließlich das Bis(3-trimethoxy-, -triethoxy- und -tripropoxysilylpropyl)polysulfid, nämlich die Di-, Tri- und Tetrasulfide.

[0038] Spezifische Beispiele von solchen Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfiden werden in Spalte 6, Zeilen 5–55 des vorgenannten U.S. Patents Nr. 3,873,489 und in Spalte 11, Zeilen 11–41 des U.S. Patents Nr. 5,580,919 beschrieben. Repräsentative Beispiele solcher Verbindungen sind 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, 2,2'-Bis(triethoxysilylethyl)tetrasulfid, 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)trisulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)trisulfid, 3,3'-Bis(tributoxysilylpropyl)disulfid, 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)hexasulfid und 3,3'-Bis(trioctoxysilylpropyl)tetrasulfid sowie Mischungen davon. Die am meisten bevorzugte Verbindung ist 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT).

[0039] TESPT ist unter dem Markennamen Si-69 von der Degussa Corp. verfügbar. Es wird berichtet, dass es eine Mischung aus 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)monosulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfide, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)trisulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid und höheren Sulfid homologen mit einem mittleren Sulfid von 3,5 ist.

[0040] Die schwefelfreien metallorganischen Verbindungen, die verwendet werden können, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung herzustellen, können wenigstens eine schwefelfreie metallorganische Verbindung oder eine Mischung aus schwefelfreien metallorganischen Verbindungen sein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel II wiedergegeben werden:

$$R^1_aMX_{(4-a)} \qquad II$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel III wiedergegeben werden:

$$R^2_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \qquad III$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel IV wiedergegeben werden:

$$R^3_{2d}Si_dO_d \qquad IV$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel V wiedergegeben werden:

$$(R^2_3Si)_kNR^4_{(3-k)} \qquad V$$

worin jedes M unabhängig voneinander Silicium, Titan oder Zirconium ist, jedes R^1 unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist oder R^1 eine organofunktionelle Kohlenwas-

serstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sein kann, wobei zum Beispiel diese Funktionalität Amino, Carbonsäure, Carbinolester oder Amido ist, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Amino, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Acyloxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, a die ganze Zahl 1, 2 oder 3 ist, jedes R^2 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, unter der Voraussetzung, dass wenigstens 50 Mol-% der R^2-Substituenten Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, c eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 ist, jedes R^3 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und d eine ganze Zahl von 3 bis 20 ist, jedes R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und k gleich 1 oder 2 ist und die Halogen- oder (Halo)gruppen ausgewählt sind aus Chlor, Brom, Iod oder Fluor. In der Definition der in den Formeln II, III, IV und V gezeigten Substituenten haben ähnliche Symbole die gleiche Bedeutung, es sei denn, dieses wird anderweitig festgestellt.

[0041] In der Formel II kann jedes R^1 eine gesättigte oder ungesättigte einbindige Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte oder nicht substituierte einbindige Kohlenwasserstoffgruppe sein. R^1 kann zum Beispiel eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, t-Butyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl und Dodecyl; eine Alkenylgruppe wie Vinyl, Allyl und Hexenyl; eine substituierte Alkylgruppe wie Chlormethyl, 3,3,3-Trifluorpropyl und 6-Chlorhexyl; eine Cycloalkylgruppe wie Cyclohexyl und Cyclooctyl; eine Arylgruppe wie Phenyl und Naphthyl sowie eine substituierte Arylgruppe wie Benzyl, Tolyl und Ethylphenyl sein.

[0042] Wenn X in Formel II ein Halogen ist, ist es bevorzugt, dass das Halogen Chlor ist. Wenn X eine Alkoxygruppe ist, dann kann X zum Beispiel Methoxy, Ethoxy und Propoxy sein. Wenn X eine Acyloxygruppe ist, dann kann X zum Beispiel Acetoxy sein. Es ist mehr bevorzugt, wenn jedes X aus der Gruppe bestehend aus Chlor und Methoxy gewählt wird.

[0043] Die Viskosität der zuvor beschriebenen metallorganischen Verbindungen ist nicht beschränkt und kann im Bereich derer einer Flüssigkeit bis zu derer eines Harzes sein. Im Allgemeinen sollten höher molekulargewichtige metallorganische Verbindungen durch die sauren Bedingungen des chemischen Modifizierungsschrittes gespalten werden, was es ihnen ermöglicht, mit dem hydrophilen anorganischen Oxid zu reagieren.

[0044] In den Formeln III, IV und V können jedes R^2, R^3 und R^4 die gleichen wie die Kohlenwasserstoffgruppen sein, die für R^1 beschrieben werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird, wenn der metallorganische Reaktant ein Organosiliciumreaktant ist, das Silicium als ein Metall angesehen.

[0045] Vorzugsweise werden die schwefelfreien metallorganischen Verbindung(en) durch die Formeln II, III, IV, V oder eine Mischung der genannten metallorganischen Verbindungen dargestellt, worin jedes M gleich Silicium ist. Mehr bevorzugt wird die schwefelfreie metallorganische Verbindung durch die Formel II wiedergegeben, worin R^1 gleich C_1-C_6-Alkyl ist, X gleich Chlor ist und a gleich 2 ist.

[0046] Beispiele von geeigneten Organosiliciumverbindungen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Verbindungen und Mischungen von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diethyldichlorsilan, Allylmethyldichlorsilan, Methylphenyldichlorsilan, Phenylethyldiethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropylmethyldichlorsilan, Trimethylbutoxysilan, sym-Diphenyltetramethyldisiloxan, Trivinyltrimethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Hexaethyldisiloxan, Pentylmethyldichlorsilan, Divinyldipropoxysilan, Vinyldimethylchlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyldimethylmethoxysilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Methyltrichlorsilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Hexamethyldisiloxan, Hexenylmethyldichlorsilan, Hexenyldimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Hexamethyldisilazan, Trivinyltrimethylcyclotrisilazan, Polydimethylsiloxanen mit 3 bis etwa 20 Dimethylsiloxyeinheiten und endständig trimethylsiloxy- oder hydroxydimethylsiloxyblockierten Poly(dimethylsiloxan)polymeren mit einer apparenten Viskosität in dem Bereich von 1 bis 1.000 in mPa·s bei 25°C.

[0047] Beispiele von Organotitanverbindungen, die verwendet werden können, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Tetra(C_1-C_{18})alkoxytitanate, Methyltriethoxytitan(IV), Methyltitan(IV)-triisopropoxid, Methyltitan(IV)-tributoxid, Methyltitan(IV)-tri-t-butoxid, Isopropyltitan(IV)-tributoxid, Butyltitan(IV)-triethoxid, Butyltitan(IV)-tributoxid, Phenyltitan(IV)-triisopropoxid, Phenyltitan(IV)-tributoxid, Phenyltitan(IV)-triisobutoxid, $[Ti(CH_2Ph)_3(NC_5H_{10})]$ und $[Ti(CH_2SiMe_3)_2(NEt_2)_2]$.

[0048] Beispiele von Organozirconiumverbindungen, die verwendet werden können, umfassen, sind aber

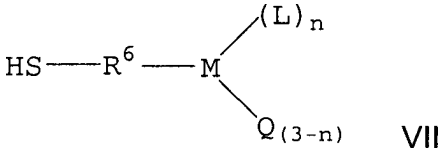
nicht beschränkt auf, Tetra(C_1-C_{18})alkoxyzirconate, Phenylzirconium(IV)-trichlorid, Methylzirconium(IV)-trichlorid, Ethylzirconium(IV)-trichlorid, Propylzirconium(IV)-trichlorid, Methylzirconium-(IV)-tribromid, Ethylzirconium(IV)-tribromid, Propylzirconium(IV)-tribromid, Chlortripentylzirconium(IV). Es sind auch Zirconiumverbindungen, die ähnlich zu den oben für die Organotitanverbindungen beschriebenen sind, vorgesehen.

[0049] Die Menge von Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und der schwefelfreien metallorganischen Verbindung, die in dem zuvor beschriebenen chemischen Modifizierungsverfahren verwendet wird, ist die Menge, die ausreicht, um einen modifizierten Füllstoff herzustellen, der durch einen Kohlenstoffgehalt von mehr als 1 Gewichtsprozent, einen Schwefelgehalt von mehr als 0,1 Gewichtsprozent, einen Silanumsatzindex von wenigstens 0,3 und eine Standard-Zugfestigkeit bei 300% Dehnung von wenigstens 7,0 gekennzeichnet ist. Solch eine Menge wird hierin als eine Kupplungsmenge bezeichnet, d. h. eine Menge, die ausreicht, um an den Füllstoff zu binden und es dem nun modifizierten Füllstoff zu ermöglichen, an die polymere Zusammensetzung zu binden.

[0050] Das Gewichtsverhältnis des Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfids zu der schwefelfreien metallorganischen Verbindung wird von wenigstens 0,05:1, vorzugsweise von 0,05:1 bis 10:1, mehr bevorzugt von 0,1:1 bis 5:1 und am meisten bevorzugt von 0,2:1 bis 2:1, z. B. von 0,5:1 bis 1:1 variieren, oder das Gewichtsverhältnis kann im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen. Die einzelnen metallorganischen Reaktanten können zusammen oder nacheinander in jeder Reihenfolge hinzugegeben werden. Es ist bevorzugt, dass die metallorganischen Reaktanten in einer Menge hinzugegeben werden, die einen Überschuss an metallorganischen Einheiten im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen zur Verfügung stellt, die auf den anorganischen Oxidteilchen zur Umsetzung verfügbar sind. Der obere Grenzwert der Menge der metallorganischen Reaktanten, die zu dem Verfahren hinzugegeben wird, ist nicht kritisch. Überschüssiges Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und die schwefelfreie metallorganische Verbindung können durch Filtrieren, Destillieren, Waschen mit einem Lösungsmittel oder andere bekannte Trennungstechniken entfernt werden.

[0051] In einer anderen Ausführungsform kann der Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfidreaktant durch eine Kombination aus einem Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und einer verschieden schwefelhaltigen metallorganischen Verbindung in einem Gewichtsverhältnis des Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfids zu der schwefelhaltigen metallorganischen Verbindung von wenigstens mehr als 1:1, z. B. 1,01:1, ersetzt werden. Das Verhältnis kann in dem Bereich von 1,01:1 bis 100:1, vorzugsweise von 5:1 bis 50:1 und mehr bevorzugt von 10:1 bis 30:1 liegen, oder das Gewichtsverhältnis kann in dem Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen. Es ist jede schwefelhaltige metallorganische Verbindung (die nicht das Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid ist, das durch die Formel I wiedergegeben wird) geeignet, die als ein Kupplungsmittel bei der Vulkanisierung eines füllstoffhaltigen Kautschuk fungiert.

[0052] Beispiele von geeigneten schwefelhaltigen metallorganischen Verbindungen umfassen mercaptometallorganische Reaktanten, die durch die folgende grafische Formel VII wiedergegeben werden können:



VII

worin M gleich Silicium ist, L gleich Halogen oder -OR^7 ist, Q gleich Wasserstoff, C_1- bis C_{12}-Alkyl oder halogensubstituiertes C_1- bis C_{12}-Alkyl ist, R^6 gleich C_1- bis C_{12}-Alkylen ist, R^7 gleich C_1- bis C_{12}-Alkyl oder Alkoxyalkyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, diese Halogen- oder (Halo)-Gruppen Chlor, Brom, Iod oder Fluor sind und n gleich 1, 2 oder 3 ist. R^6 ist vorzugsweise C_1-C_3-Alkylen, z. B. Methylen, Ethylen und Propylen, R^7 ist vorzugsweise C_1-C_4-Alkyl, mehr bevorzugt Methyl und Ethyl, L ist vorzugsweise -OR^6 und n ist vorzugsweise 3. Es können auch metallorganische Mercaptoreaktanten mit zwei Mercaptogruppen verwendet werden.

[0053] Metallorganische Mercaptoverbindungen, in denen die Mercaptogruppe blockiert ist, d. h. das Mercaptowasserstoffatom ist durch eine andere Gruppe ersetzt, können auch verwendet werden. Die blockierten metallorganischen Mercaptoverbindungen können ein unsubstituiertes Heteroatom oder Kohlenstoff direkt an Schwefel über eine Einzelbindung gebunden aufweisen. Beispiele von spezifischen blockierenden Gruppen umfassen Thiocarboxylatester, Dithiocarbamatester, Thiosulfonatester, Thiosulfatester, Thiophosphatester, Thiophosphonatester, Thiophosphinatester, etc.

[0054] Wenn eine Reaktion der Mischung zur Kupplung des Füllstoffes an das Polymer gewünscht wird, wird ein Deblockierungsmittel zu der Mischung hinzugegeben, um die blockierte metallorganische Mercaptoverbin-

dung freizusetzen. Wenn Wasser und/oder Alkohol in der Mischung vorhanden sind, kann ein Katalysator, z. B. tertiäre Amine, Lewis-Säuren oder Thiole, verwendet werden, um den Verlust der blockierenden Gruppe zu starten und zu unterstützen, durch Hydrolyse oder Alkoholyse zur Freisetzung der korrespondierenden metallorganischen Mercaptoverbindungen. Prozeduren zur Herstellung und Verwendung solcher Verbindungen, z. B. blockierter Mercaptosilane, werden in der PCT-Anmeldung WO 99/09036 offenbart. Andere Verfahren zur Herstellung blockierter Mercaptosilane werden in den U.S. Patenten 3,692,812 und 3,922,436 offenbart.

[0055] Beispiele von geeigneten metallorganischen Mercaptoverbindung(en) umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Mercaptomethyltrimethoxysilan, Mercaptoethyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptomethyltriethoxysilan, Mercaptoethyltripropoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan, (Mercaptomethyl)dimethylethoxysilan, (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan und Mischungen davon. Die am meisten bevorzugten Verbindungen sind Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan oder Mischungen derselben.

[0056] Beispiele von nützlichen blockierten Mercaptosilanen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, 2-Triethoxysilyl-1-ethylthioacetat, 3-Trimethoxy-silyl-1-propylthiooctoat, Bis-(3-triethoxysilyl-1-propyl)-methyldithiophosphonat, 3-Triethoxysilyl-1-propyldimethylthiophosphinat, 3-triethoxysilyl-1-propylmethylthiosulfat, 3-Triethoxysilyl-1-propyltoluolthiosulfonat und Mischungen derselben.

[0057] Nachdem das chemisch modifizierende Verfahren fertig ist, wird der pH der wässrigen Suspension des modifizierten anorganischen Oxids von einem pH aus der Behandlung von 2,5 oder weniger auf einen pH von 3,0 bis 10,0 erhöht. Typischerweise wird der pH der resultierenden wässrigen Suspension auf 3 oder höher, vorzugsweise 4 oder höher, mehr bevorzugt 5 oder höher und am meisten bevorzugt 6 oder höher und üblicherweise 10 oder weniger, vorzugsweise 9 oder weniger, mehr bevorzugte 8 oder weniger und am meisten bevorzugt 7 oder weniger erhöht. Der pH der wässrigen Suspension kann im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen. Dies wird so gemacht, um die hinzugegebene oder generierte Säure zu neutralisieren und ein fertiges Produkt (nach dem Trocknen) mit einem pH von 5,0 bis 10,0 herzustellen.

[0058] Das modifizierte anorganische Oxid wird durch Filtrieren und Trocknen oder durch das In-Kontakt-Bringen der wässrigen Suspension des modifizierten anorganischen Oxids mit einem nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis von Lösungsmittel zu anorganischem Oxid von mehr als 1 zu 1, vorzugsweise mehr als 5 zu 1, aufgearbeitet. Das aufgearbeitete anorganische Oxid in der Lösungsmittelphase kann ohne weitere Behandlung verwendet oder getrocknet werden. Eine andere vorgesehene Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung, die eine Schlämmung des modifizierten Füllstoffes in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel enthält. Die Konzentration des modifizierten Füllstoffes in der Schlämmung kann im Bereich von 1 bis 90 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Schlämmung liegen.

[0059] Beispiele von geeigneten nicht mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln umfassen niedermolekulargewichtige Siloxane wie Hexamethyldisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Diphenyltetramethyldisiloxan und trimethylsiloxyendblockierte Polydimethylsiloxanflüssigkeiten. Wenn ein Siloxan als ein Lösungsmittel eingesetzt wird, dann kann es sowohl als ein Lösungsmittel als auch als ein Reaktant für das anorganische Oxid dienen. Zudem umfassen geeignete nicht mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und Xylol; Heptan und andere aliphatische Kohlenwasserstofflösungsmittel; Cycloalkane wie Cyclohexan; Ether wie Diethylether und Dibutylether; Halogenkohlenwasserstoffe als Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Chloroform, Ethylenchlorid und Chlorbenzol sowie Ketone wie Methylisobutylketon.

[0060] Das nicht mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel, das verwendet wird, um die wässrige Suspension des hydrophoben, teilchenförmigen, anorganischen Oxids in Kontakt zu bringen, kann je nach Bedarf ein oder mehrere darin gelöste Materialien enthalten oder auch nicht. Beispiele solcher Materialien umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, ein oder mehrere Kautschuke, Öl, Kupplungsmittel, Antioxidationsmittel und Beschleuniger.

[0061] Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung (als ein Pulver, Körnchen, Pellet, Schlämmung, wässrige Suspension oder Lösungsmittelsuspension) kann mit Basismaterial, d. h. einem Material, das in dem herzustellenden Produkt verwendet wird, verwendet werden, um eine Mischung zu formen, die als Vormischung bezeichnet wird. In der Vormischung kann der modifizierte Füllstoff in einer höheren Konzentration als in dem fertigen Produkt vorhanden sein. Teile dieser Mischung werden typischerweise zu Produktionsgrößen-

mengen während der Mischvorgänge gegeben, um die einheitliche Verteilung sehr kleiner Mengen solcher Additive in polymeren Zusammensetzungen, z. B. Kunststoffe, Kautschuke und Beschichtungszusammensetzungen, zu unterstützen.

[0062] Der modifizierte Füllstoff kann mit Emulsions- und/oder Lösungspolymeren, z. B. organischem Kautschuk, das Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Polybutadienkautschuk oder eine Mischung derselben enthält, kombiniert werden, um eine Vormischung zu bilden. Eine vorgesehene Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Vormischung, die eine Kombination aus organischem Kautschuk, nicht wassermischbarem Lösungsmittel, modifiziertem Füllstoff und optional Prozessöl enthält. Solch ein Produkt kann durch einen Kautschukproduzenten an einen Reifenhersteller geliefert werden. Der Vorteil für den Reifenhersteller bei der Verwendung einer Vormischung ist, dass der modifizierte Füllstoff einheitlich in dem Kautschuk verteilt ist, was in der Minimierung der Mischzeit zur Herstellung des Kautschukcompounds resultiert. Die Vormischung kann 10 bis 150 Teile der modifizierten Kieselsäure pro 100 Teile Kautschuk (phg, pro hundert Kautschukteile), vorzugsweise 20 bis 130 phg, mehr bevorzugt 30 bis 100 phg und am meisten bevorzugt 50 bis 80 phg, enthalten.

[0063] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymergegenstand mit darin enthaltenen 10 bis 150 Teilen des modifizierten Füllstoffes pro 100 Teile des Polymers, vorzugsweise 20 bis 130, mehr bevorzugt 30 bis 100 und am meisten bevorzugt 50 bis 80 Teilen des modifizierten Füllstoffes pro 100 Teile des Polymers vorgeschlagen. Alternativ dazu kann die Menge des modifizierten Füllstoffes im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen. Wie es hierin beschrieben wird, kann das Polymer aus der Gruppe bestehend aus Thermoplastharzen, wärmehärtenden Harzen und organischen Kautschuken ausgewählt werden. Vorzugsweise ist das Polymer ein härtbarer organischer Kautschuk.

[0064] Härtbare Kautschuke, die prinzipiell zur Verwendung in einer Kombination mit dem modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung vorgesehen sind, sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Kautschukchemie gut bekannt und umfassen vulkanisierbare und schwefelhärtbare Kautschuke. Insbesondere sind solche vorgesehen, die typischerweise für mechanische Kautschukwaren verwendet werden.

[0065] Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung kann mit einem ungehärteten kautschukartigen Elastomer gemischt werden, das verwendet wird, um die vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung durch konventionelle Mittel wie einen Banbury-Mischer oder in einer Gummimühle bei Temperaturen zwischen ungefähr 100°F und 300°F (28°C bis 150°C) herzustellen. Eine vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung kann bezogen auf 100 Teile des vulkanisierbaren Kautschukpolymers 10 bis 150 Teile des modifizierten Füllstoffes, vorzugsweise 20 bis 130 phg, mehr bevorzugt 30 bis 100 phg und am meisten bevorzugt 50 bis 100 phg enthalten. Andere vorhandene konventionelle Kautschukadditive sind die konventionellen Schwefel- und Peroxidhärtungssysteme.

[0066] Das Schwefelhärtungssystem kann 0,5 bis 3 Teile Schwefel, 2 bis 5 Teile Zinkoxid und 0,5 bis 2 Teile Beschleuniger enthalten. Das Peroxidhärtungssystem kann 1 bis 4 Teile eines Peroxids wie Dicumylperoxid enthalten. Es können auch andere konventionelle Kautschukadditive verwendet werden. Solche Additive umfassen andere Füllstoffe wie Ruß, Öle, Weichmacher, Beschleuniger, Antioxidationsmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Zonenstabilisatoren, organische Säuren wie zum Beispiel Stearinsäure, Benzoesäure oder Salicylsäure, andere Aktivatoren, Streckmittel und Farbpigmente. Das jeweilige Mischrezept wird mit dem jeweiligen herzustellenden Vulkanisat variieren; aber solche Rezepte sind den Fachleuten auf dem Gebiet der Compoundierung von Kautschuk gut bekannt.

[0067] Die vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung wird in ein Kautschukvulkanisat entsprechend den üblichen Prozeduren, die in der Kautschukindustrie bekannt sind, vulkanisiert oder gehärtet. Beispiele von industriellen Kautschukvulkanisaten (Produkten), die unter Verwendung des modifizierten Füllstoffes der vorliegenden Erfindung hergestellt werden können, umfassen Draht- und Kabelummantelungen, Schläuche, Dichtringe und Dichtungen, Antriebsriemen für die Industrie und Fahrzeuge, Motorlager, Keilriemen, Förderbänder, Walzenbeschichtungen, Reifen und Reifenkomponenten wie Fahrzeugreifenlaufprofile, Unterprofile, Reifenkarkassen, Seitenwände von Reifen, Reifengurtkeile, Reifenflanschfüller und Reifendrahtbeschichtungen, Materialien für Schuhsohlen, Verpackungsringe, Dämpfungsmaterialien und viele andere.

[0068] Die vorliegende Erfindung wird genauer in der folgenden Diskussion des Standardverarbeitungsprotokolls, der Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, die nur als erläuternd vorgesehen sind, da sich den Fachleuten auf dem Gebiet viele Modifikationen und Variationen davon ergeben.

Standardverarbeitungsprotokoll

[0069] Das Standardverarbeitungsprotokoll wurde verwendet, um Testproben von formulierten Kautschukzusammensetzungen herzustellen, die die Kieselsäure der Beispiele und Vergleichsbeispiele (VB) enthalten.

Teil A

[0070] Es wurden die folgenden Inhaltsstoffe in Mengen von Teilen pro 100 Teile des Kautschuks (phg) nach Gewicht in der beschriebenen Reihenfolge in einen Beutel aus Polyethylen gegeben, der aufrecht in einem 500 ml Plastikbecher gehalten wurde:

Material	Menge pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (phg)
Prozessöl (1)	30,0
Zinkoxid (2)	2,5
Antiozonant (3)	2,0
Stearinsäure (4)	1,0
Probe der Kieselsäure	12,5

(1) Sundex® 8125 Prozessöl aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, käuflich von der Sun Company, Inc., Refining and Marketing Division erhalten.
(2) Kadox® oberflächenbehandeltes Zinkoxid, käuflich von der Zinc Corporation of America erhalten.
(3) Wingstay® 100 Antiozonant, eine Mischung aus Diaryl-p-phenylendiaminen, die käuflich von The Goodyear Tyre & Rubber Co. erhalten wurde.
(4) Stearinsäure in Kautschukqualität, käuflich von C. P. Hall erhalten.

Teil B

[0071] Es wurde ein Farrel Banbury-Mischer (Modell „BR") mit 1,89 Litern (l) zum Mischen der verschiedenen Inhaltsstoffe verwendet. Direkt vor der Zugabe der Inhaltsstoffe der Charge zu dem Mischer wurden 800 Gramm (g) natürlicher Kautschuk CV-60 durch den Mischer geführt, um ihn von jeglichen Resten vorheriger Durchläufe zu reinigen und die Temperatur auf ungefähr 93°C (200°F) zu erhöhen. Nach dem Entfernen des Kautschuks wurde der Mischer auf ungefähr 65°C (150°F) vor der Zugabe der Inhaltsstoffe zur Herstellung der Kautschuktestprobe gekühlt.

[0072] Es wird eine Kautschukzusammensetzung unter Verwendung der Kieselsäure für den Test, der folgenden anderen aufgelisteten Inhaltsstoffe und der hiernach beschriebenen Prozedur hergestellt.

Inhaltsstoff	Menge (phg)	Zeit in Minuten, zu der das Material hinzugegeben (oder aus dem Mischer ausgeladen) wurde	Rotorge schwindigkeit (Upm)
1. Durchlauf			
SBR-Kautschuk (5)	70,0	0	116
BR-Kautschuk (6)	30,0	0	116
Kieselsäure im Test	57,5	0,5	116
Probe von Teil A	alles	3,0	116
Ausgabemengen		(5,0)	
2. Durchlauf			
Produkt des ersten Durchlaufs	alles	0	77
Antiozonant (7)	2,0	0	77
Mineralöl	1,5	0	77
Wachs (8)			
RM-Schwefel (9)	1,4	0,5	77
TBBS (10)	1,7	0,5	77
DPG 11	2,0	0,5	77
Ausgabemengen		((4,0))	

(5) Solflex® 1216 Lösung aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), die käuflich von The Goodyear Tyre & Rubber Co. erhalten wurde.
(6) Budene 1207 Butadienkautschuk (BR), das käuflich von The Goodyear Tyre & Rubber Co. erhalten wurde.
(7) Santoflex® 13 Antiozonant, als N-(1,3)-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin beschrieben, das käuflich von Flexsys erhalten wurde.
(8) Okerin® 7240 Gemisch aus mikrokristallinem Wachs/Paraffinwachs, das käuflich von der Astor Corporation erhalten wurde.
(9) Rubber Makers (RM) Schwefel, 100% aktiv, der käuflich von der Taber, Inc. erhalten wurde.
(10) N-tert-Butyl-2-benzothiazolsulfenamid, das käuflich von Monsanto erhalten wurde.
(11) Diphenylguanidin, das käuflich von Monsanto erhalten wurde.

[0073] Der erste Durchlauf wurde durch die Zugabe des Kautschuks, d. h. SBR und BR, zu dem Mischer und Mischen für 0,5 Minuten bei 116 Upm begonnen. Die Rotorgeschwindigkeit wurde bei 116 Upm gehalten und es wurden 57,5 phg nach Gewicht der behandelten Kieselsäureprobe hinzugegeben. Nach weiteren 1,5 Minuten wurde der Kolben angehoben und die Rampe gespült, d. h. die Abdeckung der Eingangsrampe wurde angehoben und alles Material, das in der Rampe zu finden war, wurde zurück in den Mischer gespült. Nach einer weiteren Minute wurde die Probe von Teil A hinzugegeben. Nach einer weiteren Minute wurde der Kolben angehoben und die Rampe gespült. Die Inhalte des Mischers wurden für eine weitere Minute gemischt, um eine Maximaltemperatur im Bereich von ungefähr 145 bis 150°C (293 bis 302°F) zu erreichen und den ersten Durchlauf des Mischers zu beenden. Abhängig von der Art der Probe kann die Rotorgeschwindigkeit des Mischers nach 4 Minuten erhöht oder verringert werden, um eine Temperatur in dem vorgenannten Bereich in dem spezifizierten Mischzeitraum zu erreichen.

[0074] Nach der Beendigung des ersten Durchlaufs wurde die Temperatur des Materials mit einem Thermoelement bestimmt, um zu verifizieren, dass diese die Maximaltemperatur von 150°C nicht überschreitet. Das entfernte Material wurde gewogen und in einer Farrel 12-Inch-Doppelwalzengummimühle zu Platten von 2,032 mm ± 0,127 mm (0,080 Inch ± 0,005 Inch) geformt. Der resultierende gemahlene Bestand wurde zur Vorbereitung des zweiten Durchgangs in dem Mischer in Streifen geschnitten.

[0075] Es wurde ein Minimum von einer Stunde zwischen der Beendigung des ersten Durchlaufs in dem Mischer und dem Beginn des zweiten Durchlaufs vorgesehen, um es dem gemahlenen Bestand zu ermöglichen, zu kühlen. Falls erforderlich, wurde die zuvor beschriebene Reinigungs- und Aufwärmprozedur unter Verwendung von natürlichem Kautschuk CV-60 vor dem Beginn des zweiten Durchlaufs vollständig durchgeführt. Die Temperatur des Mischers wurde auf ungefähr 49°C (120°F) angepasst. Unter Kühlen mit laufendem Wasser wurde der zweite Durchlauf durch die Zugabe der Streifen des ersten Durchlaufs zu dem Mischer, der

bei 77 Upm betrieben wurde, und der vorher eingewogenen Kombination des Antiozonants Santoflex® 13 und des Okerin® 7240 Gemisches aus mikrokristallinem Wachs/Paraffin begonnen. Nach 0,5 Minuten wurde die zweite Zugabe der Kombination aus RM-Schwefel, TBBS und DPG hinzugegeben. Nach weiteren 1,5 Minuten wurde der Kolben angehoben und die Rampe gespült. Der zweite Durchlauf wurde durch das Mischen des Bestands für weitere 2,0 Minuten unter Aufrechterhaltung der Temperatur bei oder unter 125°C (257°F) beendet.

Teil C

[0076] Eine Farrell 12 Inch Zwei-Walzengummimühle wurde auf ungefähr 60°C (140°F) erwärmt. Der Bestand aus dem zweiten Durchlauf von Teil B wurde in die laufende Mühle mit einer Spalteinstellung von 2,032 mm ± 0,127 mm (0,080 Inch ± 0,005 Inch) gefördert. Die resultierende Platte wurde auf eine flache Oberfläche gestellt, bis die Temperatur der Platte Raumtemperatur erreichte. Typischerweise kühlte die Platte innerhalb von ungefähr 30 Minuten. Danach wurde die gemahlene Platte in eine Gummiwalze mit einer Spalteinstellung von 3,81 mm ± 0,51 mm (0,15 Inch ± 0,02 Inch) eingeführt. Die Walzbank wurde falls erforderlich angepasst, um eine einheitliche Dicke aufrecht zu halten. Das resultierende Material wurde 16 Seitenschnitten und dann 8 Enddurchläufen ausgesetzt. Der Spalt der Gummiwalze wurde angepasst, um eine Plattendicke von 2,032 mm ± 0,127 mm (0,080 Inch ± 0,005 Inch) herzustellen. Das von der Mühle gesammelte Plattenmaterial wurde auf eine flache saubere Oberfläche gestellt. Unter Verwendung einer Schablone wurde eine rechteckige Probe von 203,2 mm × 152,4 mm (8 Inch × 6 Inch) aus dem Plattenmaterial geschnitten. Die Probe wurde konditioniert, d. h. zwischen sauberen Polyethylenplatten und für 15 bis 18 Stunden bei einer Temperatur von 23 ± 2°C und einer relativen Feuchte von 50% ± 5% gelagert.

[0077] Nach dem Konditionieren wurde die Probe in eine Maschinendruckform aus Stahl mit einer polierten Oberfläche mit einem Standardrahmen von 203,2 mm × 152,4 mm × 2,286 mm (8 Inch × 6 Inch × 0,09 Inch) platziert. Die Probe wurde in einer elektrisch geheizten 4-Säulen-Druckpresse von 61 cm × 61 cm (24 Inch × 24 Inch) mit 890 Kilonewton (100 Tonnen) bis T90 gehärtet, d. h. die Zeit, die man braucht, damit 90% der Härtung zustande kommt, gemäß ASTM D-2084 plus 5 Minuten bei 150°C (302°F) und einem Druck von 13,79 Megapascal (2.000 Pfund pro Quadratinch). Typischerweise war die Härtung innerhalb von ungefähr 10 Minuten fertig. Die resultierende gehärtete Kautschukplatte wurde aus der Form entfernt und für 15 bis 80 Stunden bei einer Temperatur von 23 ± 2°C (73,4 ± 3,6°F) und einer relativen Feuchte von 50% ± 5% vor dem Test in Teil D und gehalten.

Teil D

[0078] Es wurden Tests gemäß dem ASTM D 412-98a – Testverfahren A durchgeführt. Unter Verwendung des Stempels C wurden Hanteltestkörper hergestellt. Es wurde ein Instron-Modell 4204 mit einem automatisierten Kontaktextensiometer zur Messung der Dehnung verwendet. Die Quergeschwindigkeit stellte sich als 508 mm/Min. heraus. Alle Berechnungen wurden unter Verwendung der Serie IX Automated Testing Software, die vom Hersteller bereitgestellt wird, durchgeführt. Die Zugfestigkeit bei 300% Dehnung (in MPa) für Proben, die unter Verwendung des Standardverarbeitungsprotokolls hergestellt wurden, wurde in Tabelle 3 als Standard-Zugfestigkeit bei 300% Dehnung (SZF @ 300%) berichtet.

Herstellung von Fällungskieselsäure

[0079] Eine Fällungskieselsäure wurde durch Ansäuern einer Natriumsilicatlösung mit Schwefelsäure hergestellt. Der Großteil des Präzipitats bildete sich bei einem pH oberhalb von 8,5. Weiteres Präzipitat wurde durch die Weiterführung der Säurezugabe hergestellt, bis die Lösung einen pH von ungefähr 3,5 erreichte.

[0080] Es wurde eine Probe der Fällungskieselsäure zur Analyse der Oberfläche, wie es in Beispiel 9 beschrieben wird, durch Filtrieren und Waschen eines Teils der Kieselsäure hergestellt, bis das Spülwasser eine Leitfähigkeit von ungefähr 300 bis 800 Mikroohm zeigte. Der resultierende Filterkuchen wurde unter Verwendung eines stark scherenden Rührers erneut verflüssigt, um einen Feststoff in flüssiger Suspension zu bilden. Die Suspension wurde in einem Niro-Sprühtrockner (Einlasstemperatur ungefähr 360°C und Auslasstemperatur von ungefähr 110°C) getrocknet. In Tabelle 1 werden die Oberflächen der Fällungskieselsäuren gezeigt, die verwendet werden, um die modifizierten Kieselsäuren der Beispiele und Vergleichsbeispiele herzustellen.

Beispiele 1–2

[0081] Ungefähr 40 Kilogramm (kg) einer Suspension der Fällungskieselsäure, von der ungefähr 5,2 kg Kieselsäure und ungefähr 11,7 kg Isopropylalkohol sind, wurden zu einem mit Glas ausgekleideten 30 Gallonen

Gefäß mit einem Bodenablauf gegeben. Das Gefäß wurde auch mit einer Vorrichtung zur Temperaturaufzeichnung, einem mechanischen Rührer, Mittel zum Erwärmen und einem Kühler ausgestattet.

[0082] Während die Inhaltsstoffe des Gefäßes gerührt wurden und zu wärmen begonnen wurde, wurde Verstärkungsmittel Si-69, das hierin als TESPT bezeichnet wird, über einen Zeitraum (typischerweise ungefähr 10 Minuten) hinzugegeben, der die ungefähren Mengen ergeben würde, die für die Gewichtsprozentangaben von TESPT pro Kieselsäure auf Basis des Trockengewichts für die Beispiele in Tabelle 3 aufgelistet werden. Nach der Beendigung der Zugabe von TESPT wurde Dimethyldichlorsilan (DMDCS) in der identischen Weise hinzugegeben, um die ungefähren Mengen zu ergeben, die für die Gewichtsprozentangaben von DMDCS pro Kieselsäure auf Basis des Trockengewichts in Tabelle 3 aufgelistet werden. Die Gewichtsverhältnisse von TESPT/DMDCS werden auch in Tabelle 3 aufgelistet. Der resultierende pH der Lösungen war ungefähr 0,8.

[0083] Nach der Beendigung der Zugabe von DMDCS wurde die Mischung auf ungefähr 68°C erwärmt und bei dieser Temperatur für ungefähr 10 Minuten gehalten. Während des Kühlens wurde genug Toluol (typischerweise 15 kg) zu der gerührten Mischung hinzugegeben, um die Trennung der hydrophoben Fällungskieselsäure von der wässrigen Phase ohne Bildung einer Emulsion zu bewirken. Die wässrige Phase wurde aus dem Gefäß abgezogen. Die gerührte Mischung in dem Gefäß, die die hydrophobe Fällungskieselsäure enthält, wurde dann zwei Mal mit ungefähr 30 kg Wasser für Beispiel 1 und ungefähr 40 kg Wasser für Beispiel 2 mit ungefähr 400 g Natriumbicarbonat für Beispiel 1 und ungefähr 500 g Natriumbicarbonat für Beispiel 2 gewaschen. Die wässrige Phase wurde abgezogen.

[0084] Nachdem das Waschen beendet war, wurde genügend zusätzliches Toluol (ungefähr 13,9 kg für Beispiel 1 und 23,7 kg für Beispiel 2) zu der gerührten Mischung hinzugegeben, um eine fließfähige Feststoff-in-Flüssigkeit-Suspension zu ergeben, die leicht aus dem Gefäß entfernt werden konnte. Die resultierende Suspension wurde in einem Rotocone-Trockner unter Vakuum (minimal 23 Inch Quecksilber) bei einer minimalen Temperatur von 140°C getrocknet. Das Trocknen wurde weitergeführt, bis die Proben einen Verlust in Gewichtsprozent von weniger als 4% zeigten, wenn sie 160°C für 10 Minuten ausgesetzt wurden.

Beispiele 3–8

[0085] Ungefähr 19 Kilogramm (kg) einer Suspension der Fällungskieselsäure, von der ungefähr 1,5 kg Kieselsäure sind, wurden zu einem 40 Liter Glasgefäß mit einem Bodenablauf gegeben. Das Gefäß wurde auch mit einer Vorrichtung zur Temperaturaufzeichnung, einem mechanischen Rührer, Mittel zum Erwärmen und einem Kühler ausgestattet.

[0086] Während die Inhaltsstoffe des Gefäßes gerührt wurden, wurden ungefähr 1 Gewichtsprozent der Kieselsäure auf Basis des Trockengewichts des in Tabelle 2 aufgelisteten oberflächenaktiven Mittels hinzugegeben. Nach der Beendigung der Zugabe des oberflächenaktiven Mittels wurde die resultierende Mischung für 5 Minuten gerührt. Es wurde TESPT über einen Zeitraum von 5 Minuten zu der gerührten Mischung gegeben, um ungefähr 10 Gewichtsprozent TESPT pro Kieselsäure auf Trockenbasis zu ergeben. Der resultierende pH der Lösungen war ungefähr 3,0. Nach der Beendigung der Zugabe des TESPTs wurde Dimethyldichlorsilan (DMDCS) in einer identischen Weise hinzugegeben, um ungefähr 15 Gewichtsprozent DMDCS pro Kieselsäure auf Trockenbasis zu ergeben. Der resultierende pH der Lösung lag im Bereich von ungefähr 0,9 bis 1,6. Die Mischung wurde auf ungefähr 61 bis 68°C erwärmt und bei dieser Temperatur für typischerweise ungefähr 20 Minuten gehalten. Die Suspensionen der Beispiele 5 und 8 wurden jeweils für ungefähr 40 und ungefähr 16 Minuten erwärmt. Während des Kühlens wurde genug 50%iges NaOH zu der Mischung über einen Zeitinterval (typischerweise 10–15 Minuten) gegeben, um den pH auf ungefähr 7,0 anzupassen. 20 l der gerührten Mischung, die die hydrophobe Fällungskieselsäure enthält, wurden aus dem Gefäß entfernt, mit Vakuum unter Verwendung eines Büchner-Trichters filtriert und dann drei Mal mit ungefähr 8 kg Wasser für jeden Gang gewaschen. Nachdem das Waschen beendet war, wurde genug deionisiertes Wasser und stark scherendes Rühren eingesetzt, um aus dem Filterkuchen eine fließfähige Suspension aus Feststoff in Flüssigkeit zu machen. Die resultierende Suspension wurde in einem Niro-Sprühtrockner (Einlasstemperatur ungefähr 400°C und Auslasstemperatur ungefähr 150°C) sprühgetrocknet, um die behandelten Kieselsäureproben der Beispiele 3 bis 8 herzustellen.

Vergleichsbeispiele 1–3

[0087] 17 l der unbehandelten Kieselsäure, die in den Beispielen 1–2 verwendet wurden, die 820 g Kieselsäure enthalten, wurden zu einem Gefäß gegeben, dass mit einem mechanischen Rührer ausgestattet war. Der pH der Schlämmung vor der Behandlung war ungefähr 6,5. Während der Rührer die Suspension mischte,

wurde genug TESPT hinzugegeben, um die ungefähre Menge an TESPT pro Kieselsäure auf Basis des Trockengewichts zu ergeben, die in Tabelle 3 aufgelistet wird. Die resultierenden behandelten Suspensionen wurde in einem Niro-Sprühtrockner (Einlasstemperatur ungefähr 400°C und Auslasstemperatur ungefähr 150°C) sprühgetrocknet.

Beispiel 9

[0088] Die Oberfläche der behandelten und unbehandelten Testproben aus Kieselsäure der Beispiele 1–8 und der Vergleichsbeispiele (VB) 1–3 wurden unter Verwendung eines Instruments der Horiba 6200 Serie durch eine dynamische Einzelpunktoberflächentechnik, ASTM D3037-93, Verfahren C (modifiziert), untersucht. Dieses Verfahren simuliert das Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Verfahren bei P/P_0 = 0,294 unter Verwendung von 30% Stickstoff in Helium als adsorbierendes Gas. Das ASTM-Verfahren wurde wie folgt modifiziert: Es wurde eine Gasmischung aus 30% Stickstoff in Helium verwendet; es wurde ein Fluss von ungefähr 40 ml/Min. gehalten; die Proben wurden in den Analysenzellen unter einem Fluss von Stickstoff bei 180 ± 5°C für 1 Stunde getrocknet; und der adsorbierte Stickstoff auf der Probe wurde durch das Entfernen des Dewar-Gefäßes mit flüssigem Stickstoff und das Ermöglichen des Erwärmens der Probe auf Raumtemperatur ohne externe Wärmequelle desorbiert. Die Ergebnisse für die Testproben der unbehandelten Kieselsäure werden in Tabelle 1 aufgelistet und für die Testproben der behandelten Kieselsäure werden sie in Tabelle 4 aufgelistet.

[0089] Der Prozentanteil Kohlenstoff wurde durch CHN-Analyse unter Verwendung einer Elementaranalysevorrichtung von Carlo-Erba Modell 1106 bestimmt. Eine Probe von 1–2 mg in einer versiegelten Zinnkapsel wurde in einer mit Sauerstoff angereicherten Atmosphäre bei 1.040°C mit einem Heliumträger quantitativ über Cr_2O_3 verbrannt, dann wurden die Verbrennungsgase über Cu bei 650°C geführt, um den überschüssigen Sauerstoff zu eliminieren und die Oxide des Stickstoffs in Stickstoff zu reduzieren. Die Gase wurden dann durch eine Chromatographiesäule durchgeführt, getrennt und als N_2, CO_2 und H_2O eluiert. Die eluierten Gase wurden durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Das Instrument wurde durch die Verbrennung von Standardverbindungen kalibriert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 aufgelistet.

[0090] Der Prozentanteil Schwefel wurde durch Röntgenfluoreszenzspektrometrie (XRF) unter Verwendung eines Wellenlängen streuenden Spektrometers Rigaku RIX 2000 bestimmt. Proben wurden bei 344,75 Megapascal (25 Tonnen/Inch) Druck nach dem Mischen mit dem Bindemittel SpectroBlend® (Chemplex Industries, Tuckahoe, NY) in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 in Trägerbechern aus Aluminium in Form gepresst. Es wurden NIST- und NBS- rückverfolgbare Sekundärstandards (PPG Kieselsäuren aus der Produktion oder Ähnliche) für die empirische XRF-Kalibrierung verwendet. Der Nachweis erfolgte über einen proportionalen Gasflusszähler unter Verwendung eines Monochromators aus Germaniumkristall. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 aufgelistet.

[0091] Der Silanumsatzindex, der in Tabelle 4 als SUI berichtet wird, wurde durch ^{29}Si Festphasen-NMR bestimmt. Diese Daten wurden bei Umgebungstemperatur auf einem Bruker AM-300 NMR mit einem Magneten mit enger Bohrung und einer Doty 7 mm MAS-Sonde mit Standardgeschwindigkeit gesammelt. Proben wurden in 7 mm o. d. Zirconiumoxidrotoren verpackt und mit kurzen Kel-F-Kappen abgedichtet. Die Rotoren wurden an dem Magic Angle mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 5,0 kHz geschleudert. Es wurden Kreuzpolarisations(KP/MAS)-Daten unter Verwendung eines 90° ^1H-Pulses, 5.600–8.400 Scans pro Spektrum, einer Kontaktzeit von 5 ms, einer Protonentkopplung während der Datenaufnahme und einer 3 Sekunden Relaxationsverzögerung gesammelt. Es wurden Hartmann-Hahn-Bedingungen durch Verwendung einer Kaolinitprobe (J. Rocha und J. Klinowski, J. Magn. Reson., 90, 567 (1990)) erreicht. Alle chemischen Verschiebungen wurden extern auf Tetramethylsilan (TMS) rückbezogen.

[0092] Alle Spektren wurden unter Verwendung eines nichtlinearen Kurvenanpassungsprogramms (LINESIM) auf einem Aspect 3000 Computer analysiert, um die relative Fläche in % für T^1 (–49 ppm)-, T^2 (–57 ppm)- und T^3 (–65 ppm)-Spitzen zu bestimmen. Es wurden Flächenwerte in % für T^1, T^2 und T^3 durch Kurvenanpassung über den Bereich von –30 ppm bis –80 ppm bestimmt.

[0093] Es wurden Bestimmungen des pHs mit den behandelten Kieselsäuren der Beispiele und Vergleichsbeispiele durch das folgende Verfahren durchgeführt: Gib 5,0 g Kieselsäure (in Pulverform) zu einem 150 ml Becherglas, das einen Magnetrührer enthält; gib 50 ml Isopropanol und 50 ml deionisiertes Wasser hinzu und rühre intensiv ohne Spritzen, bis die Kieselsäure in Suspension ist. Platziere eine kalibrierte pH-Elektrode in die intensiv gerührte Lösung und zeichne die pH-Wert nach einer Minute (± 5 Sekunden) auf. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 aufgelistet.

[0094] Der mittels Soxhlet extrahierbare Prozentanteil Kohlenstoff der behandelten Kieselsäure des Beispiels 1 wurde durch die Zugabe von 5,44 Gramm des Materials zu einem Extraktionshütchen aus Cellulose von 43 mm × 123 mm (innerer Durchmesser × äußere Länge), welches in ein entsprechend großes Soxhlet-Extraktionsröhrchen platziert wurde, das mit einem Kühler ausgestattet waren, bestimmt. Dieses Soxhlet-Extraktions- und Kondensationssystem wurde an einem Rundbodengefäß befestigt, das 700 ml Toluol enthält. Das Gefäß wurde auf die Rückflusstemperatur des Toluols erwärmt. Nach dem Erwärmen zum Rückfluss für 25 Stunden wurde das gebrauchte Toluol durch neues Toluol ersetzt und der Rückfluss wurde für weitere 22,5 Stunden weitergeführt. Die resultierenden extrahierten behandelten Kieselsäuren wurden zurückgewonnen und getrocknet bis eine Probe weniger als 1,2 Gewichtsprozent Verlust bei Aussetzen an 160°C für 10 Minuten zeigte. Der Prozentanteil Kohlenstoff von der extrahierten Probe wurde unter Verwendung der hierin beschriebenen Prozedur bestimmt. Der durch Soxhlet extrahierbare Prozentanteil Kohlenstoff wurde unter Verwendung der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\frac{(\%\ \text{Kohlenstoff vor der Extraktion} - (\%\ \text{Kohlenstoff nach der Extraktion}) \times 100}{(\%\ \text{Kohlenstoff vor der Extraktion})}$$

[0095] Der Prozentanteil vor der Extraktion war 3,50 und der Prozentanteil nach der Extraktion war 3,02. Daher war der durch Soxhlet extrahierbare Prozentanteil Kohlenstoff der behandelten Kieselsäure von Beispiel 1 gleich 13,7.

Tabelle 1

Unbehandelte Kieselsäure, die in den Beispielen verwendet wird	Oberfläche m^2/g
1–2 & VB 1–3	198
3–8	180

Tabelle 2

Beispiel Nr.	oberflächenaktives Mittel
3	MAFO® CAB[12]
4	MASIL® SF 19[13]
5	AVANEL® N-1525/90[14]
6	MAC0L® 48[15]
7	BRIJ® 35[16]
8	ETHOMEEN 18/60[17]

[12] Ein amphoteres oberflächenaktives Mittel, von dem berichtet wird, dass es auf Cocamidopropylaminobetain basiert, das von der BASF verfügbar ist.
[13] Ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, von dem berichtet wird, dass es auf ethoxyliertem Silicon basiert, das von der BASF verfügbar ist.
[14] Ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, von dem berichtet wird, dass es auf einem alkylchlorid-endverkappten Ethylenoxid basiert, das von der BASF verfügbar ist.
[15] Ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, von dem berichtet wird, dass es auf Glykolether basiert, das von der BASF verfügbar ist.
[16] Ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel, von dem berichtet wird, dass es auf einem Polyoxyethylenlaurylether basiert, das von der Aldrich Chemical Co.
verfügbar ist.
[17] Ein nicht-ionisches/kationisches oberflächenaktives Mittel, von dem berichtet wird, dass es auf ethoxyliertem (50) Stearylamin basiert, das von der AKZO Chemical, Inc. verfügbar ist.

[0096]

Tabelle 3

Beispiel #	% MPTMS/SiO_2	% DMDCS/SiO_2	Verhältnis % MPTMS/DMDCS
1	10,0	15,0	0,67:1
2	10,0	15,0	0,67:1
3	10,0	15,0	0,67:1
4	10,0	15,0	0,67:1
5	10,0	15,0	0,67:1
6	10,0	15,0	0,67:1
7	10,0	15,0	0,67:1
8	10,0	15,0	0,67:1
VB 1	5,0	0,0	5:1
VB 2	7,5	0,0	7,5:0
VB 3	10,0	0,0	10:0

Tabelle 4

Beispiel #	Oberfläche (m^2/g)	pH	Kohlenstoff (Gew.-%)	Schwefel (Gew.-%)	SUI***	SZF @ 300%
1	126	7,2	3,5	1,78	NB*	9,4
2	124	7,4	3,4	1,50	0,53	9,9
3	114	9,1	3,7	1,12	NB*	8,0
4	112	8,3	3,6	1,09	NB*	7,7
5	115	9,4	3,5	1,32	NB*	7,8
6	124	8,4	2,3	0,83	NB*	8,0
7	111	9,5	3,8	1,12	NB*	7,1
8	104	8,4	3,8	1,36	NB*	8,1
VB 1	167	6,7	0,7	0,77	NB*	3,6
VB 2	153	6,9	1,3	1,25	NB*	6,1
VB 3	148	6,9	1,7	1,60	0,06	6,2

NB* zeigt an, dass der Test nicht durchgeführt wurde
SUI** gibt den Silanumsatzindex wieder.
SZF @ 300%*** gibt die Standard-Zugfestigkeit bei 300% Dehnung wieder.

[0097] Die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen, dass die nicht behandelten Kieselsäuren, die in dem Verfahren zur Herstellung der modifizierten Kieselsäuren der Beispiele und Vergleichsbeispiele verwendet wurden, eine Oberfläche aufwiesen, die im Bereich von 180 bis 198 m^2/g lag.

[0098] Die Ergebnisse der Tabelle 4 zeigen, dass die behandelten Kieselsäureproben der vorliegenden Erfindung eine Standard-Zugfestigkeit @ 300% Dehnung von wenigstens 7,0, einen Kohlenstoffanteil in Gewichtsprozent von mehr als 1,0, einen Schwefelanteil in Gewichtsprozent von mehr als 0,1 und einen Silanumsatzindex von mehr als 0,3 aufwiesen.

[0099] Vergleichsbeispiel 1 hatte einen Kohlenstoffanteil in Gewichtsprozent, der niedriger als der geforderte war, und zeigte eine SZF @ 300% von 3,6. Beide der Vergleichsbeispiele 2 und 3 hatten Kohlenstoff- und Schwefelmengen in den geforderten Bereichen, beide hatten aber auch eine SZF @ 300% Dehnung von weniger als 7,0.

[0100] Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf spezifische Details von bestimmten Ausführungsformen davon beschrieben wurde, ist nicht vorgesehen, dass solche Details als Beschränkungen für den Umfang der Erfindung angesehen werden, außer in dem Ausmaß, dass sie von den Ansprüchen mit umfasst werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines chemisch modifizierten Füllstoffs durch

i) In-Kontakt-Bringen einer sauren wässrigen Suspension eines amorphen oder teilchenförmigen anorganischen Oxids, ausgewählt aus Fällungskieselsäure, kolloidaler Kieselsäure oder Mischungen davon, mit einem Kupplungsmittel, um eine saure wässrige Suspension eines chemisch modifizierten Füllstoffs auszubilden, wahlweise in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und/oder eines wassermischbaren Lösungsmittels, und Gewinnen dieses Füllstoffs, wobei als dieses Kupplungsmittel eine Kombination von
(a) Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und
(b) schwefelfreien metallorganischen Verbindung(en), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel II wiedergegeben sind:

$R^1_aMX_{(4-a)}$ II

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel III wiedergegeben sind:

$R^2_{2c+2}Si_cO_{(c-1)}$ III

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel IV wiedergegeben sind:

$R^3_{2d}Si_dO_d$ IV

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel V wiedergegeben sind:

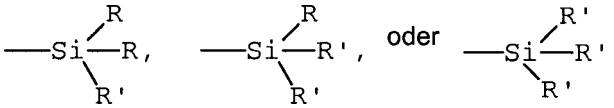
$(R^2_3Si)_kNR^4_{(3-k)}$ V

und einer Mischung dieser metallorganischen Verbindungen, worin jedes M unabhängig voneinander Silicium, Titan oder Zirconium ist, jedes R^1 unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist oder R^1 eine organofunktionelle Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, worin diese Funktionalität Amino, Carbonsäure, Carbinolester oder Amido ist, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Amino, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Acyloxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, a die ganze Zahl 1, 2 oder 3 ist, jedes R^2 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, unter der Voraussetzung, dass wenigstens 50 Mol-% der R^2-Substituenten Kohlenwasserstoffgruppen sind, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, c eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 ist, jedes R^3 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und d eine ganze Zahl von 3 bis 20 ist, jedes R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und k gleich 1 oder 2 ist, wobei dieses Halo oder Halogen ausgewählt ist aus Chlor, Fluor, Brom oder Iod,
in einem Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von wenigstens 0,05:1 in einer wässrigen Suspension von anorganischem Oxid mit einem pH von 2,5 oder weniger verwendet wird, und
ii) Behandeln der sauren wässrigen Suspension des chemisch modifizierten Füllstoffs mit Säureneutralisationsmittel(n), um den pH der Suspension in einen Bereich von 3,0 bis 10 zu erhöhen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid durch die folgende Formel I wiedergegeben ist:

$Z\text{-}Alk\text{-}S_{n'}\text{-}Alk\text{-}Z$, I

in der Alk ein zweibindiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, n' eine ganze Zahl von 2 bis 12 ist und Z:



ist, worin R eine C_1- bis C_4-Alkyl- oder Phenylgruppe ist und R' eine C_1- bis C_8-Alkoxy-, eine C_5- bis C_8-Cycloalkoxy- oder eine C_1- bis C_8-Alkylmercaptogruppe ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid,
3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid,
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid,

2,2'-Bis(triethoxysilylethyl)tetrasulfid,
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)trisulfid,
3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)trisulfid,
3,3'-Bis(tributoxysilylpropyl)disulfid,
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)hexasulfid,
3,3'-Bis(trioctoxysilylpropyl)tetrasulfid und Mischungen davon.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die schwefelfreie metallorganische Verbindung(en) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diethyldichlorsilan, Allylmethyldichlorsilan, Methylphenyldichlorsilan, Phenylethyldiethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropylmethyldichlorsilan, Trimethylbutoxysilan, sym-Diphenyltetramethyldisiloxan, Trivinyltrimethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Hexaethyldisiloxan, Pentylmethyldichlorsilan, Divinyldipropoxysilan, Vinyldimethylchlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyldimethylmethoxysilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Methyltrichlorsilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Hexamethyldisiloxan, Hexenylmethyldichlorsilan, Hexenyldimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Hexamethyldisilazan, Trivinyltrimethylcyclotrisilazan, Polydimethylcyclosiloxanen mit 3 bis etwa 20 Dimethylsiloxyeinheiten, Tetra(C_1- bis C_{18}-)alkoxytitanaten, Methyltriethoxytitan(IV), Methyltitan(IV)-triisopropoxid, Methyltitan(IV)-tributoxid, Methyltitan(IV)-tri-t-butoxid, Isopropyltitan(IV)-tributoxid, Butyltitan(IV)-triethoxid, Butyltitan(IV)-tributoxid, Phenyltitan(IV)-triisopropoxid, Phenyltitan(IV)-tributoxid, Phenyltitan(IV)-triisobutoxid, $[Ti(CH_2Ph)_3(NC_5H_{10})][Ti(CH_2SiMe_3)_2(NEt_2)_2]$, Tetra($C_1$- bis C_{18}-)alkoxyzirconaten, Phenylzirconium(IV)-trichlorid, Methylzirconium(IV)-trichlorid, Ethylzirconium(IV)-trichlorid, Propylzirconium(IV)-trichlorid, Methylzirconium(IV)-tribromid, Ethylzirconium(IV)-tribromid, Propylzirconium(IV)-tribromid, Chlortripentylzirconium(IV) und Mischungen solcher metallorganischen Verbindungen.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die schwefelfreie metallorganische Verbindung(en) durch die Formeln II, III, IV, V oder eine Mischung dieser metallorganischen Verbindung(en) wiedergegeben ist, worin jedes M Silicium ist.

6. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die schwefelfreie metallorganische Verbindung(en) durch die Formel II wiedergegeben ist, worin R^1 gleich C_1- bis C_6-Alkyl, X gleich Chlor, a gleich 2 ist und das anorganische Oxid Fällungskieselsäure ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von 0,05:1 bis 10:1 reicht.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von 0,2:1 bis 2:1 reicht.

9. Verfahren zur Herstellung eines chemisch modifizierten Füllstoffs durch
i) In-Kontakt-Bringen einer sauren wässrigen Suspension eines amorphen oder teilchenförmigen anorganischen Oxids, ausgewählt aus Fällungskieselsäure, kolloidaler Kieselsäure oder Mischungen davon, mit einem Kupplungsmittel, um eine saure wässrige Suspension eines chemisch modifizierten Füllstoffs auszubilden, wahlweise in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und/oder eines wassermischbaren Lösungsmittels, und Gewinnen dieses Füllstoffs, wobei als dieses Kupplungsmittel eine Kombination von
(a) Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid und mercaptometallorganischem Material in einem Gewichtsverhältnis von Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid zu mercaptometallorganischem Material von wenigstens mehr als 1:1 und
(b) schwefelfreien metallorganischen Verbindung(en), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel II wiedergegeben sind:

$$R^1{}_aMX_{(4-a)} \qquad II$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel III wiedergegeben sind:

$$R^2{}_{2c+2}Si_cO_{(c-1)} \qquad III$$

metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel IV wiedergegeben sind:

$$R^3{}_{2d}Si_dO_d \qquad IV$$

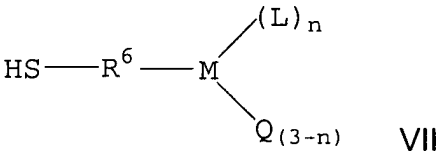
metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel V wiedergegeben sind:

$$(R^2{}_3Si)_kNR^4{}_{(3-k)} \qquad V$$

und einer Mischung dieser metallorganischen Verbindungen, worin jedes M unabhängig voneinander Silicium, Titan oder Zirconium ist, jedes R^1 unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist oder R^1 eine organofunktionelle Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, worin diese Funktionalität Amino, Carbonsäure, Carbinolester oder Amido ist, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Amino, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Acyloxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, a die ganze Zahl 1, 2 oder 3 ist, jedes R^2 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, unter der Voraussetzung, dass wenigstens 50 Mol-% der R^2-Substituenten Kohlenwasserstoffgruppen sind, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, ist, c eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 ist, jedes R^3 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist, die 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthält, und d eine ganze Zahl von 3 bis 20 ist, jedes R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und k gleich 1 oder 2 ist, wobei dieses Halo oder Halogen ausgewählt ist aus Chlor, Fluor, Brom oder Iod,
in einem Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von wenigstens 0,05:1 in einer wässrigen Suspension von anorganischem Oxid mit einem pH von 2,5 oder weniger verwendet wird, und
ii) Behandeln der sauren wässrigen Suspension des chemisch modifizierten Füllstoffs mit Säureneutralisationsmittel(n), um den pH der Suspension in einen Bereich von 3,0 bis 10 zu erhöhen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Gewichtsverhältnis von Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid zu mercaptometallorganischem Material 5:1 bis 50:1 beträgt und das anorganische Oxid Fällungskieselsäure ist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das mercaptometallorganische Material durch die folgende grafische Formel VII wiedergegeben ist:



VII

worin M gleich Silicium ist, L gleich Halogen oder $-OR^7$ ist, Q gleich Wasserstoff, C_1- bis C_{12}-Alkyl oder halogensubstituiertes C_1- bis C_{12}-Alkyl ist, R^6 gleich C_1- bis C_{12}-Alkylen ist, R^7 gleich C_1- bis C_{12}-Alkyl oder Alkoxyalkyl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, diese Halogen- oder (Halo)-Gruppen Chlor, Brom, Iod oder Fluor sind und n gleich 1, 2 oder 3 ist.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei L gleich $-OR^7$ ist, R^6 gleich C_1- bis C_3-Alkylen ist, R^7 gleich C_1- bis C_4-Alkyl ist und n gleich 3 ist.

13. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Mercaptogruppe des mercaptometallorganischen Materials blockiert ist.

14. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das mercaptometallorganische Material ausgewählt ist aus Mercaptomethyltrimethoxysilan, Mercaptoethyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptomethyltriethoxysilan, Mercaptoethyltripropoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan, (Mercaptomethyl)dimethylethoxysilan, (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan und Mischungen davon.

15. Produkt, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen