



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 15 762 T2 2005.01.27

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 994 150 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 15 762.5

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 119 827.6

(96) Europäischer Anmeldetag: 07.10.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.04.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 24.03.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27.01.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08L 21/00

C08J 3/20, C08K 13/02

(30) Unionspriorität:

104379 P 15.10.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

The Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, US

(72) Erfinder:

Edme Materne, Thierry Florent, Fairlawn, Ohio 44333, US; Agostini, Giorgio, 7733 Colmar-Berg, LU; Thisé, Ghislain Adolphe Leon, 6600 Bastogne, BE

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: Herstellung gefüllter Kautschuke

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****Gebiet**

**[0001]** Diese Erfindung betrifft die Herstellung von Kautschukzusammensetzungen, die eine Verstärkung auf Kieselsäure-Basis enthalten und die Verwendung einer Organosilandisulfid-Verbindung, die in mindestens einer nicht-produktiven Mischstufe mit einer Kautschukzusammensetzung gemischt wurde, gefolgt von der Verwendung einer Organosilanpolysulfid-Verbindung in einer nachfolgenden produktiven Mischstufe.

**[0002]** Die Erfindung betrifft auch solchermaßen hergestellte Kautschukzusammensetzungen und insbesondere Reifen, die hieraus Laufflächen aufweisen.

**Hintergrund**

**[0003]** Für vielfältige Anwendungen unter Verwendung von Kautschuk, die hohe Festigkeit und Abriebfestigkeit erfordern, insbesondere Anwendungen wie Reifen und verschiedene industrielle Produkte, wird Schwefel-vulkanisierter Kautschuk verwendet, welcher erhebliche Mengen an verstärkenden Füllstoffen enthält. Rußschwarz wird gewöhnlich für einen derartigen Zweck verwendet und stellt normalerweise gute physikalische Eigenschaften für den Schwefel-vulkanisierten Kautschuk bereit bzw. verbessert diese. Teilchenförmige, gefällte Kieselsäure wird ebenfalls manchmal für einen derartigen Zweck verwendet, insbesondere wenn die Kieselsäure in Verbindung mit einem Kupplungsmittel verwendet wird. In einigen Fällen wird eine Kombination von gefällter Kieselsäure und Rußschwarz für verstärkende Füllstoffe für verschiedene Kautschukprodukte einschließlich Laufflächen für Reifen verwendet.

**[0004]** Kupplungsmittel, wie zum Beispiel ein Organosilanpolysulfid, das einen Durchschnitt von 3,5 bis 4 Schwefelatomen in seiner Polysulfidbrücke aufweist, ist zum Kuppeln von gefällter Kieselsäure an Elastomere verwendet worden.

**[0005]** Exemplarisch für solche Organosilanpolysulfide ist Bis(3-triethoxysilylpropyl)polysulfid, das einen Durchschnitt von 3,8 Schwefelatomen in seiner Polysulfidbrücke aufweist. Es wird in Erwägung gezogen, dass solch Polysulfid während des typischen Mischens einer Kautschukzusammensetzung mit hoher Scherwirkung bei einer erhöhten Temperatur, wie zum Beispiel bei einer Temperatur von 100°C und höher, durch Freisetzung von freiem Schwefel ein Schwefeldonorator in Abhängigkeit etwa von dem verwendeten Polysulfid und der Mischtemperatur und -dauer sein kann.

**[0006]** Die kleine Menge an freiem, freigesetzten Schwefel steht dann zur Verfügung, um sich mit einem Elastomer auf Dien-Basis zu verbinden und/oder diesen teilweise zu vulkanisieren.

**[0007]** Jedoch wird hierin berücksichtigt, dass eine Organosilanpolysulfid-Verbindung, die hauptsächlich ein Disulfid ist, das einen Durchschnitt von 2,6 oder weniger Schwefelatomen in seiner Polysulfidbrücke aufweist, im Vergleich mit einem Organosilanpolysulfid mit einem Durchschnitt von mindestens 3,5 Schwefelatomen in seiner Polysulfidbrücke unter solchen Mischbedingungen normalerweise kein guter Schwefeldonorator ist, aufgrund der für ein Organosilandisulfid typischen relativ starken Schwefel-Schwefel-Bindungen.

**[0008]** Dementsprechende wird hierin berücksichtigt, dass für eine Organosilanpolysulfid-Verbindung (Disulfid), die einen Durchschnitt von weniger als 2,8 und insbesondere innerhalb eines Bereich von 2 bis 2,6 Schwefelatomen in ihrer Polysulfidbrücke enthält, die Freisetzung von freiem Schwefel wenn überhaupt, mit relativ geringer Geschwindigkeit während einer Kautschuk-Mischstufe mit hoher Scherwirkung, selbst bei einer Mischtemperatur in einem Bereich von 150°C bis 185° in Abhängigkeit etwas von den Gesamtmischbedingungen, einschließlich der Mischdauer selbst, auftritt.

**[0009]** In zum Beispiel US-A- 4 046 550 und DE-A- 23 60 471 wird auch gelehrt, dass Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid, als Abart von eines Organosilandisulfids, in einer Kieselsäure-enthaltenden Schwefel-vulkanisierbaren Elastomerzusammensetzung, selbst als eine hochreine Form eines solchen Disulfids, von Nutzen ist. Hierin wird jedoch berücksichtigt, dass solch Disulfid gewöhnlicherweise nicht leicht freien Schwefel in zuvor erwähntem Kautschuk/Kieselsäure/Kuppler-Mischvorgang freisetzt. Für Beispiele von Organosilanpolysulfiden zur Verwendung als Kieselsäure-Kuppler siehe US-A- 4 076 550, 4 704 414 und 3 873 489.

**[0010]** Für Beispiele von Organosilandisulfiden, die in einer vorbereitenden nicht-produktiven Kautschukzusammensetzungs-Mischstufe zusammen mit einer kleinen Menge von freiem Schwefel hinzugefügt werden,

siehe US-A- 4 076 550, 5 580 919 und 5 674 932.

**[0011]** In der Praxis werden Schwefel-vulkanisierte Elastomerprodukte typischerweise durch thermomechanisches Mischen von Kautschuk und verschiedenen Bestandteilen in aufeinanderfolgender stufenweiser Art, gefolgt von Formgebung und Vulkanisation des compoundierten Kautschuks, hergestellt, um ein vulkanisiertes Produkt zu bilden.

**[0012]** Als erstes werden für das zuvor genannte Mischen des Kautschuks und der verschiedenen Bestandteile, typischerweise unter Ausschluss von freiem Schwefel und Schwefel-Vulkanisationsbeschleunigern, das/die Elastomer(e) und verschiedene Kautschuk-Compoundierbestandteile typischerweise in mindestens einer und gewöhnlich mindestens zwei aufeinanderfolgenden vorbereitenden thermomechanischen Mischstufen(n) in geeigneten Mischern, gewöhnlicherweise Kautschuk-Innenmischern, gemischt. Solch vorbereitendes Mischen wird oft als „nicht-produktives Mischen“ oder „nicht-produktive Mischschritte oder -stufen“ bezeichnet. Solch vorbereitendes Mischen wird gewöhnlich bei Temperaturen in einem Bereich von 140°C bis 190°C und öfter in einem Bereich von 140°C oder 150°C bis 185°C durchgeführt.

**[0013]** Im Anschluss an solch aufeinanderfolgende vorbereitende Mischstufe(n) werden freier Schwefel und Schwefel-Vulkanisationsbeschleuniger und möglicherweise ein oder mehrere zusätzliche Bestandteile in einer letzten produktiven Mischstufe mit dem Kautschuk-Compound oder der Kautschuk-Zusammensetzung gemischt, typischerweise bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 100°C bis 130°C, die eine niedrigere Temperatur ist als die Temperaturen, die in der/n zuvor genannten vorbereitenden Mischstufe(n) verwendet werden, um eine vorzeitige Vulkanisation des Schwefel-vulkanisierbaren Kautschuks, die manchmal als "An-vulkanisation" der Kautschukzusammensetzung bezeichnet wird, zu verhindern oder zu verzögern. Derartige aufeinanderfolgenden, nicht-produktiven Mischstufen und die nachfolgende produktive Mischstufe sind Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschukmischens wohlbekannt.

**[0014]** Mit thermomechanischem Mischen ist gemeint, dass das Kautschuk-Compound oder die Zusammensetzung von Kautschuk und Kautschuk-Compoundierbestandteilen, unter Bedingungen hoher Scherkraft in eine Kautschukmischung eingemischt wird, wodurch sie sich, begleitet von einem Temperaturanstieg, infolge des Mischens in erster Linie aufgrund von Scherkraft und damit verbundener Reibung innerhalb der Kautschukmischung in dem Kautschukmischer erwärmt.

**[0015]** Ein derartiges thermomechanisches Kautschukcompound-Mischverfahren und die Aspekte der damit verbundenen Scherkraft und des begleitenden Temperaturanstiegs sind Fachleuten auf dem Gebiet der Kautschukherstellung und des Kautschukmischens wohlbekannt.

**[0016]** In der Praxis wird angenommen, dass das vom Erfinder vorgeschriebene Verfahren des (1) Zugebens eines Organosilandisulfids in einer nicht-produktiven Kautschukzusammensetzung-Mischstufe gefolgt durch (2) nachfolgendes Zugeben eines Organosilanpolysulfids mit einem Durchschnitt von 3,5 bis 4,5 Schwefelatomen in seiner Polysulfidbrücke zusammen mit einer kleinen Menge an freiem Schwefel in einer produktiven Kautschukzusammensetzung-Mischstufe für eine Kieselsäure-verstärkte Kautschukzusammensetzung, insbesondere als Mittel der Kontrolle der begleitenden Schwefel/Elastomer-Wechselwirkung wie auch der Wechselwirkung mit einem Silan/Kieselsäure-Netzwerk oder einem durch Reaktion des Disulfids in der/n vorhergehenden vorbereitenden Mischstufe(n) gebildeten Produkts, unter dem Gesichtspunkt der zurückliegenden Praxis neu und erfinderisch ist.

**[0017]** Es wird angenommen, dass in einem Aspekt ein Entkoppeln einer anfänglichen Silan/Kieseläure Reaktion mit nachfolgendem Abgeben von freiem Schwefel und einer zusätzlichen Silan-Reaktion, um mit dem/n Elastomer(en) und dem Silan/Kieselsäure-Netzwerk in einem aufeinanderfolgenden Kautschukzusammensetzung-Mischverfahren zu wechselwirken, was erreicht wird durch Verwendung einer Kombination von separater und selektiver Zugabe eines Organosilandisulfids in einer vorläufigen Mischstufe und Zugabe eines Organosilanpolysulfids gefolgt vom Vulkanisieren der Kautschukzusammensetzung gemäß dem erfundungsgemäßen Verfahren ein bedeutsames Abweichen von der zurückliegenden Praxis ist.

**[0018]** Der hierin und gemäß herkömmlicher Praxis verwendete Ausdruck "ThK" bezieht sich auf "Teile eines jeweiligen Materials pro 100 Gewichtsteile Kautschuk oder Elastomer".

**[0019]** In der Beschreibung dieser Erfindung sind die Ausdrücke "Kautschuk" und "Elastomer", falls hierin verwendet, soweit nicht anders vorgeschrieben gegeneinander austauschbar. Die Ausdrücke wie "Kautschukzusammensetzung", "compoundierter Kautschuk" und "Kautschuk-Compound", falls hierin verwendet, sind ge-

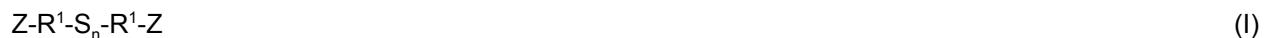
geneinander austauschbar und beziehen sich auf „Kautschuk, der mit verschiedenen Bestandteilen und Materialien gemischt wurde“ und "Kautschuk-Compoundieren" oder "Compoundieren" kann verwendet werden, um das „Mischen derartiger Materialien“ zu bezeichnen. Solche Ausdrücke sind Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschukmischens oder Kautschuk-Compoundierens wohlbekannt.

**[0020]** Falls hierin verwendet, bezieht sich ein Hinweis auf die Tg eines Elastomers auf eine „Glasübergangstemperatur“, die mit Hilfe eines Differential-Scanning-Kalorimeters bei einer Erwärmungsrate von 10°C pro Minute bestimmt werden kann.

#### Zusammenfassung und Durchführung der Erfindung

**[0021]** Gemäß dieser Erfindung umfasst ein Verfahren der Herstellung einer Kautschukzusammensetzung die folgenden Schritte:

(A) thermomechanisches Mischen in mindestens einer aufeinanderfolgenden vorbereitenden Mischstufe und bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 150°C bis 185°C und ohne Zugabe von freiem Schwefel von (1) 100 Gewichtsteilen mindestens eines Elastomers of Dien-Basis, ausgewählt aus konjugierten Dien-Homopolymeren und -Copolymeren und Copolymeren von mindestens einem konjugierten Dien und einer aromatischen Vinylverbindung, (2) 30 bis 100, alternativ 30 bis 90 ThK eines teilchenförmigen verstärkenden Füllstoffs, der umfasst 5 bis 85 Gewichtsprozent Rußschwarz und entsprechend 15 bis 95 Prozent mindestens eines zusätzlichen verstärkenden Füllstoffs, ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid und Füllstoffen auf Kiesel säure-Basis, ausgewählt aus mindestens einem von gefällter Kiesel säure, Aluminosilicat und modifiziertem Rußschwarz, das auf seiner Oberfläche Siliciumhydroxid aufweist und (3) 0,05 bis 20, alternativ 0,05 bis 10 Gewichtsteile pro Gewichtsteil von besagtem Aluminiumoxid und Füllstoff auf Kiesel säure-Basis von mindestens einer Organosilandisulfid-Verbindung der Formel (I):



gefolgt von:

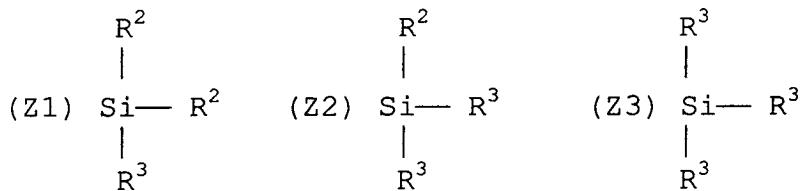
(B) Mischen desselben mit freiem Schwefel und mindestens einer Organosilanpolysulfid-Verbindung der Formel (II) in einer folgenden (produktiven) Mischstufe bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 100°C bis 130°C.:



wobei n eine Zahl von 2 bis 6 ist und der Durchschnitt für n ist in einem Bereich von 2 bis 2,6;

wobei m eine Zahl von 2 bis 8 ist und der Durchschnitt für m ist in einem Bereich von 3,5 bis 4,5;

wobei Z ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus:



wobei R<sup>2</sup> der gleiche oder ein verschiedener Rest sein kann und individuell aus der Gruppe, die aus Alkylresten, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen und Phenylrest besteht, ausgewählt wird; R<sup>3</sup> kann der gleiche oder ein verschiedener Rest sein und wird individuell aus der Gruppe, die aus Alkylresten, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, Phenylrest, Alkoxygruppen, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen und Cycloalkoxygruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen besteht, vorzugsweise aus Methyl- und Ethylgruppen, ausgewählt und R<sup>1</sup> ist ein aus der Gruppe, die aus substituierten und unsubstituierten Alkyresten, die insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen und substituierten oder unsubstituierten Arylresten, die insgesamt 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen, besteht, ausgewählter Rest, wobei R<sup>1</sup> vorzugsweise aus Ethyl-, Propyl- und Butylresten ausgewählt ist.

**[0022]** In der Praxis ist es bevorzugt, dass in der oben genannten Mischstufe (B) der gesamte freie Schwefel und fünfzig Prozent des Schwefels in der Polysulfidbrücke des besagten Organosilanpolysulfids der Formel (II) in einem Bereich von 0,93 bis 4, alternativ 0,93 bis 2,8, ThK liegt.

**[0023]** In der Praxis darf zwischen jeder Mischstufe die Kautschukzusammensetzung auf eine Temperatur un-

ter 40°C, wie zum Beispiel innerhalb eines Bereich von 40°C bis 20°C, abkühlen.

**[0024]** In der Praxis kann die gesamte Mischdauer für besagte vorbereitende (nicht-produktive) Mischstufen innerhalb eines Bereichs von zwei bis 20, alternativ vier bis 15 Minuten und eine bis drei Minuten für besagte nachfolgende (produktive) Mischstufe liegen.

**[0025]** Vorzugsweise sind besagte Organosilandisulfid-Verbindung (I) und Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) ein Bis(3-trialkoxyethylalkyl)polysulfid, wobei die Alkylreste der Alkoxygruppen zwischen Methyl- und Ethylgruppen und die Alkylreste der Silylalkylgruppen zwischen Ethyl-, Propyl- und Butylresten ausgewählt sind.

**[0026]** Für besagte Formel (I) ist die Organosilandisulfid-Verbindung hauptsächlich ein Organosilandisulfid und gewöhnlich ist es eine Mischung von Organosilanpolysulfiden, bei welcher mindestens 55, gewöhnlich mindestens 65 Prozent des n für 2 stehen und vorzugsweise 80 bis 100 Prozent von n für 2 stehen.

**[0027]** Bei besagter Organosilanpolysulfid-Verbindung der Formel (II) stehen allgemein mindestens 70 Prozent und vorzugsweise 80 bis 100 Prozent von m für einen Bereich von 3,5 bis 4,5.

**[0028]** In einem Aspekt weist das Organosilanpolysulfid der Formel (II) eine Eigenschaft des Abgebens von mindestens einem Teil seines Schwefels bei einer Temperatur in einem Bereich von 150°C bis 185°C auf. Insbesondere kann berücksichtigt werden, dass in Abhängigkeit von der Wahl und der Menge des verwendeten Organosilanpolysulfids, der von besagtem Organosilanpolysulfid (II) während der Formung und Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung bei einer erhöhten Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 185°C abgegebene freie Schwefel zum Beispiel in einem Bereich von 0,13 bis 1 ThK liegen kann, unter der Annahme dass 40 bis 60 Prozent der Schwefelatome in der Polysulfidbrücke des Polysulfids als freier Schwefel freigesetzt werden.

**[0029]** Es wird hierbei davon ausgegangen, dass als übergreifende Philosophie dieser Erfindung betrachtet wird, dass im Sinne einer separaten und selektiven Förderung von zunächst einer Silanreaktion mit den verstärkenden Füllstoffen ohne vorzeitige Abgabe von freiem Schwefel und dann anschließend der Förderung sowohl einer weiteren Silan-Reaktion mit dem Produkt der ersten Silan-Reaktion, die zuvor durch die Organosilandisulfid-Verbindung (I) gefördert wurde, als auch eine Abgabe von freiem Schwefel via nachfolgender Zufügung des Organosilanpolysulfids (II) gefördert wird.

**[0030]** Ein besonderer Vorzug wird darin gesehen, dass eine Verhinderung einer vorzeitigen Abgabe von freiem Schwefel während der vorbereitenden Elastomer-Mischstufe(n) eine geringere Viskosität der Kautschukzusammensetzung während ihres Mischens ermöglicht und dadurch während ihres Mischens eine bessere Verarbeitung der Kautschukzusammensetzung fördert. Ein weiterer Vorzug des Verfahrens dieser Erfindung ist die nachfolgende Silanreaktion mit dem Produkt der ersten Silanreaktion zusammen mit einer nachfolgenden Bildung von freiem Schwefel.

**[0031]** Dies wird durch die Manipulation des ersten Mischens der Organosilandisulfid-Verbindung (I) mit dem/n Elastomer(en) und verstärkenden Füllstoffen, gefolgt durch nachfolgendes und separates Mischen der Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) mit dem Kautschuk und Silan-Füllstoff-Netzwerk-Produkt erreicht.

**[0032]** Solch Verfahren wird als neuartig und als eine bedeutsame Abweichung von der bisherigen Praxis betrachtet.

**[0033]** In der Praxis wird dann ein Aufbau der Viskosität der Kautschukzusammensetzung während ihrer vorbereitenden nicht-produktiven Mischstufe(n) aufgrund einer vorzeitigen teilweisen Vulkanisation wegen einer Abgabe von freiem Schwefel aus einer Organosilanpolysulfid-Verbindung (II), die einen Durchschnitt von 3,5 bis 4,5 Schwefelatomen in ihrer Polysulfidbrücke aufweist, vermieden. Jedoch werden die Vorteile der Reaktion der Organosilan-Komponente der Organosilandisulfid-Verbindung (I) mit dem verstärkenden Füllstoff noch immer erhalten.

**[0034]** Nachfolgendes Zugeben der Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) in der produktiven Stufe bei Niedrigtemperatur Mischbedingungen lässt die zugegebene Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) bei der Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung unterstützend wirken, dadurch dass man sowohl den Silanteil der Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) mit dem zuvor gebildeten Organosilan/Kieselsäure-Komposit oder dem Netzwerk solcher Komposite wechselwirken lässt, als auch durch das Abgeben von freiem Schwefel bei der höheren Vulkanisationstemperatur.

**[0035]** Dieser Aspekt der Erfindung wird, wie verstanden wird, dadurch erzielt, dass zunächst eine Organosilaneinheit (I) verwendet wird, die eine aktive Silaneinheit aufweist, aber nicht merklich freien Schwefel abgibt, so dass während der vorläufigen, nicht-produktiven Mischstufe(n) freier Schwefel nicht freigesetzt wird und so dass Schwefel dann später und separat über die hier zuvor beschriebene Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) in der Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung zugegeben werden kann. Auf diese Weise werden die Vorteile des einleitenden und selektiven Reagierens des Silanteils der Organosilaneinheit (I) mit dem Füllstoff auf Kieselsäure-Basis erhalten, aber die Abgabe von freiem Schwefel und die zusätzliche Silanwechselwirkung werden bis nach sowohl der/n vorläufigen nicht-produktiven Mischstufe(n) bei der höheren Mischtemperatur und der nachfolgenden produktiven Mischstufe bei der niedrigeren Mischtemperatur und bis zu der Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung bei der höheren Temperatur verzögert.

**[0036]** Obwohl der Mechanismus nicht vollständig verstanden sein könnte, wird daher davon ausgegangen, dass die Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung bei der erhöhten Temperatur durch die Gegenwart der Silankomponente des Organosilanpolysulfids und dessen resultierende Verbindung mit einem Organosilan/Kieselsäure-Komposit und/oder einem durch die Wechselwirkung des Silanteils des Organosilanpolysulfids und dem Aluminiumoxid und/oder dem Füllstoff auf Kieselsäure-Basis zuvor gebildeten Netzwerks verstärkt wird.

**[0037]** Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird ein derartiges Verfahren bereitgestellt, bei welchem besagtes vorbereitendes Mischen in mindestens zwei aufeinanderfolgenden thermomechanischen Mischstufen durchgeführt wird, von denen mindestens zwei derartige Mischstufen bei einer Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 185°C erfolgen, wobei die Kautschukzusammensetzung zwischenzeitlich zwischen mindestens zwei der besagten Mischstufen auf eine Temperatur unter 40°C abgekühlt wird.

**[0038]** Gemäß dieser Erfindung wird weiterhin auch eine Kautschukzusammensetzung bereitgestellt, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird, insbesondere wenn besagte Kautschukzusammensetzung bei einer erhöhten Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 185°C Schwefel-vulkanisiert wird.

**[0039]** Gemäß dieser Erfindung wird zusätzlich ein Artikel bereitgestellt, der mindestens eine Komponente aus besagter Kautschukzusammensetzung aufweist.

**[0040]** Gemäß dieser Erfindung wird weiterhin ein Reifen, der mindestens eine Komponente aus besagter Kautschukzusammensetzung aufweist, bereitgestellt.

**[0041]** Gemäß dieser Erfindung wird zusätzlich ein Reifen bereitgestellt, der eine Lauffläche aus besagter Kautschukzusammensetzung aufweist, insbesondere wenn besagte Reifenlauffläche so entworfen ist, dass sie den Boden kontaktiert.

**[0042]** In einem Aspekt wird die hergestellte Kautschukzusammensetzung in einer passenden Form bei einer erhöhten Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 190°C vulkanisiert.

**[0043]** Gemäß der Erfindung umfasst zusätzlich das Verfahren die zusätzlichen Schritte der Herstellung einer Anordnung eines Reifens aus Schwefel-vulkanisierbarem Kautschuk mit einer Lauffläche, die besagte, gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Kautschukzusammensetzung umfasst, und des Vulkanisierens der Anordnung bei einer Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 185°C oder 190°C.

**[0044]** Demzufolge zielt die Erfindung dadurch auch auf einen mit Hilfe eines derartigen Verfahrens hergestellten vulkanisierten Reifen ab.

**[0045]** In der Praxis sind das Organosilaneinheit der Formel (I) und das Organosilanpolysulfid der Formel (II) typischerweise flüssig und werden vorzugsweise einzeln in Form eines Komposit des Organosilaneinheit der Formel (I) und Rußschwarz sowie des Organosilanpolysulfids der Formel (II) und Rußschwarz bereitgestellt, um sie in Form eines relativ trockenen, oder im Wesentlichen trockenen Puders, in welchem das Rußschwarz als ein Träger fungiert, bereitzustellen.

**[0046]** Ein beabsichtigter Nutzen des Zugebens des Organosilaneinheit und -polysulfids in einer derartigen teilchenförmigen Form ist, dass es ihrer Dispergierung mit der Kautschukzusammensetzung in den zugehörigen Mischstufen förderlich ist.

**[0047]** Gemäß einem Aspekt der Erfindung können optional insgesamt 0,05 bis 5 ThK von mindestens einem Alkylalkoxysilan thermomechanisch in der/n vorbereitenden Mischstufe(n) eingemischt werden, insbesondere wenn besagtes Alkylsilan folgende Formel aufweist: R'-Si-(OR)<sub>3</sub>, wobei R ein Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Isopropylrest ist und R' ein gesättigter Alkylrest, der von 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, oder ein Aryl oder ein gesättigter Alkyl-substituierter Arylrest, der von 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, ist. Solche Aryl- oder substituierte Arylreste können, zum Beispiel, Benzyl-, Phenyl-, Tolyl-, Methyltolyl und α-Methyltolylreste sein.

**[0048]** Ein Zweck des Alkylalkoxysilans besteht zum Beispiel darin, den Füllstoff-Einschluss und die Alterung des Compounds zu verbessern. Repräsentative Beispiele für Alkylsilane, die jedoch nicht als Einschränkung verstanden werden sollen, sind zum Beispiel Propyltriethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan und Octadecyltriethoxysilan.

**[0049]** Wie hier zuvor diskutiert, wird in der Praxis die Organosilanpolysulfid-Verbindung der Formel (II) in dem Niedrigtemperatur produktiven Mischschritt oder -stufe hinzugegeben, welche nachfolgend freien Schwefel bei der höheren Temperatur freisetzt, die während des Formens und der Vulkanisation der resultierende Kautschukzusammensetzung erfahren wird, wo es beabsichtigt ist, dass die Silankomponente der Organosilanpolysulfid-Verbindung der Formel (II) mit dem zuvor gebildeten Silan/Füllstoff-Netzwerk reagiert über die vorhergehende Reaktion mit der zuvor hinzugegebenen Organosilane-disulfid-Verbindung der Formel (I). Obwohl es sein kann, dass eine tatsächliche Berechnung notwendigerweise auf Einzelfall-Basis in Abhängigkeit von der tatsächlichen Anzahl von Schwefelatomen in der Schwefelbrücke wie auch von anderen Faktoren, durchgeführt werden muss, ist beabsichtigt, dass die Menge an in dem produktiven Mischschritt oder -stufe hinzuzugebenden freien Schwefel zuzüglich der Menge an freiem, über durch die Organosilanpolysulfid-Verbindung der Formel (II) freigesetzten Schwefel in einem Bereich von 0,93 bis 4, alternativ 0,93 bis 2,8 ThK liegt. Hierin geht man davon aus, dass von 40 bis 60 Prozent des Schwefels der Organosilanpolysulfid-Verbindung der Formel (II) während des Vulkanisationsschritts als freier Schwefel freigesetzt wird.

**[0050]** In der Praxis ist es bevorzugt, dass mindestens ein ThK freien Schwefels und mindestens ein ThK der Organosilanpolysulfid-Verbindung der Formel (II) in der produktiven Mischstufe hinzugegeben werden.

**[0051]** Vulkanisationsbeschleuniger werden herkömmlicherweise in der produktiven Mischstufe hinzugefügt. Einige Vulkanisationsbeschleuniger werden herkömmlicherweise nicht als Schwefel-Donatoren in dem Sinne, dass sie freien Schwefel freisetzen, betrachtet. Es wird gewürdigt, dass sie zum Beispiel vom Typ Benzothiazol, Alkylthiuramdisulfid, Guanidin-Derivate und Thiocarbamate sein können. Repräsentativ für derartige Beschleuniger sind zum Beispiel, aber nicht hierauf beschränkt, Mercaptobenzothiazol, Tetramethylthiuramdisulfid, Benzothiazoldisulfid, Diphenylguanidin, Zinkdithiocarbamat, Alkylphenoldisulfid, Zinkbutylxanthat, N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid, N-Oxydiethylenbenzothiazol-2-sulfenamid, N,N-Diphenylthioharnstoff, Dithiocarbamylsulfenamid, N,N-Diisopropylbenzothiazol-2-sulfenamid, Zink-2-mercaptopotoluidazol, Dithiobis(N-methylpiperazin), Dithiobis(N-β-hydroxyethylpiperazin) und Dithiobis(dibenzylamin). Es wird hierin davon ausgegangen, dass solche Materialien Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschuk-Compoundierens als Schwefel-Vulkanisationsbeschleuniger für Schwefel-vulkanisierbare Elastomere wohlbekannt sind.

**[0052]** Obwohl in der Praxis dieser Erfindung nicht bevorzugt, können wenn gewünscht, zusätzliche herkömmliche Schwefeldonatoren in der letzten, produktiven Mischstufe so lange hinzugegeben werden bis die gesamte Menge an in der produktiven Mischstufe zugegebener freiem Schwefel und in der Vulkanisationsstufe von zuvor genannter Organosilanpolysulfid-Verbindung freigesetztem freiem Schwefel und das Schwefeldonator-Additiv in einem Bereich von 0,93 bis 4 ThK liegt. Repräsentativ für derartige zusätzliche Schwefeldonatoren sind zum Beispiel Thium- und Morpholinderivate. Repräsentativ für derartige Materialien sind zum Beispiel Dimorpholindisulfid, Dimorpholintetrasulfid, Tetramethylthiuramtetrasulfid, Benzothiazyl-2,N-dithiomorpholid, Thioplaste, Dipentamethylenthiumhexasulfid und Disulfidcaprolactam. Es wird davon ausgegangen, dass derartige Materialien für Fachleute auf dem Gebiet des Kautschuk-Compoundierens wohlbekannte Schwefeldonatoren sind. In dem Maße, in dem derartige Schwefeldonatoren in der produktiven Mischstufe hinzugegeben werden, wird die Menge des hinzuzugebenden freien Schwefels entsprechend reduziert.

**[0053]** Für die Füllstoffverstärkung dieser Erfindung werden Pigmente auf Kieselsäure-Basis in Betracht gezozen, die in Verbindung mit Rußschwarz verwendet werden können.

**[0054]** In einem Aspekt der Erfindung ist es bevorzugt, dass der Füllstoff auf Kieselsäure-Basis gefällte Kieselsäure ist.

**[0055]** In einem anderen Aspekt der Erfindung ist es bevorzugt, dass der Füllstoff auf Kieselsäure-Basis Rußschwarz ist, das Siliciumhydroxid auf seiner äußereren Oberfläche aufweist.

**[0056]** In einem weiteren Aspekt der Erfindung ist es bevorzugt, dass der Füllstoff auf Kieselsäure-Basis ein Aluminosilicat als eine co-präzipitierte Kombination aus Kieselsäure und Aluminium mit einem Aluminiumgehalt in einem Bereich von 0,05 bis 10 Prozent des derartigen Kieselsäure/Aluminum-Füllstoff komposit ist.

**[0057]** Das Rußschwarz, das Siliciumhydroxid auf seiner Oberfläche aufweist, kann zum Beispiel durch Co-Verrauchung eines Organosilans und Öl bei einer erhöhten Temperatur hergestellt werden.

**[0058]** In der Praxis kann der verstärkende Füllstoff von 15 bis 95 Gewichtsprozent gefällte Kieselsäure, Aluminiumoxid, Aluminosilicate und/oder Rußschwarz, das Siliciumhydroxid auf seiner Oberfläche enthält, und entsprechend 5 bis 85 Gewichtsprozent Rußschwarz umfassen.

**[0059]** Wo es für die Kautschukzusammensetzung, die sowohl einen Füllstoff auf Kieselsäure-Basis wie gefällte Kieselsäure, Aluminiumoxid, Aluminosilicate und/oder Rußschwarz, das Siliciumhydroxid auf seiner Oberfläche aufweist, als auch Rußschwarz verstärkende Füllstoffe enthält, gewünscht ist, ist es oft bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis von derartigem/n Füllstoff/en auf Kieselsäure-Basis zu Rußschwarz mindestens 1,1/1 und oft mindestens 3/1, sogar mindestens 10/1 und daher in einem Bereich von 1,1/1 bis 30/1 liegt.

**[0060]** Für das zuvor genannte Organosilandisulfid der Formel (I) und des Organosilanpolysulfid der Formel (II) sind repräsentative Reste R<sup>2</sup> Alkylreste und repräsentative Reste R<sup>1</sup> werden aus Alkaryl-, Phenyl- und Halogenaryl-Resten ausgewählt.

**[0061]** Somit schließen sich die Reste R<sup>2</sup> und R<sup>1</sup> gemäß einem Aspekt der Erfindung gegenseitig aus. Bevorzugterweise sind derartige Reste Alkyl-Reste.

**[0062]** Repräsentative Beispiele derartiger Alkyl-Reste sind Methyl-, Ethyl-, n-Propyl- und n-Decyl-Reste, wobei der n-Propylrest bevorzugt ist.

**[0063]** Repräsentative Beispiele für Alkaryl-Reste sind, falls solche Reste verwendet werden sollen, Benzyl- und α,α-Dimethylbenzyl-Reste.

**[0064]** Repräsentative Beispiele für Alkaryl-Reste sind, falls solche Reste verwendet werden sollen, p-Tolyl- und p-Nonylphenol-Reste.

**[0065]** Ein repräsentatives Beispiele für ein Halogenaryl-Rest ist, falls solch Rest verwendet werden soll, ein p-Chlorphenol-Rest.

**[0066]** Repräsentative Beispiele für Organosilanpolysulfide der Verbindung der Formel (II) sind, zum Beispiel und ohne sie darauf beschränken zu wollen:

Bis(3-trimethoxysilylpropyl)trisulfid,  
Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid,  
Bis(3-triethoxysilylpropyl)trisulfid,  
Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid,  
Bis(3-triethoxysilylethyltolylen)trisulfid und  
Bis(3-triethoxysilylethyltolylen)terasulfid.

**[0067]** Repräsentative Beispiele der Organosilandisulfid-Verbindungen der Formel (I) sind, zum Beispiel:

2,2'-Bis(trimethoxysilylethyl)disulfid;  
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid;  
3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid;  
2,2'-Bis(triethoxysilylethyl)disulfid;  
2,2'-Bis(tripropoxysilylethyl)disulfid;  
2,2'-Bis(tri-sec-butoxysilylethyl)disulfid;  
2,2'-Bis(tri-t-butoxyethyl)disulfid;  
2,2'-Bis(triethoxysilylethyltolylen)disulfid;  
2,2'-Bis(trimethoxysilylethyltolylen)disulfid;  
3,3'-Bis(triisopropoxypropyl)disulfid;  
3,3'-Bis(trioctoxypropyl)disulfid;

2,2'-Bis(2'-ethylhexoxysilylethyl)disulfid;  
 2,2'-Bis(dimethoxyethoxysilylethyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(methoxyethoxypropoxysilylpropyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(methoxydimethylsilylpropyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(cyclohexoxydimethylsilylpropyl)disulfid;  
 4,4'-Bis(trimethoxysilylbutyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(trimethoxysilyl-3-methylpropyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(tripropoxysilyl-3-methylpropyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(dimethoxymethylsilyl-3-ethylpropyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(trimethoxysilyl-2-methylpropyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(dimethoxyphenylsilyl-2-methylpropyl)disulfid;  
 3,3'-Bis(trimethoxysilylcyclohexyl)disulfid;  
 12,12'-Bis(trimethoxysilyldodecyl)disulfid;  
 12,12'-Bis(triethoxysilyldodecyl)disulfid;  
 18,18'-Bis(trimethoxysilyloctadecyl)disulfid;  
 18,18'-Bis(methoxydiethylsilyloctadecyl)disulfid;  
 2,2'-Bis(trimethoxysilyl-2-methylethyl)disulfid;  
 2,2'-Bis(triethoxysilyl-2-methylethyl)disulfid;  
 2,2'-bis(propoxysilyl-2-methylethyl)disulfid und  
 2,2'-Bis(trioctoxysilyl-2-methylethyl)disulfid.

**[0068]** Das bevorzugte Organosilane und Disulfid für die Verbindung (I) ist das 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid, bei dem auch davon ausgegangen wird, dass es durch Bis(3-trimethoxysilylpropyl)disulfid repräsentiert wird.

**[0069]** Wie hier zuvor hervorgehoben, umfasst die Kautschukzusammensetzung in der Praxis dieser Erfindung mindestens ein Elastomer auf Dien-Basis oder Kautschuk. Geeignete konjugierte Diene sind Isopren und 1,3-Butadien und geeignete vinylaromatische Verbindungen sind Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol. Somit wird berücksichtigt, dass das Elastomer ein Schwefel-vulkanisierbares Elastomer ist. Ein derartiges Elastomer auf Dien-Basis oder ein derartiger Kautschuk kann zum Beispiel aus mindestens einem von (natürlichem und/oder synthetischem, und vorzugsweise natürlichem) cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk, durch Emulsionspolymerisation hergestelltem Styrol/Butadien-Copolymerkautschuk, durch organische Lösungspolymerisation hergestelltem Styrol/Butadien-Kautschuk, 3,4-Polyisopren-Kautschuk, Isopren/Butadien-Kautschuk, Styrol/Isopren/Butadien-Terpolymerkautschuk, cis-1,4-Polybutadien, Polybutadien-Kautschuk mit mittlerem Vinylgehalt (35–50 Prozent Vinyl), Polybutadien-Kautschuk mit hohem Vinylgehalt (50–75 Prozent Vinyl), Styrol/Isopren-Copolymere, durch Emulsionspolymerisation hergestelltem Styrol/Butadien/Acrylnitril-Terpolymerkautschuk und Butadien/Acrylnitril-Copolymerkautschuk ausgewählt werden.

**[0070]** Mit durch Emulsionspolymerisation hergestelltem E-SBR ist gemeint, dass Styrol und 1,3-Butadien als wässrige Emulsion copolymerisiert werden. Diese sind Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannt. Der Gehalt an gebundenem Styrol kann variieren, zum Beispiel von 5 bis 50%.

**[0071]** Der durch Lösungspolymerisation hergestellte SBR (S-SBR) weist typischerweise einen Gehalt an gebundenem Styrol im Bereich von 5 bis 50, vorzugsweise 9 bis 36 Prozent auf. Der S-SBR kann auf bequeme Weise zum Beispiel durch Organolithium-Katalyse in Gegenwart eines organischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels, hergestellt werden.

**[0072]** Wie hier zuvor diskutiert, sind die in dieser Erfindung verwendeten gefällten Kieselsäuren solche gefällten Kieselsäuren, die zum Beispiel durch die Ansäuerung eines löslichen Silicats, zum Beispiel Natriumsilicat, erhalten werden kann. Solche gefällte Kieselsäuren sind Fachleuten auf diesem Gebiet wohlbekannt. Wie hier zuvor diskutiert, wird auch eine Abart eines beabsichtigten Aluminosilicats durch Co-Präzipitation von Kiesel säure und Aluminium erhalten.

**[0073]** Derartige gefällte Kieseläsuren könnten zum Beispiel dadurch gekennzeichnet sein, dass sie eine unter Verwendung von Stickstoffgas gemessene BET-Oberfläche aufweisen, die vorzugsweise in dem Bereich von 40 bis 600 und noch häufiger in einem Bereich von 50 bis 300 Quadratmeter pro Gramm liegt. Das BET-Verfahren zur Messung der Oberfläche ist im Journal of the American Chemical Society, Band 60, Seite 304 (1930) beschrieben.

**[0074]** Die Kieseläsure kann auch typischerweise dadurch gekennzeichnet sein, dass sie einen Dibutylphthalat(DBP)-Absorptionswert in einem Bereich von 100 bis 350 und noch häufiger 150 bis 300 ml/100g aufweist.

**[0075]** Des weiteren ist zu erwarten, dass die Kieselsäure sowie das zuvor genannte Aluminiumoxid und Aluminosilicat eine CTAB-Oberfläche in einem Bereich von 100 bis 220 aufweisen. Die CTAB-Oberfläche ist die anhand von Cetyltrimethylammoniumbromid mit einem pH von 9 bestimmte Außenoberfläche. Das Verfahren ist in ASTM D 3849 hinsichtlich Aufbau und Bestimmung beschrieben. Die CTAB-Oberfläche ist ein wohlbekanntes Verfahren zur Charakterisierung von Kieselsäure.

**[0076]** Die Quecksilber-Oberflächenporosität ist die spezifische Oberfläche, die mit Hilfe von Quecksilberporosimetrie bestimmt wird. Für ein derartiges Verfahren lässt man Quecksilber nach einer thermischen Behandlung, um flüchtige Stoffe zu entfernen, in die Poren der Probe eindringen. Die Versuchsbedingungen können geeigneterweise derart beschrieben werden, dass eine 100 mg-Probe verwendet wird, flüchtige Stoffe innerhalb von zwei Stunden bei 105°C und Umgebungsatmosphärendruck entfernt werden und der Messbereich für den Druck bei Umgebungsdruck bis 2000 bar liegt. Eine derartige Bestimmung kann gemäß dem in Winslow, Shapiro in ASTM Bulletin, S. 39 (1959) beschriebenen Verfahren oder gemäß DIN 66133 erfolgen. Für eine derartige Bestimmung könnte ein CARLO-ERBA Porosimeter 2000 verwendet werden.

**[0077]** Die durchschnittliche durch Quecksilber-Porosität ermittelte spezifische Oberfläche für die gefällte Kieselsäure sollte wünschenswerterweise in einem Bereich von 100 bis 300 m<sup>2</sup>/g liegen.

**[0078]** Gemäß einer derartigen Bestimmung der Quecksilber-Porosität ist die geeignete Porengrößeverteilung für die Kieselsäure, Aluminiumoxid und Aluminosilicat hierin folgendermaßen als wünschenswert betrachtet: fünf Prozent oder weniger seiner Poren weisen eine Durchmesser von weniger als 10 nm auf, 60 bis 90 Prozent seiner Poren weisen einen Durchmesser von 10 bis 100 nm auf, 10 bis 30 Prozent seiner Poren weisen einen Durchmesser von 100 bis 1000 nm auf und 5 bis 20 Prozent seiner Poren weisen einen Durchmesser von größer als 1000 nm auf.

**[0079]** Man könnte erwarten, dass die Kieselsäure eine durchschnittliche maximale Teilchengröße zum Beispiel in dem Bereich von 0,01 bis 0,05 µm aufweist, wie mit Hilfe des Elektronenmikroskops bestimmt, obwohl die Kieselsäure-Teilchen sogar noch kleiner oder möglicherweise größer in der Abmessung sein können.

**[0080]** Verschiedene im Handel erhältliche Kieselsäuren können zur Verwendung in dieser Erfindung in Betracht gezogen werden, wie zum Beispiel, nur als Beispiel und ohne Einschränkung, von PPG Industries unter dem Warenzeichen Hi-Sil im Handel erhältliche Kieselsäuren mit den Bezeichnungen Hi-Sil 210, 243 usw.; von Rhone-Poulenc erhältliche Kieselsäuren mit zum Beispiel der Bezeichnung Zeosil 1165MP; von Degussa AG erhältliche Kieselsäure den Bezeichnungen VN2 und VN3 usw. und im Handel von Huber erhältliche Kieselsäuren mit zum Beispiel einer Bezeichnung Hubersil 8745.

**[0081]** Aluminiumoxid für die Zwecke dieser Erfindung sind natürliches und synthetisches Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In einigen Fällen ist Aluminiumoxid für einen derartigen Zweck entweder alleine oder in Kombination mit Kieselsäure verwendet worden. Der Ausdruck "Aluminiumoxid" kann hierin Aluminiumoxid oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezeichnen. Die Verwendung von Aluminiumoxid in Kautschukzusammensetzungen ist zum Beispiel aus US-A-5 116 886 und EP-A- 631 982 ersichtlich.

**[0082]** Es ist bekannt, dass Aluminiumoxid in verschiedenen Formen, nämlich sauren, neutralen und basischen Formen vorliegen kann. Im Allgemeinen wird die neutrale Form hierin als bevorzugt erachtet.

**[0083]** Für die Zwecke dieser Erfindung können Aluminosilicate als natürlich oder synthetisch hergestellte Materialien, insbesondere die copräzipitierten Kieselsäure und Aluminium, verwendet werden. Für ein Beispiel siehe US-A- 5 723 529.

**[0084]** Der Ausdruck "Aluminosilicate" kann im Allgemeinen natürliche oder synthetische Materialien bezeichnen, bei denen die Siliciumatome eines Siliciumdioxids entweder auf natürlichem oder synthetischem Wege teilweise durch Aluminiumatome ersetzt oder substituiert worden sind. Zum Beispiel könnten 5 bis 90, alternativ 10 bis 80 Prozent der Siliciumatome eines Siliciumdioxids auf natürlichem oder synthetischem Wege durch Aluminiumatome ersetzt oder substituiert worden sein, um ein Aluminosilicat zu liefern. Als geeignetes Verfahren für eine derartige Herstellung könnte zum Beispiel eine Co-Präzipitation durch pH-Einstellung einer basischen Lösung oder Mischung von Silicat und Aluminat und auch zum Beispiel eine chemische Reaktion zwischen SiO<sub>2</sub> oder Silanolen an der Oberfläche eines Siliciumdioxids und NaAlO<sub>2</sub> bezeichnet werden. Bei einem derartigen Copräzipitations-Verfahren könnten zum Beispiel 5 bis 95 Prozent der Oberfläche des synthetischen copräzipitierten Aluminosilicats Siliciumdioxid-Einheiten aufweisen und entsprechend 95 bis 5 Prozent seiner Oberfläche aus Aluminium-Einheiten zusammengesetzt sein.

**[0085]** Beispiele für natürliche Aluminosilicate sind zum Beispiel Muskovit, Beryll, Dichroit, Sepiolith und Kaolinit. Beispiele für synthetische Aluminosilicate sind zum Beispiel Zeolith und jene, die durch Formeln wie zum Beispiel  $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z]$ ,  $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot \text{MO}]$  wobei M Magnesium oder Calcium bedeutet, dargestellt werden könnten. Die Verwendung von Aluminosilicaten in Kautschukzusammensetzungen ist zum Beispiel aus US-A- 5 116 886, EP-A- 063 982, Rubber Chem. Tech., Band 50, Seite 606 (1988) und Band 60, Seite 84 (1983) ersichtlich.

**[0086]** Für Fachleute auf dem Gebiet ist es leicht ersichtlich, dass die Kautschukzusammensetzung mit Hilfe von auf dem Gebiet des Kautschuk-Compoundierens allgemein bekannten Verfahren, wie zum Beispiel Mischen der verschiedenen Schwefel-vulkanisierbaren Kautschuk-Bestandteile mit verschiedenen gewöhnlicherweise verwendeten Additiv-Materialien, wie zum Beispiel Vulkanisations-Hilfsmitteln wie Schwefel, Aktivatoren, Verzögerer oder Beschleunigern, Verarbeitungs-Hilfsmitteln wie Ölen, Harzen einschließlich klebrigmachender Harze, Kieselsäuren und Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, Fettsäure, Zinkoxid, Wachsen, Antioxidationsmitteln und Ozonschutzmitteln, Peptisermitteln und Verstärkungsmaterialien, wie zum Beispiel Rußschwarz, compoundiert werden würde. Wie Fachleuten auf dem Gebiet bekannt ist, werden die oben genannten Additive je nach dem beabsichtigten Verwendungszweck des Schwefel-vulkanisierbaren bzw. Schwefel-vulkanisierten Materials (Kautschuke) gewählt und gewöhnlich in herkömmlichen Mengen verwendet.

**[0087]** Typische Mengen an verstärkenden Rußschwarz-Arten für diese Erfindung, falls verwendet, sind vorstehend erläutert. Man muss sich dessen bewusst sein, dass der Kieselsäure Kuppler in Verbindung mit einem Rußschwarz verwendet, d. h. vor der Zugabe zu der Kautschukzusammensetzung mit einem Rußschwarz vorgemischt werden kann und ein derartiges Rußschwarz muss in der vorstehenden Menge an Rußschwarz für die Kautschukzusammensetzungs-Formulierung eingeslossen werden. Typische Mengen an klebrigmachenden Harzen, falls verwendet, umfassen 0,5 bis 10 ThK, meist 1 bis 5 ThK. Typische Mengen an Verarbeitungs-Hilfsmitteln umfassen 1 bis 50 ThK. Derartige Verarbeitungs-Hilfsmittel können zum Beispiel aromatische, naphthenische und/oder paraffinische Verarbeitungsöle umfassen. Typische Mengen an Antioxidationsmittel umfassen 1 bis 5 ThK. Repräsentative Antioxidationsmittel können zum Beispiel Diphenyl-p-phenylen-diamin sein und andere, wie zum Beispiel jene, die in dem The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Seiten 344–346 offenbart sind. Typische Mengen an Ozonschutzmitteln umfassen 1 bis ThK. Typische Mengen an Fettsäuren, falls verwendet, welche Stearinäure einschließen können, umfassen 0,5 bis 3 ThK. Typische Mengen an Zinkoxid umfassen 2 bis 5 ThK. Typische Mengen an Wachsen umfassen 1 bis 5 ThK. Oft werden mikrokristalline Wachse verwendet. Typische Mengen an Peptisermitteln umfassen 0,1 bis 1 ThK. Typische Peptisermittel können zum Beispiel Pentachlorthiophenol und Dibenzamidodiphenyldisulfid sein.

**[0088]** Die Vulkanisation erfolgt in Gegenwart eines Schwefel-Vulkanisationsmittels. Beispiele für geeignete Schwefel-Vulkanisationsmittel umfassen zum Beispiel elementaren Schwefel (freien Schwefel) oder Schwefel-abgebende Vulkanisationsmittel, einschließlich das zuvor genannten Organosilanpolysulfids (II). Wie hier zuvor diskutiert, können falls gewünscht, zusätzliche Schwefeldonorator-Verbindungen, wie zum Beispiel ein Amindsulfid, polymerisches Polysulfid oder Schwefel-Olefin-Addukte, verwendet werden. Die Schwefel-Vulkanisationsmittel werden herkömmlicherweise in der letzten, produktiven Kautschukzusammensetzungs-Mischstufe hinzugegeben.

**[0089]** Beschleuniger werden verwendet, um die für die Vulkanisation erforderliche Zeit und/oder Temperatur zu steuern und die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. In einer Ausführungsform kann ein einziges Beschleunigersystem, d. h. ein Primärbeschleuniger, verwendet werden. Herkömmlicherweise und vorzugsweise wird/werden (ein) Primärbeschleuniger in Gesamtmengen im Bereich von 0,5 bis 4, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 ThK, verwendet. In einer anderen Ausführungsform könnten Kombinationen eines Primär- und eines Sekundärbeschleunigers verwendet werden, wobei der Sekundärbeschleuniger in geringeren Mengen (von 0,05 bis 3 ThK) verwendet wird, um die Eigenschaften des Vulkanisats zu aktivieren und zu verbessern. Man könnte erwarten, dass Kombinationen dieser Beschleuniger eine synergistische Wirkung auf die Endeigenschaften ausüben, die etwas besser sind als jene, die durch Verwendung jedes Beschleunigers allein erzielt werden. Außerdem können Beschleuniger mit verzögter Wirkung verwendet werden, die von normalen Verarbeitungstemperaturen nicht beeinflusst werden, jedoch bei gewöhnlichen Vulkanisationstemperaturen eine zufriedenstellende Vulkanisation bereitstellen. Vulkanisationsverzögerer könnten ebenfalls verwendet werden. Geeignete Arten von Beschleunigern, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Amine, Disulfide, Guanidine, Thioharnstoffe, Thiazole, Thiurame, Sulfenamide, Dithiocarbamate und Xanthate. Vorzugsweise ist der Primärbeschleuniger eine Sulfenamid. Wenn ein zweiter Beschleuniger verwendet wird, ist der Sekundärbeschleuniger vorzugsweise eine Guanidin-, Dithiocarbamat- oder Thiuram-Verbindung.

**[0090]** Die Kautschukzusammensetzung dieser Erfindung kann für verschieden Zwecke verwendet werden.

Sie kann zum Beispiel für verschiedene Reifen-Compounds verwendet werden. Derartige Reifen können mit Hilfe vielfältiger Verfahren, die bekannt sind und für Fachleute auf diesem Gebiet leicht ersichtlich sind, gebaut, geformt, gepresst und vulkanisiert werden.

**[0091]** Die Erfindung ist mit Bezug auf die folgenden Beispiele, in denen sich die Teile und Prozentsätze, so weit nicht anders angegeben, auf das Gewicht beziehen, besser zu verstehen.

#### BEISPIEL 1

**[0092]** Schwefel-vulkanisierbare Kieselsäure-Verstärkung enthaltende Kautschukmischungen wurden hergestellt und hier beschrieben als Experimente (Proben) Bsp. 1, Bsp. 2 und Bsp. 3.

**[0093]** Insbesondere ist beabsichtigt, dass Bsp. 1 eine erste Kontrolle ist, in welcher eine Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid-Verbindung (Formel II), die im Durchschnitt 3,8 Schwefelatome in ihrer Polysulfidbrücke aufweist, mit der Kautschukzusammensetzung in einer vorbereitenden nicht-produktiven Mischstufe in einem Kautschuk-Innenmischer gemischt wird.

**[0094]** Insbesondere ist beabsichtigt, dass Bsp. 2 eine zweite Kontrolle ist, in welcher eine Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid-Verbindung (Formel I), die im Durchschnitt 2,2 Schwefelatome in ihrer Polysulfidbrücke aufweist, mit der Kautschukzusammensetzung in einer vorbereitenden, nicht-produktiven Mischstufe in einem Kautschuk-Innenmischer gemischt wird.

**[0095]** Schließlich und in Übereinstimmung mit dieser Erfindung wird eine Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid-Verbindung (Formel I), die einen Durchschnitt von 2,2 Schwefelatomen in ihrer Polysulfidbrücke aufweist, mit der Kautschukzusammensetzung in einer vorbereitenden nicht-produktiven Mischstufe in einem Kautschuk-Innenmischer gemischt, gefolgt von einer separaten und nachfolgenden Zugabe einer Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid-Verbindung (Formel II), die einen Durchschnitt von 3,8 Schwefelatomen in ihrer Polysulfidbrücke aufweist, zu der Kautschukzusammensetzung in einer letzten, produktiven Mischstufe in einem Kautschuk-Innenmischer.

**[0096]** Insbesondere werden für Bsp. 3, von dem beabsichtigt ist, dass es exemplarisch für diese Erfindung ist, 6,64 ThK der Organosilane-disulfid-Verbindung nach Formel (I) in der vorbereitenden nicht-produktiven Mischstufe hinzugegeben und ein ThK der Organosilanpolysulfid-Verbindung nach Formel (II) und 1,4 ThK an Schwefel in der produktiven Mischstufe hinzugegeben.

**[0097]** Daher ist, basierend auf 50 Prozent der Schwefelatome in der Polysulfidbrücke der Organosilanpolysulfid-Verbindung (II), für die produktive Mischstufe der berechnete hinzugegebene Schwefel 1,4 ThK (freier Schwefel) plus 0,13 ThK (von dem Organosilanpolysulfid), was 1,53 ThK ergibt. Es sollte bedacht werden, dass der wahre Schwefel vom berechneten Schwefel etwas abweichen kann, in Abhängigkeit von der Menge an Schwefel, die von der Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) abgegeben wird.

**[0098]** Nach jeder Mischstufe wurde die Kautschukmischung chargenweise in ein Walzwerk gegeben, über einen kurzen Zeitraum hinweg gewalzt und Kautschukplatten oder -blätter aus dem Walzwerk entnommen und auf eine Temperatur von etwa 30°C oder weniger abkühlen gelassen.

**[0099]** Kautschukmischungen, die in Tabelle 1 aufgeführten Materialien enthalten, wurden in einem BR Banbury-Mischer unter Verwendung von drei getrennten Zugabe-(Misch-)stufen, nämlich zwei vorbereitenden Mischstufen und einer letzten Mischstufe, bei Temperaturen von 170°C, 160°C und 120°C und Zeiten von 8 Minuten, zwei Minuten und zwei Minuten für die jeweiligen drei Mischstufen hergestellt. Die Mengen des Organosilane-disulfids und Organosilanpolysulfids sind in Tabelle 1 mit "variabel" angegeben und ihre Zugabe wird in Tabelle 2 konkreter aufgeführt.

Tabelle 1 (Lauffläche)

	Teile
<b>Nicht-produktive Mischstufen</b>	
E-SBR <sup>1</sup>	25
Isopren/Butadien-Kautschuk <sup>2</sup>	45
cis-1,4-Polybutadien <sup>3</sup>	20
Natürlicher Kautschuk <sup>4</sup>	10
Verarbeitungshilfsmittel <sup>5</sup>	25
Fettsäure <sup>6</sup>	2
Kieselsäure <sup>7</sup>	83
Organosilandisulfid (A) <sup>8</sup>	variabel
<b>Produktive Mischstufe</b>	
Schwefel <sup>9</sup>	variabel
Zinkoxid	2,5
Antioxidationsmittel <sup>10</sup>	3
Sulfenamid- & Guanidin-Typ-Beschleuniger	4
Organosilanpolysulfid (B) <sup>11</sup>	variable

<sup>1</sup>Durch Emulsionspolymerisation hergestellter, von The Goodyear Tire & Rubber Company erhaltener Styrol/Butadien-Copolymer-Kautschuk, der 40 Prozent Styrol enthält und eine Tg von -31°C aufweist. Der E-SBR wird in der Tabelle auf Trockengewichtsbasis des Elastomers aufgeführt, obwohl der E-SBR ölgestreckt ist und 25 ThK des SBR und 15 ThK des Öls umfasst.

<sup>2</sup>Von The Goodyear Tire & Rubber Company erhaltener Isopren/Butadien- (50/50 Isopren/Butadien) Copolymer-Elastomer, der eine Tg von -44°C aufweist.

<sup>3</sup>Als BUDENE® 1207 von The Goodyear Tire & Rubber Company erhaltenes cis-1,4-Polybutadien-Elastomer.

<sup>4</sup> Natürliches cis-1,4-Polyisopren.

<sup>5</sup>Öl.

<sup>6</sup>Hauptsächlich Stearinsäure.

<sup>7</sup>Zeosil 1165 MP von Rhone Poulenc.

<sup>8</sup>Ein im Handel von Degussa AG als X266S erhältliches Komposit in Form einer 50/50-Mischung, oder ein Komposite aus Si266 (Warenzeichen von Degussa AG) und Rußschwarz. Das Si266 ist eine Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid-Verbindung (I), von der man ausgeht, dass sie einen Durchschnitt von 2,2 Schwefelatomen in ihrer Polysulfidbrücke aufweist. Daher enthält das Komposit 50 Prozent von der Organosilandisulfid-Verbindung die Formel I entspricht.

<sup>9</sup> Erhältlich als ein S8 elementarer Schwefel von der Firma Kali Chemie in Deutschland.

<sup>10</sup>Ein Phenyldiamin-Typ.

<sup>11</sup>Ein im Handel von Degussa AG als X50S erhältliches Komposit in Form einer 50/50-Mischung von Si69, einem Warenzeichen von Degussa AG, oder was als Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid-Verbindung (II), die einen Durchschnitt von 3,8 Schwefelatomen in ihrer Polysulfidbrücke aufweist, bezeichnet werden kann, mit Rußschwarz, wodurch das Organosilantetrasulfid als 50 Prozent des Komposit erachtet wird, so dass daher der Aktivstoffgehalt 50% beträgt, was der Verbindung der Formel II entspricht.

**[0100]** Die Proben von Bsp. 1, Bsp. 2 und Bsp. 3 wurden geformt in einer passenden Form und über 16 Minuten bei einer Temperatur von 160°C vulkanisiert.

**[0101]** Verschiedene physikalischen Eigenschaften der Kautschukzusammensetzung sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt, in welcher auch die Zugabe des Organosilandisulfids und des Organosilanpolysulfids, wie auch die Zugabe des freien Schwefels aufgeführt sind.

Tabelle 2

Probe #	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3
<b>Nicht-produktives Mischen</b>			
Polysulfid-Kupplungsmittel (B)	13,28	0	0
Disulfid-Kupplungsmittel (A)	0	13,28	13,28
<b>Produktives Mischen</b>			
Schwefel	1,4	2,1	1,4
Polysulfid-Kupplungsmittel (B)	0	0	2
<b>Physikalische Eigenschaften</b>			
Mooney <sup>1</sup>	55	45	44
<b>Rheometer (150 °C)</b>			
T <sub>90</sub> , (Minuten)	7,72	8,02	7,27
δ Drehmoment	36,5	35,5	34,2
T <sub>90</sub> , (Minuten)	15,52	12,95	12,07
<b>Belastung-Verformung</b>			
Zugfestigkeit, MPa	15,2	13,6	16,3
Bruchdehnung, (%)	505	452	530
100% Modul, MPa	2,2	2,3	2,7
300% Modul, MPa	9,1	9,3	9,0
300/100 Modul	4,13	4,04	4,3
<b>Rückprall</b>			
100°C, (%)	60,7	61,6	60,0
23°C, (%)	36,2	37,4	37,7
<b>Härte</b>			
Shore A	69,7	67,3	67,3
<b>Dynalysegerät</b>			
Tan δ bei 50°C	0,22	0,21	0,22
DIN-Abrieb (cc)	118	115	98

<sup>1</sup>Mooney-Viskosität (ML-4) bei 100°C der Kautschukmischung aus der produktiven Mischstufe.

[0102] Insbesondere zeigt Bsp. 3 dieses Beispiels, dass im Vergleich zu den ersten und zweiten Kontrollen, nämlich Bsp. 1 und Bsp. 2, die Zugabe der Organosilanoldisulfid-Verbindung (Formel I) während der nicht-produktiven Mischstufe plus nachfolgender kontrollierter Zugabe einer Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid-Verbindung (Formel II) in der produktiven Mischstufe in einer erhöhten Zugfestigkeit, erhöhten Dehnung und erhöhtem Modul-Verhältnis resultieren, ohne die Heiß- und Kalt-Rückprallwerte signifikant zu beeinflussen.

[0103] Dies wird als vorteilhaft betrachtet, weil es hier als hinweisend auf eine bessere Abriebleistung ohne signifikante Beeinträchtigung der Feuchtbodenhaftung und des Rollwiderstands für einen Reifen, der eine Lauffläche aus solch einer Kautschukzusammensetzung aufweist, betrachtet wird.

**[0104]** Ferner zeigen die in Tabelle 2 aufgeführten dynamischen viskoelastischen physikalischen Eigenschaften für die Kautschukzusammensetzungen ( $\tan \delta$ ) denselben Trend wie der Heiß-Rückprall.

**[0105]** Dies wird hierin als vorteilhaft betrachtet, weil es anzeigt, dass solch Compounding-Ansatz wie in Bsp. 3 aufgeführt, die Hysteresis der Kautschukzusammensetzung nicht nachteilig beeinflusst und daher hinweisend darauf ist, dass er im Vergleich mit den Kontrollen Bsp. 1 und Bsp. 2 den Gesamt-Reifenrollwiderstand eines Reifens, der eine Lauffläche aus solch einer Kautschukzusammensetzung aufweist, nicht nachteilig beeinflusst.

**[0106]** Ferner ist der Wert des DIN-Abriebs von Bsp. 3 signifikant niedriger als diejenige beider Kontrollen Bsp. 1 und Bsp. 2 und daher kann er hinweisend auf einen niedrigeren (besseren) Laufflächenabrieb einer Reifenlauffläche sein, was hierin betrachtet als mit der zuvor genannten Beobachtung des Modulverhältnis in Übereinstimmung betrachtet wird.

**[0107]** Zusätzlich betonen die von Bsp. 3 sowie Bsp. 2 aufgewiesenen Mooney-Plastizitätswerte als ein Maß für die Viskosität der Kautschukmischung den Vorteil des Hinzugebens des Organosilansulfids anstelle des Organosilanpolysulfids in der vorbereitenden nicht-produktiven Mischstufe, insofern das Verarbeiten der Kautschukzusammensetzung betroffen ist. Insbesondere sind die in Tabelle 2 aufgeführten Mooney-Werte signifikant geringer sowohl für Bsp. 3 als auch für Bsp. 2 als die Mooney-Werte für Bsp. 1.

**[0108]** Daher wurde beobachtet, dass die Verwendung des Organosilansulfids (Formel I) in der/n vorbereitenden nicht-produktiven Mischstufe(n), wohingegen das Organosilanpolysulfid nachfolgend und separat in der letzten produktiven Mischstufe hinzugegeben wird, die verschiedenen Eigenschaften der Kautschukzusammensetzungen der vulkanisierten Kautschukzusammensetzung signifikant verbessert, was auch durch vorteilhaftes Kautschukverarbeiten in der nicht-produktiven Mischstufe (d. h. geringere Viskosität des Kautschuks) begleitet wird.

**[0109]** Demzufolge wird hierin davon ausgegangen, dass gezeigt wurde, dass eine Kombination von Mischen eines vorgeschriebenen Organosilansulfids mit Elastomer(en) und Kieselsäure in (einer) vorbereitenden nicht-produktiven Mischstufe(n), gefolgt von nachfolgender Zugabe eines vorgeschriebenen Organosilanpolysulfids in einer nachfolgenden produktiven Mischstufe bei der niedrigeren Temperatur, gefolgt durch Vulkanisierung der Kautschukzusammensetzung bei der erhöhten Temperatur die physikalischen Eigenschaften der vulkanisierten Kautschukzusammensetzung verbessert.

**[0110]** Durch diese Herstellungweise der Kautschukzusammensetzung ist die Silanwechselwirkung eines vorgeschriebenen Organosilansulfids mit einer Kieselsäure getrennt von der Freisetzung von freiem Schwefel aus einem unter den vorgeschriebenen Temperaturbedingungen nachfolgend hinzugefügten Organosilanpolysulfids (II), welche auch eine nachfolgende Wechselwirkung der Silankomponente der Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) mit dem zuvor gebildeten, durch die Wechselwirkung der Organosilansulfid-Verbindung (I) mit der Kieselsäure in der vorbereitenden Mischstufe verursachten Silan/Füllstoff-Kompositen oder Netzwerks umfasst.

## BEISPIEL II

**[0111]** Reifen der Größe 195/65R15 wurden hergestellt, die individuell die Kautschukzusammensetzungen der Bsp. 1, 2 und 3 des Beispiels 1 für ihre Laufflächen verwendeten und dementsprechend als Bsp. 1, 2 und 3 in diesem Beispiel II bezeichnet werden. Die folgenden Ergebnisse wurden, wie in Tabelle 3 gezeigt, erhalten, wobei die Werte für die Kontrolle, Bsp. 1, auf einen Wert von 100 normaliert sind und die entsprechenden Werte für Bsp. 2 und Bsp. 3 im Vergleich zu der Kontrolle Bsp. 1 angegeben werden.

**[0112]** Für die in Tabelle 3 angegebenen normalisierten Werte bedeutet ein höherer Wert des Rollwiderstands einen geringeren Widerstand gegen Rollen, so dass ein höherer Wert besser ist, ein höherer Wert für Laufflächenabrieb bedeutet weniger Abrieb der Lauffläche, so dass ein höherer Wert besser ist und ein höherer Wert für Rutschfestigkeit auf nasser Fahrbahn bedeutet größere Bodenhaftung und Widerstand gegen Rutschen auf einer nassen Oberfläche, so dass ein höherer Wert besser ist.

Tabelle 3

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3
Rollwiderstand	100	101	101
Laufflächenabrieb	100	102	111
Rutschfestigkeit auf nasser Fahrbahn	100	102	103

[0113] Dieses Beispiel zeigt, dass ein Reifen mit einer Lauffläche aus der erfindungsgemäß hergestellten Kautschukzusammensetzung, nämlich Bsp. 3, beobachtet wurde, einen besseren Reifenlaufflächen-Abrieb (weniger Abrieb) bereitzustellen als die Reifen mit Laufflächen aus der Kautschukzusammensetzung der Bsp. 1 und 2.

[0114] Dies wird hierin als vorteilhaft betrachtet, weil die beobachtete Rutschfestigkeit auf nasser Fahrbahn und der in Tabelle 3 aufgeführte Rollwiderstand nicht signifikant, oder gar merklich, beeinflusst sind. Ferner ist das Verarbeiten der Kautschukzusammensetzung nicht wesentlich beeinflusst und ist gar gegenüber der Herstellung von Bsp. 1, wie in Tabelle 2 für die Mooney Viskosität ML-4 gezeigt, verbessert.

[0115] Insbesondere ist eine Verbesserung bewiesen durch die Praxis dieser Erfindung in der Natur eines kombinierten (1) Kautschukzusammensetzung-Verarbeitens, (2) physikalischer Eigenschaften und (3) Kautschukreifen-, insbesondere Reifenlaufflächen-Eigenschaften.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass es die Schritte umfasst:

(A) thermomechanisches Mischen in mindestens einer aufeinanderfolgenden vorbereitenden (nicht-produktiven) Mischstufe und bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 150°C bis 185°C und ohne Zugabe von freiem Schwefel von (1) 100 Gewichtsteilen mindestens eines Elastomers auf Dien-Basis, ausgewählt aus konjugierten Dien-Homopolymeren und -Copolymeren und Copolymeren von mindestens einem konjugierten Dien und einer aromatischen Vinylverbindung, (2) 30 bis 100 ThK eines teilchenförmigen verstärkenden Füllstoffs, der umfasst (a) 5 bis 85 Gewichtsprozent Rußschwarz und entsprechend (b) 15 bis 95 Prozent mindestens eines zusätzlichen verstärkenden Füllstoffs, ausgewählt aus mindestens einem aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid und Füllstoffen auf Kieselsäure-Basis, ausgewählt aus mindestens einem von gefällter Kieselsäure, Aluminosilikat und modifiziertem Rußschwarz, das auf seiner Oberfläche Siliciumhydroxid aufweist und (3) 0,05 bis 20, alternativ 0,05 bis 10, Gewichtsteile pro Gewichtsteil des besagten Aluminiumoxid und Füllstoff auf Kieselsäure-Basis von mindestens einer Organosilandisulfid-Verbindung der Formel (I):

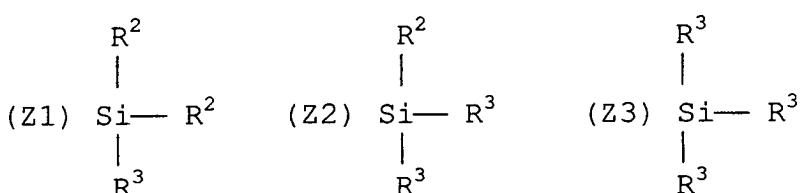


gefolgt von:

(B) Mischen desselben mit freiem Schwefel und mindestens einer Organosilanpolysulfid-Verbindung der Formel (II) in einer nachfolgenden (produktiven) Mischstufe bei einer Temperatur innerhalb eines Bereichs von 100°C bis 130°C.:



wobei n eine Zahl von 2 bis 6 ist und der Durchschnitt für n ist in einem Bereich von 2 bis 2,6;  
wobei m eine Zahl von 2 bis 8 ist und der Durchschnitt für m ist in einem Bereich von 3,5 bis 4,5;  
wobei Z ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus:



wobei R<sup>2</sup> der gleiche oder ein verschiedener Rest sein kann und individuell aus der Gruppe, die aus Alkylres-

ten, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, und Phenylrest besteht, ausgewählt wird; R<sup>3</sup> kann der gleiche oder ein verschiedener Rest sein und wird individuell aus der Gruppe, die aus Alkylresten, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen, Phenylrest, Alkoxygruppen, die 1 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen, und Cycloalkoxygruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen besteht, ausgewählt und R<sup>1</sup> ist ein aus der Gruppe, die aus substituierten und unsubstituierten Alkylresten, die insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen und substituierten oder unsubstituierten Arylresten, die insgesamt 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen, besteht, ausgewählter Rest.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das besagte vorbereitende Mischen in mindestens zwei Innenmischstufen über eine gesamte Innenmischdauer für besagte vorbereitende (nicht-produktive) Mischstufen in einem Bereich von 4 bis 15 Minuten durchgeführt wird und die Mischdauer für besagte nachfolgende (produktive) Innenmischstufe in einem Bereich von einer bis drei Minuten liegt und wobei zwischen jeder Mischstufe die Kautschukzusammensetzung in einer offenen Walzenmühle für zwei bis sechs Minuten gemischt wird und danach auf eine Temperatur unter 40°C abkühlen darf, wobei besagte Organosilan-disulfid-Verbindung (I) und Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) Bis(3-alkoxysilylalkyl)polysulfide sind, in denen die Alkylreste der Alkoxykomponente aus Methyl- und Ethylresten ausgewählt sind und der Alkylrest der Silylalkyl-Komponente aus Ethyl-, Propyl- und Butylresten ausgewählt ist und wobei für Mischstufe (B) die gesamte Zugabe an freiem Schwefel und fünfzig Prozent des Schwefels in der Polysulfidbrücke besagter Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) in einem Bereich von 0,93 bis 4 ThK liegt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Organosilan-disulfid-Verbindung (I) und Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) Bis(3-alkoxysilylalkyl)polysulfide sind in welchen die Alkylreste der Alkoxykomponente aus Methyl- und Ethylresten ausgewählt sind und der Alkylrest der Silylalkylkomponente aus Ethyl-, Propyl- und Butylresten ausgewählt ist und wobei für die Mischstufe (B) die gesamte Zugabe an freiem Schwefel und fünfzig Prozent des Schwefels in der Polysulfidbrücke besagter Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) in einem Bereich von 0,93 bis 4 ThK liegt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Organosilankomponente besagter Organosilan-disulfid-Verbindung (I) während besagter vorbereitender Mischstufe(n) mit Hydroxylgruppen von mindestens einem von besagten Aluminosilikat, gefällter Kieselsäure und modifiziertem Rußschwarz reagiert, um daraus ein Komposit auf Silan-Basis zu bilden, wobei besagtes nachfolgend hinzugefügtes Organosilanpolysulfid (II) mit besagtem zuvor gebildetem Komposit auf Silan-Basis wechselwirkt und freien Schwefel während der Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung bei einer Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 190°C freisetzt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Organosilan-disulfid-Verbindung (I) und besagte Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) jeweils individuell in Form eines Kompositos hinzugefügt werden, das von 25 bis 75 Gewichtsprozent davon und entsprechend 75 bis 25 Gewichtsprozent an teilchenförmigen Rußschwarz umfasst.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass besagte teilchenförmige Verstärkung (a) besagtes Rußschwarz und (b) besagtem mindestens einem von gefällter Kieselsäure, Aluminosilikat und besagtem modifiziertem Rußschwarz umfasst, wobei besagtes Aluminosilikat durch eine Co-Präzipitation von Silicat mit Aluminiumelektrolyten hergestellt wird, um ein Kieselsäure/Aluminium-Komposit zu bilden, dass von 5 bis 95 Gewichtsprozent Aluminium enthält und wobei besagtes modifiziertes Rußschwarz durch Reagieren eines Organosilans mit Rußschwarz bei einer erhöhten Temperatur oder durch Co-Verrauchung eines Organosilans und Öls bei einer erhöhten Temperatur hergestellt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Organosilan-disulfid-Verbindung (I) und Organosilanpolysulfid-Verbindung (II) ein Bis(3-trialkoxy-silylalkyl)polysulfid sind, wobei (a) die Alkylreste der Alkoxygruppen zwischen Methyl- und Ethylgruppen ausgewählt sind und der Alkylenrest der Silylalkylgruppe zwischen Ethyl-, Propyl- und Butylresten ausgewählt ist und wobei (b) für das Organosilan-disulfid (I) mindestens 55 Prozent des n gleich 2 ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Gesamtmenge von 0,05 bis 5 ThK von mindestens einem Alkylalkoxysilanes zu besagter/n vorbereitender/n thermomechanischer/n Mischstufe(n) hinzugefügt wird, wobei besagtes Alkylsilan die Formel (III) aufweist:

R'-Si-(OR")<sup>3</sup>

(III)

wobei R" ausgewählt ist zwischen mindestens einem aus Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropylresten und R' ein gesättigtes Alkyl ist, das von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist oder ein Aryl oder mit einem gesättigten Alkyl substituierter Arylrest ist, der von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Alkylalkoxysilan aus mindestens einem aus Propyltriethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan und Octadecyltriethoxysilan ausgewählt ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für besagtes Elastomer auf Dien-Basis besagte konjugierten Diene aus Isopren und 1,3-Butadien ausgewählt sind und besagte vinylaromatische Verbindungen aus Styrol und α-Methylstyrol ausgewählt sind.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–9, dadurch gekennzeichnet, dass besagtes Elastomer auf Dien-Basis ausgewählt ist aus mindestens einem natürlichen und synthetischen cis-1,4-Polyisoprenkautschuk, durch Emulsionspolymerisation hergestellten Styrol/Butadien-Copolymerkautschuk, durch organische Lösungspolymerisation hergestellten Styrol/Butadien-Copolymerkautschuk, 3,4-Polyisoprenkautschuk, Isopren/Butadien-Kautschuk, Styrol/Isopren/Butadien-Terpolymerkautschuk, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk, Polybutadien-Kautschuk mit mittlerem Vinylgehalt (35–50 Prozent Vinyl), Polybutadien-Kautschuk mit hohem Vinylgehalt (50–90 Prozent Vinyl) und durch Emulsionspolymerisation hergestellten Styrol/Butadien/Acrylnitril-Terpolymerkautschuk und Butadien/Acrylnitril-Copolymerkautschuk.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass besagte Organosilandisulfid-Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus mindestens einem von:

- 2,2'-Bis(trimethoxysilylethyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid;
- 2,2'-Bis(triethoxysilylethyl)disulfid;
- 2,2'-Bis(tripropoxysilylethyl)disulfid;
- 2,2'-Bis(tri-sec-butoxysilylethyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(tri-t-butoxyethyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(triethoxysilylethyltolylen)disulfid;
- 3,3'-Bis(trimethoxysilylethyltolylen)disulfid;
- 3,3'-Bis(triisopropoxypropyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(trioctoxypropyl)disulfid;
- 2,2'-Bis(2'-ethylhexoxysilylethyl)disulfid;
- 2,2'-Bis(dimethoxyethoxysilylethyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(methoxyethoxypropoxysilylpropyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(methoxydimethylsilylpropyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(cyclohexoxydimethylsilylpropyl)disulfid;
- 4,4'-Bis(trimethoxysilylbutyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(trimethoxysilyl-3-methylpropyl)disulfid;
- 3,3-Bis(propoxysilyl-3-methylpropyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(dimethoxymethylsilyl-3-ethylpropyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(trimethoxysilyl-2-methylpropyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(dimethoxyphenylsilyl-2-methylpropyl)disulfid;
- 3,3'-Bis(trimethoxysilylcyclohexyl)disulfid;
- 12,12'-Bis(trimethoxysilyldodecyl)disulfid;
- 12,12'-Bis(triethoxysilyldodecyl)disulfid;
- 18,18'-Bis(trimethoxysilyloctadecyl)disulfid;
- 18,18'-Bis(methoxydimethylsilyloctadecyl)disulfid;
- 2,2'-Bis(trimethoxysilyl-2-methylethyl)disulfid;
- 2,2'-Bis(triethoxysilyl-2-methylethyl)disulfid;
- 2,2'-Bis(propoxysilyl-2-methylethyl)disulfid und
- 2,2'-Bis(trioctoxysilyl-2-methylethyl)disulfid.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–11, dadurch gekennzeichnet, dass die Organosilandisulfid-Verbindung nach Formel (I) 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid ist und wobei die Organosilanpolysulfid-Verbindung nach Formel (II) mindestens eines von Bis(3-trimethoxysilylpropyl)trisulfid, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(3-triethoxysilylpropyl)trisulfid, Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(3-triethoxysilylpropyltolylen)trisulfid und Bis(3-triethoxysilylpropyltolylen)tetrasulfid ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–11, dadurch gekennzeichnet, dass die Organosilansulfid-Verbindung nach Formel (I) 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid ist und wobei die Organosilanpolysulfid-Verbindung nach Formel (II) mindestens eines von Bis(3-trimethoxysilylpropyl)trisulfid, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)trisulfid und Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid ist.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Schwefel-Vulkanisierens der resultierenden gemischten Kautschukzusammensetzung bei einer Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 190°C umfasst.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–14, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Schwefel-Vulkanisierens der resultierenden gemischten Kautschukzusammensetzung bei einer Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 190°C umfasst, wobei der gesamte freie Schwefel und 50 Prozent des Schwefels in der Polysulfidbrücke des besagten Organosilanpolysulfids (II) in einem Bereich von 0,93 bis 4 liegt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–14, dadurch gekennzeichnet, dass es einen zusätzlichen Schritt des Schwefel-Vulkanisierens der resultierenden gemischten Kautschukzusammensetzung bei einer Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 190°C umfasst, wobei der gesamte freie Schwefel und 50 Prozent des Schwefels in der Polysulfidbrücke des besagten Organosilanpolysulfids (II) in einem Bereich von 0,93 bis 2,8 liegt.

18. Vulkanisierte Kautschukzusammensetzung hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 15–17.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–13, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzliche Schritte der Formgebung besagter Kautschukzusammensetzung zum Bilden einer Reifenlaufflächen-Masse, des Anbringens besagter Reifenlaufflächen-Masse an einer Kautschuk-Reifenkarkasse, um daraus eine Anordnung zu bilden und der Formung und des Vulkanisierens besagter Anordnung bei einer Temperatur in einem Bereich von 140°C bis 190°C umfasst, um einen Reifen zu bilden.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der gesamte freie Schwefel und 50 Prozent des Schwefels in der Polysulfidbrücke des besagten Organosilanpolysulfids (II) in einem Bereich von 0,93 bis 4 liegt.

21. Vulkanisierter Kautschukreifen hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 19 und 20.

22. Reifen, der eine Komponente der Zusammensetzung nach Anspruch 18 aufweist.

23. Reifen, der eine Lauffläche der Zusammensetzung nach Anspruch 18 aufweist.

24. Herstellungsartikel, der mindestens eine Komponente der Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 18 aufweist.

25. Industrielles Produkt ausgewählt aus mindestens einem Gürtel und einem Schlauch, welche mindestens eine Komponente der Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 18 aufweisen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen