



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 15 167 T2** 2004.09.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 960 890 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 15 167.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 109 729.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **18.05.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **03.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.09.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 36/04**
C08F 2/44

(30) Unionspriorität:

85203 27.05.1998 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Materne, Thierry Florent Edme, Fairlawn, Ohio
44333, US; Zimmer, Rene Jean, 1232 Howald, LU;
Visel, Friedrich, 7378 Bofferdange, LU; Frank, Uwe
Ernst, 66646 Marpingen, DE; Agostini, Giorgio,
7733 Colmar-Berg, LU**

(54) Bezeichnung: **Gummimischung und Reifen mit daraus bestehender Lauffläche**

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

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

Beschreibung**Gebiet**

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung eines vorgebildeten Elastomerkomposits als Elastomer auf Dienbasis und darin dispergierten, teilchenförmigen Füllstoff durch Polymerisieren von Monomeren in Anwesenheit des Füllstoffs, worin ein Teil des Polymerisationskatalysators auf einem vorbehandelten Füllstoff enthalten ist. Das vorgebildete Elastomerkomposit wird ebenfalls in Betracht gezogen, ebenso wie eine Kautschukzusammensetzung, die ein derartiges Elastomerkomposit enthält. Ferner wird ein Reifen mit einer Komponente, wie z. B. einer Lauffläche, die dieses Elastomerkomposit oder diese Kautschukzusammensetzung umfasst, in Betracht gezogen.

Hintergrund

[0002] Reifen werden typischerweise aus Laufflächen von Kautschukzusammensetzungen auf Elastomerbasis hergestellt, die gewöhnlich mit Ruß verstärkt sind. Manchmal sind Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzungen auch mit Kieselsäure (Silica) verstärkt, häufig unter Einschluss eines Haftvermittlers, um die Kupplung des Verstärkungsfüllstoffs an den Kautschuk zu unterstützen.

[0003] Es ist manchmal zweckmäßig, die homogene Dispersion des Verstärkungsfüllstoffs in der Kautschukzusammensetzung zu verstärken, wie z. B. durch effizientes oder verlängertes Mischen der Kautschukzusammensetzung oder durch ein anderes Mittel.

[0004] Nach der Patentveröffentlichung WO 96/34900 kann ein Polyolefinkomposit hergestellt werden durch Polymerisieren von einem oder mehreren Olefinen in Anwesenheit von (i) einem Übergangsmetallkatalysator, (ii) einem Cokatalysator oder Aktivator für den Übergangsmetallkatalysator und (iii) einem Füllstoff. Von dem Produkt wird gesagt, dass es als rieselfähige Teilchen erhältlich ist, die zu Formgegenständen verarbeitet werden können, wie z. B. durch Spritzguss, Rotationsformen, Formpressen, Profilextrusion, Folienextrusion mit Breitschlitzdüse und Coextrusion.

[0005] Es ist hier jedoch zweckmäßig, elastomere Zusammensetzungen mit integrierten Verstärkungsfüllstoffen herzustellen. Es wird hier davon ausgegangen, dass die Herstellung derartiger, Verstärkungsfüllstoff enthaltender Elastomere durch die genannte WO-Patentveröffentlichung nicht angesprochen wird.

[0006] Der Ausdruck "ThK", wenn hier verwendet und gemäß gängiger Praxis, bezieht sich auf "Teile eines betreffenden Materials pro 100 Gewichtsteile Kautschuk oder Elastomer".

[0007] Bei der Beschreibung dieser Erfindung können die Ausdrücke "Kautschuk" und "Elastomer", wenn hier verwendet, miteinander austauschbar ver-

wendet werden, sofern nicht anders vorgeschrieben. Die Ausdrücke "Kautschukzusammensetzung", "compoundierter Kautschuk" und "Kautschukcompound", wenn hier verwendet, werden miteinander austauschbar verwendet, um sich auf "Kautschuk, der mit verschiedenen Bestandteilen und Materialien gemischt worden ist" zu beziehen, und diese Ausdrücke sind den Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschukmischens oder der Kautschukcompoundierung wohlbekannt.

Zusammenfassung und Durchführung der Erfindung

[0008] Nach der Erfindung umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Komposits von Elastomer auf Dienbasis/Füllstoff, d. h. eines vorgebildeten Elastomers mit einer darin integrierten Füllstoffdispersion, (A) das Polymerisieren von Isopren und/oder 1,3-Butadien oder das Copolymerisieren von Isopren und/oder 1,3-Butadien und Styrol in einem organischen Lösungsmittel und in Anwesenheit eines die Polymerisation fördernden Katalysators und von gefälltem Kieselsäure-Füllstoff und (B) das Beenden der Polymerisationsreaktion, wobei das Elastomerkomposit etwa 10 bis 100 ThK des genannten Füllstoffs enthält, wobei der Katalysator eine Kombination von einem ersten Cokatalysator ausgewählt aus mindestens einem aus einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe 4, 5 oder 6, einer Metallocen-, Lanthanoid-, Actinoid-, Organocobalt- und Organonickel-Verbindung und einem zweiten Cokatalysator ausgewählt aus mindestens einem von einer Organoaluminium-, Organozink- und Organomagnesiumverbindung ist und worin die Katalysatorkombination bereitgestellt ist als (i) die genannte gefällte Kieselsäure als vorbehandelte gefällte Kieselsäure mit dem ersten Cokatalysator auf deren Oberfläche und der zweite Cokatalysator zugegeben zur Monomer/Lösungsmittel/gefällter Kieselsäure-Mischung oder (ii) die genannte gefällte Kieselsäure als vorbehandelte gefällte Kieselsäure mit dem zweiten Cokatalysator auf deren Oberfläche und der erste Cokatalysator zugegeben zur Monomer/Lösungsmittel/gefällter Kieselsäure-Mischung.

[0009] Die Erfindung zieht ferner eine Kautschukzusammensetzung in Betracht, die das vorstehend genannte vorgebildete Elastomer/gefällte Kieselsäure-Komposit der Erfindung, ein Elastomer auf Dienbasis und einen Haftvermittler für die genannte gefällte Kieselsäure umfasst.

[0010] Mit der Erfindung wird ein Reifen mit mindestens einer Komponente umfassend ein derartiges Elastomerkomposit in einer derartigen Kautschukzusammensetzung in Betracht gezogen.

[0011] Mit der Erfindung wird zusätzlich ein derartiger Reifen mit einer Lauffläche umfassend ein derartiges Elastomerkomposit in einer derartigen Kautschukzusammensetzung in Betracht gezogen.

[0012] Ein Ruß-Füllstoff kann zusätzlich in der Kautschukzusammensetzung der Erfindung verwendet

werden, bei dem es sich um einen Ruß zur Kautschukverstärkung handelt, wie es den Fachleuten auf dem Gebiet der Kautschukcompoundierung verständlich ist. Beispiele für derartige Rußsorten sind in The Vanderbilt Rubber Handbook, 13. Auflage, Seiten 417 bis 418, beschrieben.

[0013] Ein modifizierter Ruß-Füllstoff kann verwendet werden, bei dem sich um einen Ruß handelt, der behandelt worden ist, um mindestens eine Gruppierung ausgewählt aus Silanol-, Siloxan-, Titanoxid-, Titanhydroxid-, Zirkoniumoxid-, Zirkoniumhydroxid- und Aluminiumhydroxid-Gruppen auf seiner Oberfläche zu enthalten.

[0014] Es werden auch modifizierte Rußsorten als Rußsorten in Betracht gezogen, die Arylpolysulfid-, Alkylpolysulfid-, Thiol-, Thiophenol-, Epoxid-, Allyl- und/oder Vinylgruppen auf der Oberfläche enthalten. Veranschaulichende Arylpolysulfidgruppen sind z. B. Dibenzyldisulfid und Ditolyldisulfid. Veranschaulichende Alkylpolysulfidgruppen sind z. B. Bis(propyl)disulfid und Bis(propyl)tetrasulfid. Veranschaulichende Thiolgruppen sind z. B. n-Propylthiol und n-Butylthiol. Veranschaulichende Thiophenolgruppen sind z. B. ortho-Methylthiophenol. Veranschaulichende Epoxidgruppen sind z. B. n-Propylepoxid und n-Butylepoxid. Veranschaulichende Allylgruppen sind z. B. Methylallyl- und Propylallylgruppen. Veranschaulichende Vinylgruppen sind z. B. Methylvinyl- und Propylvinylgruppen.

[0015] Zur Herstellung des genannten vorgebildeten Elastomer/gefällten Kieselsäure-Komposits, das in der Erfindung verwendet wird, sind die Dienmonomere konjugierte Diene wie Isopren und 1,3-Butadien. Die aromatische Vinylverbindung ist Styrol.

[0016] Auch für die Kautschukzusammensetzung der Erfindung umfassend das vorgebildete Elastomer/gefällte Kieselsäure-Komposit und mindestens ein zusätzliches Elastomer wird das zusätzliche Elastomer vorzugsweise ausgewählt aus Homopolymeren und Copolymeren dieser Diene und Copolymere von einem oder mehreren dieser Diene und Styrol werden in Betracht gezogen.

[0017] Es ist verständlich, dass zusätzlicher Ruß und/oder zusätzliche Kieselsäure bei der Herstellung dieser Kautschukzusammensetzung verwendet werden kann, bei der mindestens ein zusätzliches Elastomer mit dem genannten vorgebildeten Elastomer/gefällten Kieselsäure-Komposit zur Bildung der Kautschukzusammensetzung verwendet wird.

[0018] Für die Erfindung werden Elastomere auf Dienbasis (Kautschuke), die aus diesen Monomeren hergestellt werden, für die Kautschukzusammensetzungen für die Elastomerkomposit/Kautschuk-Mischung in Betracht gezogen:

[0019] Bei einem anderen Aspekt der Erfindung ist das Elastomer auf Dienbasis Silicium-gekuppelt.

[0020] Historisch gesehen werden Katalysatoren auf Aluminium/Magnesium/Titan-Basis verwendet, um Monoolefine unter Bildung von thermoplastischen Polymeren, wie z. B. Polyethylen, zu polymerisieren.

[0021] Für die Herstellung des vorgebildeten Elastomerkomposits wird hier jedoch davon ausgegangen, dass diese Katalysatorkombination unzureichend wäre.

[0022] Es ist verständlich, dass es ein wichtiger Aspekt der Erfindung für die Herstellung des vorgebildeten Elastomer/gefällten Kieselsäure-Komposits ist, dass eine Komponente des Polymerisationskatalysators als vorbehandelter gefällter Kieselsäure-Komposit bereitgestellt wird. Bei der Durchführung der Erfindung ist der gefällte Kieselsäure-Komposit eine gefällte Kieselsäure, die den ersten oder den zweiten Cokatalysator auf der Oberfläche enthält. Dieser gefällte Kieselsäure-Komposit wird z. B. durch Mischen einer dehydratisierten gefällten Kieselsäure in einem organischen Verdünnungsmittel mit einem ersten oder zweiten Cokatalysator, je nach Fall, und anschließende Trocknung des sich ergebenden gefällten Kieselsäure-Komposits erhalten oder vorbehandelt. Die gefällte Kieselsäure kann durch ein übliches Mittel, das den Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannt ist, dehydratisiert sein.

[0023] Obwohl verschiedene Polymerisationskatalysatoren oder Katalysatorsysteme zur Polymerisation der Dienmonomere verwendet werden können, um ein Elastomer hauptsächlich auf Dienbasis zu bilden, sind bevorzugte Katalysatoren (1) Ziegler-Natta-Katalysatoren und (2) Metallocen-Katalysatoren. Diese Katalysatoren und ihre Verwendung zur Polymerisation von Monomeren auf Dienbasis zur Bildung von Elastomeren sind den Fachleuten auf dem Gebiet wohlbekannt.

[0024] Veranschaulichende Beispiele für einen Ziegler-Natta-Katalysator können z. B. in Veröffentlichungen, wie Textbook of Polymer Science von F. W. Billmeyer Jr., gefunden werden.

[0025] Für den ersten Cokatalysator sind veranschaulichende Beispiele für Übergangsmetallverbindungen der Gruppe 4, 5 oder 6 z. B. Halogenide von Titan, Vanadium, Niob und Chrom. Chlor ist ein bevorzugtes Halogenid. Veranschaulichende Beispiele für derartige Verbindungen sind Titanchlorid (Titantrichlorid), Vanadiumchlorid, Niobchlorid und Chromchlorid.

[0026] Zusätzliche erste Cokatalysatoren können Iridotri(neopentyl)molybdän ebenso wie Organocobalt- und Organonickelverbindungen beinhalten.

[0027] Veranschaulichende Beispiele für Organocobalt- und Organonickelverbindungen sind Cobaltocanoat und Nickelocanoat.

[0028] Veranschaulichende Beispiele für ein Lanthanoid für den ersten Cokatalysator sind z. B. Neodymchlorid, Neodymalkoxid, Cerchlorid und Ytterbiumchlorid.

[0029] Ein veranschaulichendes Beispiel eines Actinoids für den ersten Cokatalysator ist z. B. Uranylchlorid.

[0030] Veranschaulichende Beispiele für einen Metallocen-Katalysator für den ersten Cokatalysator können z. B. in Metallocene Catalyzed Polymers, ver-

öffentlicht von Plastics Design Library – The Society of Plastics Engineers (1998) gefunden werden.

[0031] Veranschaulichende Beispiele für Metallocen-Katalysatoren sind Cyclopentadienyltitandichlorid, Aluminiumdialkylchlorid, Cyclopentadienyl- und -Cobalt(dimethyl)trialkylphosphit.

[0032] Für den zweiten Cokatalysator sind veranschaulichende Beispiele z. B. Organoaluminiumverbindungen, z. B. Trialkylaluminium, Dialkylaluminiumhalogenid und Alkylaluminiumdihalogenid, wobei insbesondere die Alkylgruppen ausgewählt sind aus Methyl-, Ethyl- und/oder Butylgruppen und das Halogenid Chlor ist. Zum Beispiel kann es sich bei diesen Organoaluminiumverbindungen um Triethylaluminium, Tributylaluminium, Trimethylaluminium, Ethylaluminiumdichlorid und Triisobutylaluminium handeln.

[0033] Für den zweiten Cokatalysator sind zusätzliche Beispiele Dialkylzink und Butylmagnesiumchlorid.

[0034] In dieser Erfindung wird für die Verwendung eines die Dienpolymerisation fördernden Katalysators in Anwesenheit einer ausgewählten gefällten Kieselsäure in Betracht gezogen, dass es sich um folgende Bindungsart an der Oberfläche der gefällten Kieselsäure handelt, obwohl dies vielleicht noch nicht vollständig verstanden ist:

1. Ein Cokatalysator, der eine direkte kovalente Bindungsaktivität mit der Oberfläche der gefällten Kieselsäure, insbesondere mit aktiven Gruppen auf der Oberfläche der gefällten Kieselsäure, fördert. Ein Beispiel für einen derartigen Ansatz kann z. B. in Angew. Chem., Bd. 108, S. 2979 (1995) gefunden werden. Als beispielhaft für eine Darstellung für eine derartige Füllstoffoberflächenaktivität kann z. B. gelten, wenn ein Teil der Oberfläche des Füllstoffs selbst durch Silanolgruppen dargestellt ist und die Katalysatorkomponente z. B. Imidotri(neopentyl)molybdän ist.

2. Adsorption des ersten Cokatalysators auf der Oberfläche der gefällten Kieselsäure. Bei diesem Verfahren wird bei einer weiteren Reaktion ein zweiter Cokatalysator verwendet, welcher zusammen mit dem Monomer zum Polymerisationssystem addiert wird, um eine adsorbierte Spezies von Cobalt, Nickel, Neodym und/oder Titan in das aktive Katalysatorsystem umzuwandeln.

3. Alternativ wird ein zweiter Cokatalysator auf der Oberfläche der gefällten Kieselsäure adsorbiert und der erste Cokatalysator zusammen mit dem Monomer in das Polymerisationssystem addiert, um die Bildung eines aktiven Katalysators zu vervollständigen.

[0035] Die Polymerisation kann z. B. auf folgende Weise durchgeführt werden: (1) Dehydratisieren der gefällten Kieselsäure in einem geeigneten Ofen bei einer Temperatur von etwa 200°C für etwa 2 h, (2) Mischen der dehydratisierten gefällten Kieselsäure mit einem organischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, wie z. B. Toluol, Pentan, Hexan und/oder Heptan,

um eine Dispersion zu erzeugen, (3) je nach Fall Zugabe eines ersten oder zweiten Cokatalysators und Reagieren lassen mit den Hydroxylgruppen, die auf der Oberfläche der gefällten Kieselsäure enthalten sind, um das gefällte Kieselsäure-Komposit der Erfindung zu bilden, und anschließend (4) Zugabe eines Dienkohlenwasserstoff-Monomers und, je nach Fall, eines ersten oder zweiten Cokatalysators, (5) Polymerisation des Monomers, um fortzuschreiten und ein elastomeres Polymer zu bilden, (6) Abstoppen der Polymerisationsreaktion durch Zugabe eines Monoalkohols, wie z. B. Methanol, und Abkühlen des Polymerisats und dann (7) Gewinnen des elastomeren Polymerkomposits auf Dienbasis durch Filtration und Trocknung des gewonnenen Elastomers im Vakuum (verminderter Druck), um das Lösungsmittel zu entfernen.

[0036] Es besteht die Vorstellung, dass das Produkt als elastomere Zusammensetzung gewonnen wird, die darin eine integrierte gefällte Kieselsäuredispersion enthält.

[0037] Bei der Durchführung der Erfindung wird ein Kieselsäure-Haftvermittler zur Kupplung der Kieselsäure und gegebenenfalls von modifiziertem Ruß an ein oder mehrere der Elastomere in der Kautschukzusammensetzung verwendet. Dieser Kieselsäure-Haftvermittler hat gewöhnlich eine Gruppe, vorzugsweise eine Silangruppe, die (i) mit mindestens einer der genannten Gruppen auf der Oberfläche des genannten modifizierten Rußes und (ii) mit Silanolgruppen auf der genannten Kieselsäure reaktiv ist, und eine andere Gruppe, die mit mindestens einem der genannten einen oder mehreren Elastomeren wechselwirkt.

[0038] Typisch für solche Haftvermittler sind Bis-3-(trialkoxysilylalkyl)polysulfide. Veranschaulichende Beispiele sind Bis-3-(triethoxysilylpropyl)polysulfid mit durchschnittlich etwa 2,1 bis 4 Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke.

[0039] Während bei der Durchführung der Erfindung auch die Verwendung von verschiedenen Elastomeren in Betracht gezogen wird, wie hier vorstehend diskutiert, können die Elastomere z. B. aus mindestens einem von cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk (natürlich und/oder synthetisch und vorzugsweise Naturkautschuk), 3,4-Polyisopren-Kautschuk, Styrol/Butadien-Copolymerkautschuken, Isopren/Butadien-Copolymerkautschuken, Styrol/Isopren-Copolymerkautschuken, Styrol/Isopren/Butadien-Terpolymerkautschuken, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk, trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk (70 bis 95% trans), Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem Vinylgehalt (10 bis 30% Vinyl), Polybutadien-Kautschuk mit mittlerem Vinylgehalt (30 bis 50% Vinyl) und Polybutadien-Kautschuk mit hohem Vinylgehalt (50 bis 90% Vinyl) ausgewählt werden.

[0040] Die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung sollte eine ausreichende Menge des vorgebildeten Elastomer/gefällten Kieselsäure-Komposits enthalten, gewöhnlich mindestens etwa 30 ThK und

gewöhnlich mehr als etwa 40 ThK, um zu einem vernünftig hohen Modul, einer hohen Abriebbeständigkeit und Reißfestigkeit bei der vulkanisierten Kautschukzusammensetzung beizutragen:

[0041] Bei der Durchführung der Erfindung kann Kieselsäure in Mengen unter etwa 100 ThK, wie z. B. etwa 10 bis etwa 90 ThK, vorhanden sein.

[0042] Die gewöhnlich eingesetzten kieselensäurehaltigen Pigmente, die in Kautschukcompoundier-Anwendungen verwendet werden, können als Kieselsäure in der Erfindung verwendet werden, wie gefällte kieselensäurehaltige Pigmente.

[0043] Die kieselensäurehaltigen Pigmente, die in der Erfindung eingesetzt werden, sind gefällte Kieselsäuren, wie z. B. solche, die durch Ansäuern eines löslichen Silicats, z. B. Natriumsilicat, im allgemeinen ausschließlich Kieselgel-Sorten, erhalten werden.

[0044] Diese Kieselsäuren können z. B. gekennzeichnet sein durch eine BET-Oberfläche, gemessen unter Verwendung von Stickstoffgas, von vorzugsweise im Bereich von etwa 40 bis etwa 600 und häufiger im Bereich von etwa 50 bis etwa 300 Quadratmetern pro Gramm (m^2/g). Das BET-Verfahren zur Messung der Oberfläche wird im Journal of the American Chemical Society, Bd. 60, S. 304 (1930) beschrieben.

[0045] Die Kieselsäure kann auch typischerweise gekennzeichnet sein durch einen Dibutylphthalat (DBP)-Absorptionswert im Bereich von etwa 100 bis 400 und häufiger etwa 150 bis 300 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$.

[0046] Man kann davon ausgehen, dass die Kieselsäure eine durchschnittliche elementare Teilchengröße im Bereich von z. B. 0,003 bis 0,05 Mikron aufweist, wie durch das Elektronenmikroskop bestimmt, obwohl die Kieselsäureteilchen sogar kleiner oder möglicherweise größer sein können.

[0047] Man kann auch erwarten, dass die Kieselsäure Quecksilberporosimetrie-Eigenschaften, wie z. B. eine spezifische Hg-Oberfläche im Bereich von etwa 50 bis 200 m^2/g , ein $V(\text{Hg})$ im Bereich von etwa 1 bis 3,5 cm^3/g und ein PSD-Maximum zwischen 10 und etwa 50 nm, aufweist.

[0048] Verschiedene, im Handel erhältliche Kieselsäuren können für den Einsatz in der Erfindung in Betracht gezogen werden, wie, hier nur als Beispiel und ohne Beschränkung, Kieselsäuren, die von PPG Industries unter der Marke Hi-Sil mit den Bezeichnungen 210, 243 usw. im Handel erhältlich sind; Kieselsäuren, die von Rhone-Poulenc z. B. mit der Bezeichnung Zeosil 1165MP erhältlich sind; und Kieselsäuren, die von Degussa AG z. B. mit den Bezeichnungen VN2 und VN3, BV3380GR usw. erhältlich sind, und von Huber wie Zeopol 8745.

[0049] Den Fachleuten auf dem Gebiet ist ohne weiteres verständlich, dass die Kautschukzusammensetzung durch Verfahren compoundiert wird, die in der Technik der Kautschukcompoundierung allgemein bekannt sind, wie Mischen der verschiedenen Schwefel-vulkanisierbaren Konstituentenkautschuke mit verschiedenen, herkömmlich eingesetzten Ad-

ditivmaterialien, wie z. B. Vulkanisationshilfsstoffen, wie Schwefel, Aktivatoren, Verzögerern und Beschleunigern, Verarbeitungsadditiven, wie Ölen, Harzen, einschließlich klebrigmachender Harze, Kieselsäuren und Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, Fettsäure, Zinkoxid, Wachsen, Antioxidationsmitteln und Ozonschutzmitteln, Peptisiermitteln und Verstärkungsmaterialien, wie z. B. Ruß. Wie den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt, werden die vorstehend genannten Additive in Abhängigkeit von dem beabsichtigten Einsatz des Schwefel-vulkanisierbaren und Schwefel-vulkanisierten Materials (Gummi) ausgewählt und in herkömmlichen Mengen in gewöhnlicher Weise verwendet.

[0050] Eine oder mehrere Verstärkungs-Rußsorten können auch zur Kautschukzusammensetzung zugegeben werden, etwas in Abhängigkeit von den gewünschten physikalischen Eigenschaften und dem beabsichtigten Einsatz der Kautschukzusammensetzung.

[0051] Es ist verständlich, dass der Kieselsäure-Haftvermittler und/oder das Kieselsäure-Silylierungsmittel, wenn in flüssiger Form, in Verbindung mit einem Rußträger verwendet werden können, d. h. vor Zugabe zur Kautschukzusammensetzung mit einem Ruß vorgemischt, und dieser Ruß ist in der vorstehend genannten Mengen des Rußes aufzunehmen, der zur Formulierung der Kautschukzusammensetzung gerechnet wird.

[0052] Typische Mengen von klebrigmachenden Harzen, falls verwendet, umfassen etwa 0,5 bis 10 ThK und gewöhnlich etwa 1 bis 5 ThK. Typische Mengen von Verarbeitungshilfsstoffen umfassen etwa 1 bis 50 ThK. Derartige Verarbeitungshilfsstoffe können z. B. aromatische, naphthenische und/oder paraffinische Verarbeitungsöle beinhalten. Typische Mengen von Antioxidationsmitteln umfassen etwa 1 bis 5 ThK. Veranschaulichende Antioxidationsmittel können z. B. Diphenyl-p-phenylendiamin und andere sein, wie z. B. solche, die in The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Seiten 344 bis 346, offenbart sind. Typische Mengen von Ozonschutzmitteln umfassen etwa 1 bis 5 ThK.

[0053] Typische Mengen von Fettsäuren, falls verwendet, welche Stearinsäure, Palmitinsäure, Linolsäure oder Mischungen von einer oder mehreren Fettsäuren beinhalten können, können etwa 0,5 bis 3 ThK umfassen.

[0054] Häufig wird Stearinsäure in einem relativ unreinen Zustand verwendet, der gewöhnlich in der Praxis der Kautschukcompoundierung als "Stearinsäure" bezeichnet wird und auch in der Beschreibung und Durchführung dieser Erfindung so bezeichnet wird.

[0055] Typische Mengen von Zinkoxid umfassen etwa 2 bis 5 ThK. Typische Mengen von Wachsen umfassen etwa 1 bis 5 ThK. Häufig werden mikrokristalline Wachse verwendet. Typische Mengen von Peptisiermitteln, falls verwendet, umfassen etwa 0,1 bis 1 ThK. Typische Peptisiermittel können z. B. Pen-

tachlorthiophenol und Dibenzamidodiphenyldisulfid sein.

[0056] Die Vulkanisation wird in Anwesenheit eines Schwefelvulkanisationsmittels ausgeführt. Beispiele für geeignete Schwefelvulkanisationsmittel beinhalten elementaren Schwefel (freien Schwefel) oder Schwefel abgebende Vulkanisationsmittel, z. B. ein Amindisulfid, polymeres Polysulfid oder Schwefel-Olefin-Addukte. Vorzugsweise ist das Schwefelvulkanisationsmittel elementarer Schwefel. Wie den Fachleuten bekannt, werden Schwefelvulkanisationsmittel in einer Menge im Bereich von etwa 0,5 bis 4 ThK oder sogar in einigen Fällen bis zu etwa 8 ThK verwendet, wobei ein Bereich von etwa 1 bis 2,5 und manchmal etwa 1 bis 2 bevorzugt ist.

[0057] Beschleuniger werden verwendet, um die Zeit und/oder die Temperatur zu steuern, die für die Vulkanisation erforderlich sind, und um die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. In einer Ausführungsform kann ein einzelnes Beschleunigersystem verwendet werden, d. h. ein primärer Beschleuniger. Gewöhnlich und vorzugsweise werden ein oder mehrere primäre Beschleuniger in Gesamtmengen im Bereich von etwa 0,5 bis 4 ThK und vorzugsweise etwa 0,8 bis 2 ThK verwendet. In einer anderen Ausführungsform können Kombinationen eines primären und eines sekundären Beschleunigers verwendet werden, wobei der sekundäre Beschleuniger in Mengen von etwa 0,05 bis 3 ThK verwendet wird, um zu aktivieren und die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. Man kann erwarten, dass Kombinationen dieser Beschleuniger eine synergistische Wirkung auf die Endigenschaften erzeugen, die etwas besser sind als jene, die durch die Verwendung von jedem Beschleuniger allein gebildet werden. Zusätzlich können Beschleuniger mit verzögerter Wirkung verwendet werden, die durch normale Verarbeitungstemperaturen nicht beeinflusst werden, aber eine zufriedenstellende Vulkanisation bei herkömmlichen Vulkanisationstemperaturen ergeben. Vulkanisationsverzögerer können ebenfalls verwendet werden. Geeignete Arten von Beschleunigern, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind Amine, Disulfide, Guanidine, Thioharnstoffe, Thiazole, Thiurame, Sulfenamide, Dithiocarbamate und Xanthate. Der primäre Beschleuniger ist vorzugsweise ein Sulfenamid. Wenn ein zweiter Beschleuniger verwendet wird, handelt es sich bei dem sekundären Beschleuniger vorzugsweise um eine Guanidin-, Dithiocarbamat- oder Thiuramverbindung. Die Anwesenheit und die relativen Mengen des Schwefelvulkanisationsmittels und des oder der Beschleuniger werden nicht als ein Aspekt dieser Erfindung angesehen, die hauptsächlich auf die Verwendung des vorbeschriebenen Silylierungsmittels in Kombination mit einem Kieselsäure-Haftvermittler in einer mit Kieselsäure verstärkten Kautschukzusammensetzung gerichtet ist.

[0058] Die Anwesenheit und die relativen Mengen der anderen Additive, wie hier vorstehend beschrie-

ben, werden nicht als ein Aspekt der vorliegenden Erfindung angesehen, die hauptsächlich auf den Einsatz des vorbeschriebenen vorgebildeten Elastomer/Füllstoff-Komposits gerichtet ist.

[0059] Die Bestandteile werden typischerweise in mindestens zwei Stufen gemischt, d. h. mindestens einer nicht-produktiven Stufe, gefolgt von einer produktiven Mischstufe. Die Endvulkanisationsmittel werden typischerweise in der Endstufe gemischt, die gewöhnlich als "produktive" Mischstufe bezeichnet wird, in der das Mischen typischerweise bei einer Temperatur oder Grenztemperatur erfolgt, die kleiner ist als die Mischtemperatur(en) der vorhergehenden nicht-produktiven Mischstufe(n). Der Kautschuk, die Kieselsäure, der Kieselsäure-Haftvermittler, das Kieselsäure-Silylierungsmittel und Ruß, falls verwendet, werden in einer oder mehreren nichtproduktiven Mischstufen gemischt. Die Ausdrücke "nicht-produktive" und "produktive" Mischstufen sind den Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschukmischens wohlbekannt.

[0060] In mindestens einer der nicht-produktiven (NP) Mischstufen werden die Materialien thermomechanisch gemischt und man lässt die Mischtemperatur eine Temperatur zwischen 140 und 190°C erreichen.

[0061] Die Kautschukzusammensetzung der Erfindung wird für verschiedene Reifencompounds verwendet. Diese Reifen können durch verschiedene Verfahren, die den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt und ohne weiteres ersichtlich sind, aufgebaut, geformt, formgepresst und vulkanisiert werden.

[0062] Die Erfindung ist vielleicht unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele besser verständlich, worin Teile und Prozentgehalte sich auf das Gewicht beziehen, sofern nicht anders angegeben.

BEISPIEL I

[0063] Für dieses Beispiel wird ein vorgebildetes Elastomer/dispergiertes Füllstoff-Komposit folgendermaßen hergestellt:

[0064] Ein vorbehandelter Füllstoff wird hergestellt, indem zunächst teilchenförmige gefällte Kieselsäure wie Zeosil 1165 MP von Rhone-Poulenc in einem Ofen für etwa 2 h bei einer Temperatur von etwa 200°C dehydratisiert wird. Die dehydratisierte Kieselsäure wird dann auf etwa 23°C gekühlt und in ein Heptan-Lösungsmittel gemischt. Triethylaluminium als zweiter Cokatalysator wird zugegeben und mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche der Kieselsäure umgesetzt. Zur Dispersion des Kieselsäure/Katalysator-Komposits in dem organischen Lösungsmittel wird 1,3-Butadienmonomer zusammen mit Cobaltoctanoat als erstem Cokatalysator zugegeben.

[0065] Man lässt die Polymerisation für etwa 1,5 h bei etwa 65°C auf eine Vervollständigung der Polymerisationsreaktion von etwa 80% fortschreiten. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von Methanol

gestoppt und das sich ergebende Polymerisat auf etwa 0°C abgekühlt und das Elastomer-Füllstoff-Komposit dann durch Trocknen bei einer Temperatur von etwa 23°C gewonnen.

[0066] Das sich ergebende Styro/Butadien-Copolymerelastomer hatte einen cis-1,4-Gehalt von etwa 90% und enthielt etwa 30 Gew.-% vollständig darin dispergierte Kieselsäure.

BEISPIEL II

[0067] Eine Elastomerzusammensetzung wird hergestellt durch Mischen von etwa 50 ThK des vorgebildeten Elastomer/Füllstoff-Komposits von Beispiel I mit etwa 60 ThK eines zusätzlichen, durch organische Lösungspolymerisation hergestellten Styrol/Butadien-Elastomers und von Kautschukcompoundier-Bestandteilen, die herkömmliche Mengen von Zinkoxid und Stearinsäure beinhalten, für etwa 6 min auf eine Temperatur von etwa 160°C. Schwefel und Vulkanisationsbeschleuniger werden dann mit der sich ergebenden Zusammensetzung für etwa 2 min auf eine Temperatur von etwa 120°C gemischt. Die sich ergebende Kautschukzusammensetzung wird für etwa 14 min bei einer Temperatur von etwa 160°C vulkanisiert.

[0068] Obwohl bestimmte veranschaulichende Ausführungsformen und Einzelheiten zwecks Erläuterung der Erfindung gezeigt worden sind, ist den Fachleuten auf dem Gebiet verständlich, dass verschiedene Änderungen und Modifikationen durchgeführt werden können, ohne den Umfang der Erfindung zu verlassen.

Patentansprüche

1. Reifen mit einer Komponente von einer Kautschukzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie umfasst:

(A) ein vorgebildetes Elastomerkomposit auf Dienbasis, das einen teilchenförmigen Füllstoff als gefällte Kieselsäuredispersion darin enthält,

(B) mindestens ein zusätzliches Elastomer auf Dienbasis, ausgewählt aus Homopolymeren und Copolymeren von Isopren und/oder 1,3-Butadien und Copolymeren von Styrol und Isopren und/oder 1,3-Butadien und

(C) einen Haftvermittler für die gefällte Kieselsäure des Komposits als Bis-3-(triethoxysilylpropyl)polysulfid mit durchschnittlich 2,1 bis 4 Sulfidatomen in der Polysulfidbrücke und

worin das vorgebildete Elastomerkomposit auf Dienbasis hergestellt ist durch Polymerisieren von Isopren und/oder 1,3-Butadien oder Styrol mit Isopren und/oder 1,3-Butadien in einem organischen Lösungsmittel und in Anwesenheit eines die Polymerisation fördernden Katalysators und von gefällter Kieselsäure und Beenden der Polymerisationsreaktion; worin das Elastomerkomposit 10 bis 100 ThK der genannten gefällten Kieselsäure enthält;

worin der Katalysator eine Kombination von einem ersten Cokatalysator ausgewählt aus mindestens einem aus einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe 4, 5 oder 6, einer Metallocen-, einer Lanthanoid-, Actinoid-, Organocobalt- und Organonickel-Verbindung und einem zweiten Cokatalysator ausgewählt aus mindestens einem von einer Organoaluminium-, Organozink- und Organomagnesium-Verbindung ist; und

worin die Katalysatorkombination bereitgestellt wird als

(A) die genannte gefällte Kieselsäure als vorbehandelte gefällte Kieselsäure mit dem ersten Cokatalysator auf der Oberfläche und der zweite Cokatalysator zugegeben zur Monomer/Lösungsmittel/gefällten Kieselsäure-Mischung oder

(B) die genannte gefällte Kieselsäure als vorbehandelte gefällte Kieselsäure mit dem zweiten Cokatalysator auf der Oberfläche und der erste Cokatalysator zugegeben zur Monomer/Lösungsmittel/vorbehandelten gefällten Kieselsäure-Mischung;

wobei die vorbehandelte gefällte Kieselsäure durch Lösungsabscheidung des ersten Cokatalysators oder des zweiten Cokatalysators auf eine dehydratisierte, gefällte Kieselsäure hergestellt ist.

2. Reifen nach Anspruch 1, worin der erste Cokatalysator ausgewählt ist aus mindestens einem von Halogeniden von Titan, Vanadium, Niob und Chrom; Iridotri(neopentyl)molybdän, Neodymchlorid, Cerchlorid, Ytterbiumchlorid, Uranyldichlorid, Cyclopentadienyltitanidchlorid, Aluminiumdialkylchlorid, Cyclopentadienyl- und -Cobalt(dimethyl)trialkylphosphit.

3. Reifen nach Anspruch 1, worin der erste Cokatalysator ausgewählt ist aus mindestens einem von Titanchlorid, Vanadiumchlorid, Niobchlorid, Chromchlorid, Cobaltoctanoat und Nickeloctanoat.

4. Reifen nach Anspruch 1, worin der zweite Cokatalysator mindestens einer aus einer Organoaluminiumverbindung ausgewählt aus Trialkylaluminium, Dialkylaluminiumhalogenid oder Alkylaluminiumdihalogenid; einem Dialkylzink und Alkylmagnesiumhalogenid ist, worin die genannten Alkylgruppen der Organoaluminiumverbindung, von Dialkylzink und Alkylmagnesiumhalogenid aus mindestens einer der Gruppe bestehend aus Methyl-, Ethyl- und Butylgruppen ausgewählt sind.

5. Reifen nach Anspruch 1, worin der zweite Cokatalysator ausgewählt ist aus mindestens einem von Triethylaluminium, Tributylaluminium, Trimethylaluminium, Ethylaluminiumdichlorid, Triisobutylaluminium, Dialkylzink und Butylmagnesiumchlorid.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen