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

(10) **DE 600 36 876 T2** 2008.07.31

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 208 164 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 36 876.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/22711**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 957 560.6**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/012733**
(86) PCT-Anmeldetag: **17.08.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **22.02.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.05.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **24.10.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.07.2008**

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

(30) Unionspriorität:

149757 P	**19.08.1999**	**US**
172309 P	**17.12.1999**	**US**
203428 P	**10.05.2000**	**US**
636308	**11.08.2000**	**US**

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

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

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

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

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHEMISCH BEHANDELTEN FÜLLSTOFFEN**

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

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

Beschreibung

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

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

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

[0004] Es wurden verschiedene Kupplungsmittel, z. B. Titanate, Zirkonate und Silane, zur Verwendung mit Füllstoffen vorgesehen, wenn solche Füllstoffe in polymere Zusammensetzungen, z. B. Kautschuk, eingebracht werden, um die Leistungsfähigkeit des Kautschukvulkanisats zu verbessern. Unter den verschiedenen Silankupplungsmitteln, die für eine solche Verwendung vorgeschlagen wurden, sind die Mercaptoalkyltrialkoxysilane, z. B. Mercaptopropyltrimethoxysilan. Es wurde berichtet, dass die Verwendung von geeigneten Mengen solcher Kupplungsmittel, insbesondere Mercaptopropyltrimethoxysilan, in mit kieselhaltigem Füllstoff verstärkten synthetischen Kautschuken wenigstens eine gleichwertige Leistung im Vergleich zu mit Ruß verstärkten synthetischen Kautschuken in mehreren physikalischen Schlüsseleigenschaften zur Verfügung stellt, wie dem Modul bei 300%, der Zugfestigkeit, der Abriebbeständigkeit und dem Wärmeaufbau.

[0005] Die hohen Kosten von Mercaptoalkyltrialkoxysilanen, die irritierenden Gerüche, die mit den reinen Materialien in Verbindung stehen, sowie die Zeit und Energie, die notwendig sind, um diese in Kautschukzusammensetzungen einzumischen, haben die allgemeinere Verwendung von kieselhaltigen Füllstoffen als grundsätzlichen verstärkenden Füllstoff in Kautschukanwendungen mit großen Volumen behindert. Das U.S. Patent 4,427,847 beschreibt das Erhöhen der Effizienz von Silankupplungsmitteln, insbesondere Mercaptosilankupplungsmitteln, durch Verwendung eines Alkoxysilans in Kombination mit dem Silan zur Bildung einer Kupplungszusammensetzung. In einer spezifischen Ausführungsform, die in dem '847-Patent beschrieben wird, wird die Silankupplungszusammensetzung mit dem kieselsäurehaltigen Füllstoff in einer geeigneten, nicht reaktiven Flüssigkeit formuliert, die in Bezug auf die Kupplungszusammensetzung und den kieselsäurehaltigen Füllstoff chemisch inert ist, um ein Additiv zur Herstellung von Kautschukzusammensetzungen, d. h. ein Kieselsäure-Silan-Konzentrat, herzustellen.

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

[0007] U.S. Patent 5,908,660 beschreibt auch ein Zwei-Schritt-Verfahren zur Herstellung von hydrophober Kieselsäure. In dem ersten Schritt wird eine wässrige Suspension von Fällungskieselsäure mit einer Organo-

siliciumverbindung in der Gegenwart einer katalytischen Menge einer Säure in Kontakt gebracht, um die Hydrophobierung der Fällungskieselsäure zu bewirken. In dem zweiten Schritt wird die wässrige Suspension der hydrophoben Fällungskieselsäure mit einem nicht wassermischbaren, organischen Lösungsmittel in einem Gewichtsverhältnis des Lösungsmittels zu der Kieselsäure von mehr als 5:1 in Kontakt gebracht, um die Trennung der hydrophoben Fällungskieselsäure von der wässrigen Phase zu bewirken.

[0008] Es wurde nun herausgefunden, dass ein verbesserter modifizierter Füllstoff, z. B. ein teilchenförmiges oder amorphes anorganisches Oxid, das durch einen Kohlenstoffgehalt von mehr als 1 Gewichtsprozent, einen Mercaptogehalt von mehr als 0,15 Gewichtsprozent, einen Silanumsatzindex (hiernach beschrieben) von wenigstens 0,3 und einen Standard-Verstärkungs-Test (auch hiernach beschrieben) von 4 oder mehr gekennzeichnet ist, hergestellt werden kann. Das in dem U.S. Patent 5,908,660 beschriebene Verfahren kann verbessert und verwendet werden, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung durch die Verwendung einer bestimmten Kombination von funktionalisierenden und hydrophobierenden Mitteln in einer wässrigen Suspension aus anorganischem Oxid mit einem pH-Wert von 2,5 oder weniger und das Behandeln der sauren wässrigen Suspension der modifizierten Füllstoffe mit Säureneutralisationsmitteln zur Erhöhung des pH-Wertes der Suspension in einen Bereich von 3,0 bis 10 herzustellen.

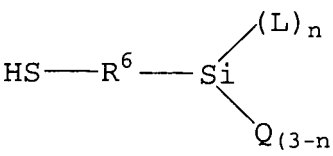
[0009] Wie es hierin verwendet wird, ist ein Funktionalisierungsmittel eine reaktive Chemikalie, die bewirken kann, dass ein anorganisches Oxid kovalent an die polymere Zusammensetzung gebunden wird, in der es verwendet wird. Ein Hydrophobierungsmittel ist eine Chemikalie, die an ein anorganisches Oxid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

[0010] Der zuvor erwähnte Standardverstärkungsindex (SVI) von wenigstens 4 oder mehr zeigt eine Modifikation der Wechselwirkung oder Bindung zwischen den Komponenten der Füllstoff-Polymer-Zusammensetzung an. Insbesondere gibt es eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Polymer und/oder dem Polymer und dem Polymer, als diese üblicherweise für eine gegebene Menge an Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Füllstoff vorhanden wäre. Als alternative Feststellung gibt es eine schwächere Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem Füllstoff, als diese üblicherweise für eine gegebene Menge einer Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymer und/oder Polymer und Polymer vorhanden wäre. Von geeigneten Modifikationen dieser Wechselwirkungen in einer Kautschukzusammensetzung wurde berichtet, dass diese in einer besseren Leistungsfähigkeit der Reifen resultieren, z. B. einer verlängerten Laufzeit des Reifenprofils, weniger Rollwiderstand, bessere Traktion auf Schnee und weniger Geräuschentwicklung. Zusätzlich zu den verbesserten Eigenschaften hat der modifizierte Füllstoff den Vorteil, dass er weniger Zeit und Energie erfordert, um in die polymere Zusammensetzung eingebracht zu werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines chemisch behandelten Füllstoffs durch In-Kontakt-Bringen einer sauren wässrigen Suspension eines amorphen oder teilchenförmigen anorganischen Oxids, ausgewählt aus Fällungskieselsäure, kolloidaler Kieselsäure oder Mischungen davon, mit einem Kupplungsmittel, um eine saure wässrige Suspension eines chemisch behandelten Füllstoffs zu bilden, optional in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und/oder eines wassermischbaren Lösungsmittels, und Gewinnung dieses Füllstoffs, umfassend die Verwendung als Kupplungsmittel einer Kombination von (a) mercaptometallorganischer Verbindung und (b) schwefelfreier metallorganischer Verbindung(en) in einem Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von wenigstens 0,05:1 in einer wässrigen Suspension eines anorganischen Oxids mit einem pH von 2,5 oder weniger und Behandeln der sauren wässrigen Suspension des chemisch behandelten Füllstoffs mit Säureneutralisationsmittel(n), um den pH dieser Suspension auf einen Bereich von 3,0 bis 10 zu erhöhen, wobei

1) das mercaptometallorganische Material (a) durch die folgende grafische Formel VII wiedergegeben wird:



VII

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

und worin die Mercaptogruppe blockiert ist, oder
2) der mercaptometallorganische Reaktant (a) durch eine Kombination des mercaptometallorganischen Reaktanten (a) und einer davon unterschiedlichen schwefelhaltigen metallorganischen Verbindung in einem Gewichtsverhältnis von mercaptometallorganischer Verbindung zu schwefelhaltiger metallorganischer Verbindung von wenigstens größer als 1:1 ersetzt wird,
3) die schwefelfreie metallorganische Verbindung(en) (b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel II wiedergegeben sind:

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

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

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

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

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

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

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

und einer Mischung dieser metallorganischen Verbindungen, worin jedes M unabhängig voneinander Silicium, Titan oder Zirconium ist, jedes R^1 unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist oder R^1 eine organofunktionelle Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, wobei diese Funktionalität Amino, Carbonsäure, Carbinolester oder Amido ist, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Amino, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Acyloxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, a die ganze Zahl 1, 2 oder 3 ist, jedes R^2 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, unter der Voraussetzung, dass wenigstens 50 Mol-% der R^2-Substituenten Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, c eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 ist, jedes R^3 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und d eine ganze Zahl von 3 bis 20 ist, jedes R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und k gleich 1 oder 2 ist und dieses Halo oder Halogen aus Chlor, Fluor, Brom oder Iod ausgewählt ist.

[0012] Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung kann durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, das in solch einem Füllstoff resultiert, d. h. einem anorganischen Oxid mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise wenigstens 1,5 Gewichtsprozent und mehr bevorzugt wenigstens 2,0 Gewichtsprozent; einem Mercaptogehalt von mehr als 0,15 Gewichtsprozent, vorzugsweise wenigstens 0,3 Gewichtsprozent und mehr bevorzugt wenigstens 0,5 Gewichtsprozent; einem Silanumsatzindex von wenigstens 0,3, vorzugsweise wenigstens 0,4 und am meisten bevorzugt wenigstens 0,5, und einem Standardverstärkungsindex von wenigstens 4,0, vorzugsweise wenigstens 4,5 und mehr bevorzugt wenigstens 5,0. Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung kann auch durch eine Zugfestigkeit bei 300% Dehnung von wenigstens 6,2, vorzugsweise wenigstens 7,0, mehr bevorzugt wenigstens 7,5 und am meisten bevorzugt wenigstens 8,0 gekennzeichnet sein. Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung kann zusätzlich durch eine Brunauer-Emmett-Teller (BET) Einzelpunktoberfläche von 20 bis 350 m^2/g, vorzugsweise 40 bis 300 m^2/g und am meisten bevorzugt 100 bis 200 m^2/g, einen pH von 5 bis 10, vorzugsweise von 5,5 bis 9,5, mehr bevorzugt von 6,0 bis 9,0 und am meisten bevorzugt einen pH von 6,5 bis 7,5, oder der pH des Produktes kann im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen; einen mittels Soxhlet extrahierbaren Prozentanteil Kohlenstoff von weniger als 30%, vorzugsweise weniger als 25% und mehr bevorzugt weniger als 20%, z. B. 15% gekennzeichnet sein. Die Verfahren zur Bestimmung der zuvor genannten Eigenschaften des modifizierten Füllstoffes werden in Beispiel 15 beschrieben.

[0013] Der Füllstoff, der verwendet wird, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung herzustellen, ist ein anorganisches Oxid, das aus Fällungskieselsäure, kolloidaler Kieselsäure oder Mischungen davon ausgewählt wird. Zudem ist das anorganische Oxid ein Material, das zur Verwendung in verschiedenen Formgebungs-, Verarbeitungs- oder Beschichtungsverfahren einschließlich Spritzgussformen, Laminieren, Spritzpressen, Formpressen, Herstellung von Kautschukzusammensetzungen, Beschichten (wie Tauchen, Pinseln, Klingenbeschichten, Rollenbeschichten, Siebdruckbeschichten, Drucken, Sprühbeschichten und Ähnliches),

Gießen und Ähnlichem geeignet ist.

[0014] Vorzugsweise ist das anorganische Oxid, das verwendet wird, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung herzustellen, eine Fällungskieselsäure des Typs, der üblicherweise zur Herstellung von Kautschukzusammensetzungen eingesetzt wird. Verschiedene kommerziell verfügbare Kieselsäuren, die zur Verwendung in dieser Erfindung herangezogen werden können, umfassen Kieselsäuren, die kommerziell von PPG Industries unter dem Markennamen Hi-Sil mit den Bezeichnungen 210, 243, etc. verfügbar sind; Kieselsäuren, die von Rhone-Poulenc mit zum Beispiel den Bezeichnungen Z1165MP und Z165GR verfügbar sind, sowie Kieselsäuren, die von der Degussa AG mit zum Beispiel den Bezeichnungen VN2 und VN3, etc. verfügbar sind.

[0015] Die Fällungskieselsäure, die verwendet wird, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung herzustellen, kann zum Beispiel durch saure Fällung aus Lösungen von Silicaten, z. B. Natriumsilicat, hergestellt werden. Das Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure beschränkt die vorliegende Erfindung nicht und wird von den gewünschten Eigenschaften der Kieselsäure wie Oberfläche und Teilchengröße, die für eine gegebene Anwendung erforderlich sind, abhängen.

[0016] Die BET-Oberfläche der Fällungskieselsäure, die bei der Herstellung der modifizierten Kieselsäure der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird im Allgemeinen in einem Bereich von 50 m^2/g bis 1.000 m^2/g liegen und wird vorzugsweise in einem Bereich von 100 m^2/g bis 500 m^2/g liegen.

[0017] Die Fällungskieselsäure, die verwendet wird, um die modifizierte Kieselsäure herzustellen, kann in der Form einer wässrigen Suspension aus Herstellungsstadien vorliegen, die dem Trocknungsschritt vorangehen, wie eine Schlämmung, die während der Fällung gebildet wird, oder als ein erneut verflüssigter Filterkuchen. Die Suspension kann auch durch das erneute Dispergieren getrockneter Kieselsäure in einem wässrigen und/oder organischen Lösungsmittel gebildet werden. Die Konzentration der hydrophilen gefällten Kieselsäure in der wässrigen und/oder organischen Suspension ist nicht kritisch und kann in einem Bereich von ungefähr 1 bis 90 Gewichtsprozent liegen. Vorzugsweise liegt die Konzentration der hydrophilen Fällungskieselsäure in einem Bereich von 1 bis 50 Gewichtsprozent und mehr bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 20 Gewichtsprozent.

[0018] Der Silanumsatzindex wird durch die Gleichung $T^3/(T^1 + T^2 + T^3)$ definiert. Die Werte für T^1, T^2 und T^3 werden durch ^{29}Si Feststoff-NMR bestimmt und stellen umgesetzte Silaneinheiten dar. Der Silanumsatzindex stellt ein Maß des Grads des Umsatzes oder Vernetzung der Silane auf benachbarten Si-Atomen und miteinander zur Verfügung. Je größer die Indexzahl ist, desto größer ist der Grad der Vernetzung zwischen dem Silan, der Kieselsäureoberfläche und benachbarten Silanen. T^1 stellt eine Silaneinheit dar, die chemisch an einer Stelle an entweder die Kieselsäureoberfläche oder ein anderes Silan gebunden ist. T^2 stellt eine Silaneinheit dar, die chemisch an zwei Stellen an entweder ein Si-Atom auf der Kieselsäureoberfläche und an ein benachbartes Silan gebunden ist, an zwei benachbarte Silane oder an zwei benachbarte Si-Atome der Oberfläche gebunden ist, d. h. teilweise vernetzte Strukturen hat. T^3 stellt eine Silaneinheit dar, die chemisch an drei Stellen an entweder ein Si-Atom auf der Kieselsäureoberfläche und zwei benachbarte Silane, zwei Si-Atome und ein Silan oder drei Silaneinheiten gebunden ist.

[0019] Es wird angenommen, dass ein metallorganischer Reaktantenumsatzindex, der mit dem Silanumsatzindex vergleichbar ist, entwickelt werden kann und durch die Fachleute auf dem Gebiet der Kupplungsmittel verwendet werden kann, um den Grad des Umsatzes oder Vernetzung von Zirkonaten und/oder Titanaten (allein oder in Kombination mit Silanen) mit anorganischem Oxid und sich selbst zur Verfügung zu stellen.

[0020] Der Standardverstärkungsindex wird unter Verwendung eines Standardcompoundierungsprotokolls bestimmt. Das Standardcompoundierungsprotokoll, das hierin beschrieben wird, umfasst nicht die Zugabe von freien oder ungebundenen Kupplungsmitteln zu der Kautschukcharge. Dies ist ein wichtiger Unterschied, da andere kürzlich Verstärkungsindizes berichtet haben, d. h. Verhältnisse des Moduls bei 300 Prozent/des Moduls bei 100 Prozent, von mehr als 4,0. Siehe die U.S. Patente 5,846,311 und 5,876,494. In beiden Patenten wurde während der Verarbeitung des Kautschuks Silan X 50-S, ein Kieselsäure/Kautschuk-Kupplungsmittel hinzugegeben. Typischerweise erfordert die Zugabe solcher Kupplungsmittel zu einer Kautschukcharge mehr Zeit zum Mischen durch den Mischer.

[0021] Die organischen polymeren Zusammensetzungen, z. B. Kunststoff und/oder Harz, zu denen der modifizierte Füllstoff gegeben werden kann, umfassen im Wesentlichen jeden organischen Kunststoff und/oder Harz. Mit umfasst in dieser Definition sind Kautschukzusammensetzungen. Solche Polymere werden in Kirk

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

[0022] Die Polymere können Alkydharze, ölmodifizierte Alkydharze, ungesättigte Polyester, natürliche Öle, (z. B. Leinsamen, Tung, Sojabohnen), Epoxide, Nylonarten, Thermoplastpolyester (z. B. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat), Polycarbonate, d. h. thermoplastische und wärmehärtende, Polyethylene, Polybutylene, Polystyrole, Polypropylene, Ethylen-Propylen-Co- und Terpolymere, Acrylverbindungen (Homopolymere und Copolymere der Acrylsäure, der Acrylate, der Methacrylate, der Acrylamide, von deren Salzen, von Hydrohalogeniden, etc.), phenolische Harze, Polyoxymethylen (Homopolymere und Copolymere), Polyurethane, Polysulfone, Polysulfidkautschuke, Nitrocellulosen, Vinylbutyrate, Vinylverbindungen (vinylchlorid- und/oder vinylacetathaltige Polymere), Ethylcellulose, Celluloseacetate und -butyrate, Viskose Rayon, Schellack, Wachse, Ethylencopolymere (z. B. Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Ethylenacrylatcopolymere), organische Kautschuke und Ähnliche sein.

[0023] Die Menge des modifizierten Füllstoffes, die in der polymeren Zusammensetzung verwendet werden kann, kann im Bereich von 5 bis zu 70 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht der Kunststoffzusammensetzung liegen. Zum Beispiel liegt die typische Menge des modifizierten Füllstoffes, der in einem ABS(Acrylnitril-Butadien-Styrol)-Copolymer verwendet wird, bei 30 bis 60 Gewichtsprozent, für Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Copolymer bei 5 bis 20 Gewichtsprozent, für aliphatische Polyketone bei 15 bis 30 Gewichtsprozent, für Alkydharze (für Farben und Tinten) bei 30 bis 60 Gewichtsprozent, für thermoplastische Olefine bei 10 bis 30 Gewichtsprozent, für Epoxyharze bei 5 bis 20 Gewichtsprozent, für Ethylen-Vinylacetat-Copolymer bei bis zu 60 Gewichtsprozent, für Ethylen-Ethylacetat-Copolymer bei bis zu 80 Gewichtsprozent, für Flüssigkristallpolymeren (FKP) bei 30 bis 70 Gewichtsprozent, für phenolische Harze bei 30 bis 60 Gewichtsprozent und in Polyethylen ist die Menge üblicherweise mehr als 40 Gewichtsprozent.

[0024] Organische Kautschuke sind besonders bevorzugt. Beispiele solcher Kautschuke umfassen natürliches Kautschuk; solche, die durch die Homopolymerisation von Butadien und dessen Homologen und Derivaten gebildet werden, wie: Cis-1,4-polyisopren; 3,4-Polyisopren; Cis-1,4-polybutadien; Trans-1,4-polybutadien; 1,2-Polybutadien; und solche, die durch die Copolymerisation von Butadien und dessen Homologen und Derivaten mit einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren gebildet werden, die eine ethylenische Ungesättigtheit enthalten, wie Styrol und dessen Derivate, Vinylpyridin und dessen Derivate, Acrylnitril, Isobutylen und alkylsubstituierte Acrylate wie Methacrylat. Beispiele umfassen Styrol-Butadien-Copolymerkautschuk, das aus verschiedenen Prozentanteilen Styrol und Butadien besteht und je nach Bedarf verschiedene Isomere von Butadien einsetzt (hiernach „SBR"); Terpolymere von Styrol-, Isopren- und Butadienpolymeren und deren verschiedenen Isomeren; auf Acrylnitril basierende Copolymer- und Terpolymerkautschukzusammensetzungen und auf Isobutylen basierende Kautschukzusammensetzungen oder eine Mischung derselben, wie es in zum Beispiel den U.S. Patenten Nr. 4,530,959; 4,616,065; 4,748,199, 4,866,131; 4,894,420; 4,925,894; 5,082,901 und 5,162,409 beschrieben wird.

[0025] Andere geeignete organische Polymere sind Copolymere von Ethylen mit anderen Olefinen mit hohem Alphaanteil wie Propylen, Buten-1 und Penten-1 und einem Dienmonomer. Die organischen Polymere können Block-, statistische oder sequenzielle Polymere sein und können durch Emulsions- (z. B. e-SBR) oder Lösungspolymerisationsverfahren (z. B. s-SBR) hergestellt werden. Zusätzliche Polymere, die verwendet werden können, umfassen solche, die teilweise oder vollständig polymerisiert sind, einschließlich gekoppelte oder sternverzweigte Polymere. Zusätzliche spezifische Beispiele von funktionalisierten organischen Kautschuken umfassen Polychloropren-, Chlorbutyl- und Brombutylkautschuk sowie bromierter Isobutylen-Co-Paramethylstyrol-Kautschuk. Die bevorzugten organischen Kautschukarten sind Polybutadien, s-SBR und Mischungen derselben.

[0026] Vorzugsweise ist die polymere Zusammensetzung ein härtbarer Kautschuk. Der Begriff „härtbarer Kautschuk" ist dazu vorgesehen, sowohl natürlichen Kautschuk wie auch dessen verschiedene Rohmaterialien und wiederverwerteten Formen sowie verschiedene synthetische Kautschuke zu umfassen. Zum Beispiel könnte härtbarer Kautschuk-Kombinationen aus SBR und Butadienkautschuk (BR), SBR, BR und natürlichem

Kautschuk und jede anderen Kombinationen von Materialien umfassen, die zuvor als organische Kautschuke offenbart wurden. In der Beschreibung dieser Erfindung können die Begriffe „Kautschuk", „Elastomer" und „kautschukartiges Elastomer" austauschbar verwendet werden, es sei denn, dies wird anderweitig angezeigt. Die Begriffe „Kautschukzusammensetzung", „compoundierter Kautschuk" und „Kautschukcompound" werden austauschbar verwendet, um Kautschuk zu bezeichnen, das mit verschiedenen Inhaltsstoffen und Materialien gemischt oder vermischt wurde, und solche Begriffe sind den Fachleuten auf dem Gebiet der Mischung oder Compoundierung von Kautschuk wohlbekannt.

[0027] Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung kann durch die Verwendung von Schritt A allein oder beiden Schritten A und B zur Herstellung von hydrophober Kieselsäure und pyrogener Kieselsäure, wie es jeweils in den U.S. Patenten 5,908,660 und 5,919,298 beschrieben wird, mit den folgenden Änderungen hergestellt werden. Die Menge der verwendeten Säure resultiert in einem pH von 2,5 oder weniger in der wässrigen Suspension, vorzugsweise einem pH von 2,0 oder weniger und mehr bevorzugt einem pH von 1,0 oder weniger und am meisten bevorzugt einem pH von 0,5 oder weniger; die verwendete modifizierende Chemikalien ist eine Kombination aus einem mercaptometallorganischen Reaktanten und einer schwefelfreien metallorganischen Verbindung, die hiernach als eine schwefelfreie metallorganische Verbindung bezeichnet wird, und zwar in einem Gewichtsverhältnis des mercaptometallorganischen Reaktanten zu der schwefelfreien metallorganischen Verbindung von wenigstens 0,05:1, vorzugsweise 0,05:1 bis 10:1, mehr bevorzugt 0,1:1 bis 5:1 und am meisten bevorzugt 0,2:1 bis 2:1, z. B. 0,5:1 bis 1:1 oder das Gewichtsverhältnis kann im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen; und nachdem die chemische Behandlungsreaktion vollständig ist, wird die Säure (entweder in situ durch die Hydrolyse der halogenierten metallorganischen Verbindungen generiert oder hinzugegeben) neutralisiert. Nach der Beendigung der chemischen Behandlungsreaktion wird der pH der resultierenden wässrigen Suspension auf einen pH im Bereich von 3 bis 10 erhöht. Die Neutralisationsmittel können von jedem Typ sein, der typischerweise verwendet wird, um den pH einer sauren Lösung zu erhöhen, so lange die Eigenschaften des modifizierten Füllstoffes nicht nachteilig beeinträchtigt werden. Geeignete Neutralisationsmittel umfassen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid und Natriumbicarbonat. Die Neutralisation des modifizierten Füllstoffes kann auch durch die Zugabe von gasförmigem Ammoniak zu der wässrigen Lösung während des Sprühtrocknens erreicht werden.

[0028] Die in Schritt (A) verwendete Säure kann von vielen organischen und/oder anorganischen Typen sein. Der bevorzugte Säurekatalysator ist anorganisch. Beispiele von geeigneten Säurekatalysatoren umfassen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Benzolsulfonsäure. Es kann ein Säurekatalysator oder bei Bedarf eine Mischung aus zwei oder mehreren Säurekatalysatoren eingesetzt werden. Wenn der metallorganische Reaktant zum Beispiel ein Chlorsilan ist, dann kann die katalytische Menge der Säure in situ durch Hydrolyse des Chlorsilans oder die Umsetzung des Chlorsilans direkt mit Hydroxylgruppen des anorganischen Oxids generiert werden.

[0029] Die Temperatur, bei der Schritt (A) durchgeführt wird, ist nicht kritisch und liegt üblicherweise in dem Bereich von 20°C bis 250°C, obwohl bei Bedarf etwas geringere oder etwas höhere Temperaturen verwendet werden können. Die Reaktionstemperatur wird von den verwendeten Reaktanten, z. B. der bzw. den metallorganischen Verbindung(en), der Säure und, falls es verwendet wird, einem Cosolvenz abhängen. Vorzugsweise wird Schritt (A) bei Temperaturen in dem Bereich von 30°C bis 150°C durchgeführt, obwohl Schritt (A) bei der Rückflusstemperatur der Schlämmung durchgeführt werden kann, die in Schritt (A) verwendet wird, wenn dieses gewünscht wird.

[0030] In der zuvor beschriebenen Reaktion kann die modifizierende Chemikalie oder das Kupplungsmittel eine Kombination aus Funktionalisierungsmittel(n) anstelle der mercaptometallorganischen Verbindung und eines Hydrophobierungsmittels(n) anstelle einer schwefelfreien metallorganischen Verbindung sein. Die Kombination aus Funktionalisierungs- und Hydrophobierungsmitteln kann in den gleichen Gewichtsverhältnissen verwendet werden, wie sie für die Kombination der mercaptometallorganischen Verbindung mit der schwefelfreien metallorganischen Verbindung spezifiziert werden. Beispiele der reaktiven Gruppen, die das Funktionalisierungsmittel enthalten kann, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Vinyl, Epoxy, Glycidoxy und (Meth)acryloxy. Es können auch Sulfid-, Polysulfid- und Mercaptogruppen die reaktiven Gruppen des Funktionalisierungsmittels unter der Voraussetzung sein, dass sie nicht mit den Reaktanten in Verbindung stehen, die durch die chemischen Formeln I und VII dargestellt werden, die hierin umfasst sind. Die Hydrophobierungsmittel umfassen Materialien, sind aber nicht auf diese Chemikalien eingeschränkt, wie natürliche oder synthetische Fette und Öle und die schwefelfreien metallorganischen Verbindungen, die durch die chemischen Formeln II, III, IV und V wiedergegeben werden, sowie Mischungen solcher Hydrophobierungsmittel.

[0031] Der erste Schritt des In-Kontakt-Bringens der sauren wässrigen Suspension eines anorganischen

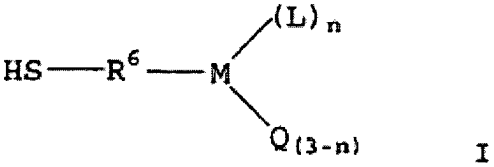
Oxids mit einer Kombination aus einer mercaptometallorganischen Verbindung und einer schwefelfreien metallorganischen Verbindung, vorzugsweise einer schwefelfreien Organosiliciumverbindung, kann zudem die Zugabe eines wassermischbaren Lösungsmittels in Mengen umfassen, die ausreichen, um dessen Umsetzung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

[0032] Es kann in dem ersten Schritt auch ein oberflächenaktives Mittel entweder in Kombination mit dem wassermischbaren organischen Lösungsmittel oder anstelle des wassermischbaren organischen Lösungsmittels in einer Menge verwendet werden, die ausreicht, um die chemische Modifikation des anorganischen Oxids mit der mercaptometallorganischen Verbindung und der schwefelfreien Verbindung zu erleichtern. Das oberflächenaktive Mittel kann nicht-ionisch, anionisch, kationisch, amphoter oder eine Mischung solcher oberflächenaktiver Mittel unter der Voraussetzung sein, dass es keine nachteilige Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit des resultierenden chemisch modifizierten anorganischen Oxids in seiner vorgesehene Verwendung hat. Typischerweise wird das oberflächenaktive Mittel, wenn es eingesetzt wird, in einer Menge von 0,05 bis 10 Gewichtsprozent der wässrigen Suspension, mehr bevorzugt 0,1 bis 5 Gewichtsprozent und am meisten bevorzugt 0,1 bis 3 Gewichtsprozent eingesetzt, oder der Gewichtsprozentanteil kann zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen.

[0033] Repräsentative Beispiele von geeigneten oberflächenaktiven Mitteln umfassen Alkylphenolpolyglycolether, z. B. p-Octylphenolpolyethylenglykol-(20 Einheiten)-ether, p-Nonylphenolpolyethylenglykol-(20 Einheiten)-ether, Alkylpolyethylenglykolether, z. B. Dodecylpolyethylenglykol-(20 Einheiten)-ether, Polyglykole, z. B. Polyethylenglykol 2000, Alkyltrimethylammoniumsalze, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid (oder das Bromid), Dialkyldimethylammoniumsalze, z. B. Dilauryldimethylammoniumchlorid, Alkylbenzyltrimethylammoniumsalze, Alkylbenzolsulfonate, z. B. Natrium-p-dodecylbenzolsulfonat, Natrium-p-nonylbenzolsulfonat, Alkylhydrogensulfate, z. B. Laurylhydrogensulfat, und Alkylsulfate, z. B. Laurylsulfat.

[0034] Das oberflächenaktive Mittel kann zum Beispiel auch ein Polysiloxanpolymer oder Copolymer mit einem allylendblockierten Polyethylenoxid sein.

[0035] Die verwendete mercaptometallorganische Verbindung zur Herstellung des modifizierten Füllstoffes der vorliegenden Erfindung wird durch die folgende grafische Formel I wiedergegeben:



I

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

[0036] Es können auch mercaptometallorganische Verbindungen, bei denen die Mercaptogruppe blockiert ist, d. h. das Mercaptowasserstoffatom wird durch eine andere Gruppe ersetzt, verwendet werden. Die blockierten mercaptometallorganischen Verbindungen können ein ungesättigtes Heteroatom oder einen Kohlenstoff aufweisen, das bzw. der direkt an Schwefel durch eine Einfachbindung gebunden ist. Beispiele von spezifischen Blockierungsgruppen umfassen Thiocarboxylatester, Dithiocarbamatester, Thiosulfonatester, Thiosulfatester, Thiophosphatester, Thiophosphonatester, Thiophosphinatester, etc.

[0037] Wenn eine Umsetzung der Mischung zur Kupplung des Füllstoffes an das Polymer gewünscht wird, wird ein Deblockierungsmittel zu der Mischung gegeben, um die blockierte mercaptometallorganische Verbin-

dung zu deblockieren. Wenn Wasser und/oder Alkohol in der Mischung vorhanden sind, kann ein Katalysator, z. B.

[0038] tertiäre Amine, Lewis-Säure oder Thiole, verwendet werden, um den Verlust der Blockierungsgruppe durch Hydrolyse oder Alkoholyse zur Freisetzung der entsprechenden mercaptometallorganischen Verbindungen zu initiieren und zu unterstützen. Prozeduren zur Herstellung und zur Verwendung solcher Verbindungen, z. B. blockierter Mercaptosilane, werden in der PCT-Anmeldung WO 99/09036 offenbart. Andere Verfahren zur Herstellung blockierter Mercaptosilane werden in den U.S. Patenten 3,692,813 und 3,922,436 offenbart.

[0039] Beispiele von geeigneten mercaptometallorganischen Verbindungen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Mercaptomehyltrimethoxysilan, Mercaptoethyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptomethyltriethoxysilan, Mercaptoethyltripropoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan, (Mercaptomethyl)dimethylethoxysilan, (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan und Mischungen davon. Die am meisten bevorzugten Verbindungen sind Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan und Mischungen derselben.

[0040] Beispiele von geeigneten blockierten Mercaptosilanen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, 2-Triethoxysilyl-1-ethylthioacetat, 3-Trimethoxy-silyl-1-propythiooctoat, Bis-(3-triethoxysilyl-1-propyl)-methyldithiophosphonat, 3-Triethoxysilyl-1-propyldimethylthiophosphinat, 3-Triethoxysilyl-1-propylmethylthiosulfat, 3-Triethoxysilyl-1-propyltoluolethiosulfonat und Mischungen derselben.

[0041] Die schwefelfreie(n) metallorganische(n) Verbindung(en), die verwendet werden kann bzw. die werden können, um den modifizierten Füllstoff der vorliegenden Erfindung herzustellen, kann bzw. können wenigstens eine schwefelfreie metallorganische Verbindung oder eine Mischung aus schwefelfreien metallorganischen Verbindungen sein, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel II wiedergegeben werden:

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

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

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

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

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

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

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

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

[0042] In der Formel II kann jedes R^1 eine gesättigte oder ungesättigte einbindige Kohlenwasserstoffgruppe oder eine substituierte oder nicht substituierte einbindige Kohlenwasserstoffgruppe sein. R^1 kann zum Beispiel eine Alkylgruppe wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, t-Butyl, n-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl und Dodecyl; Alkenylgruppe wie Vinyl, Allyl und Hexenyl; eine substituierte Alkylgruppe wie Chlor-

methyl, 3,3,3-Trifluorpropyl und 6-Chlorhexyl; Cycloalkylgruppe wie Cyclohexyl und Cyclooctyl; Arylgruppen wie Phenyl und Naphthyl sowie substituierte Arylgruppen wie Benzyl, Tolyl und Ethylphenyl sein.

[0043] Wenn X in Formel II ein Halogen ist, ist es bevorzugt, dass das Halogen Chlor ist. Wenn X eine Alkoxygruppe ist, dann kann X zum Beispiel Methoxy, Ethoxy und Propoxy sein. Wenn X eine Acyloxygruppe ist, dann kann X zum Beispiel Acetoxy sein. Es ist mehr bevorzugt, wenn jedes X aus der Gruppe bestehend aus Chlor und Methoxy gewählt wird.

[0044] Die Viskosität der zuvor beschriebenen metallorganischen Verbindungen ist nicht beschränkt und kann im Bereich derer einer Flüssigkeit bis zu derer eines Harzes sein. Im Allgemeinen sollten höher molekulargewichtige metallorganische Verbindungen durch die sauren Bedingungen des chemischen Modifizierungsschrittes gespalten werden, was es ihnen ermöglicht, mit dem hydrophilen anorganischen Oxid zu reagieren.

[0045] In den Formeln III, IV und V können jedes R^2, R^3 und R^4 die gleichen wie die Kohlenwasserstoffgruppen sein, die für R^1 beschrieben werden. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung wird, wenn der metallorganische Reaktant ein Organosiliciumreaktant ist, das Silicium als ein Metall angesehen.

[0046] Vorzugsweise werden die schwefelfreien metallorganischen Verbindung(en) durch die Formeln II, III, IV, V oder eine Mischung der genannten metallorganischen Verbindungen dargestellt, worin jedes M gleich Silicium ist. Mehr bevorzugt wird die schwefelfreie metallorganische Verbindung durch die Formel II wiedergegeben, worin R^1 gleich C_1-C_6-Alkyl ist, X Chlor ist und a gleich 2 ist.

[0047] Beispiele von geeigneten Organosiliciumverbindungen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Verbindungen und Mischungen von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diethyldichlorsilan, Allylmethyldichlorsilan, Methylphenyldichlorsilan, Phenylethyldiethoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropylmethyldichlorsilan, Trimethylbutoxysilan, sym-Diphenyltetramethyldisiloxan, Trivinyltrimethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Hexaethyldisiloxan, Pentylmethyldichlorsilan, Divinyldipropoxysilan, Vinyldimethylchlorsilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinyldimethylmethoxysilan, Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Methyltrichlorsilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Hexamethyldisiloxan, Hexenylmethyldichlorsilan, Hexenyldimethylchlorsilan, Dimethylchlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Hexamethyldisilazan, Trivinyltrimethylcyclotrisilazan, Polydimethylcyclosiloxanen mit 3 bis etwa 20 Dimethylsiloxyeinheiten und endständig trimethylsiloxy- oder hydroxydimethylsiloxyblockierten Poly(dimethylsiloxan)polymeren mit einer scheinbaren Viskosität in dem Bereich von 1 bis 1000 in mPa·s bei 25°C.

[0048] Beispiele der Organotitanverbindungen, die verwendet werden können, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Tetra(C_1-C_{18})alkoxytitanate, Methyltriethoxytitan(IV), Methyltitan(IV)-triisopropoxid, Methyltitan(IV)-tributoxid, Methyltitan(IV)-tri-t-butoxid, Isopropyltitan(IV)-tributoxid, Butyltitan(IV)-triethoxid, Butyltitan(IV)-tributoxid, Phenyltitan(IV)-triisopropoxid, Phenyltitan(IV)-tributoxid, Phenyltitan(IV)-triisobutoxid, $[Ti(CH_2Ph)_3(NC_5H_{10})]$ und $[Ti(CH_2SiMe_3)_2(NEt_2)_2]$.

[0049] Beispiele von Organozirkoniumverbindungen, die verwendet werden können, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, Tetra(C_1-C_{18})alkoxyzirconate, Phenylzirconium(IV)-trichlorid, Methylzirconium(IV)-trichlorid, Ethylzirconium(IV)-trichlorid, Propylzirconium(IV)-trichlorid, Methylzirconium-(IV)-tribromid, Ethylzirconium(IV)-tribromid, Propylzirconium(IV)-tribromid, Chlortripentylzirconium(IV). Es sind auch Zirkoniumverbindungen, die ähnlich zu den oben für die Organotitanverbindungen beschriebenen sind, vorgesehen.

[0050] Die Menge der mercaptometallorganischen Verbindung und der schwefelfreien organischen Verbindung, die in dem zuvor beschriebenen chemischen Modifizierungsverfahren verwendet wird, ist die Menge, die ausreicht, um einen modifizierten Füllstoff herzustellen, der durch einen Kohlenstoffgehalt von mehr als 1 Gewichtsprozent, einen Mercaptogehalt von mehr als 0,15 Gewichtsprozent, einen Silanumsatzindex von wenigstens 0,3 und einen Standardverstärkungsindex von wenigstens 4,0 gekennzeichnet ist. Solch eine Menge wird hierin als eine Kupplungsmenge bezeichnet, d. h. eine Menge, die ausreicht, um an den Füllstoff zu binden und es dem nun modifizierten Füllstoff zu ermöglichen, an die polymere Zusammensetzung zu binden.

[0051] Das Gewichtsverhältnis des Mercaptoorganosilans zu der schwefelfreien metallorganischen Verbindung wird von wenigstens 0,05:1, vorzugsweise von 0,05:1 bis 10:1, mehr bevorzugt von 0,1:1 bis 5:1 und am meisten bevorzugt von 0,2:1 bis 2:1, z. B. von 0,5:1 bis 1:1 variieren, oder das Gewichtsverhältnis kann im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen. Die einzelnen metallorganischen Reaktanten können zusammen oder nacheinander in jeder Reihenfolge hinzugegeben werden.

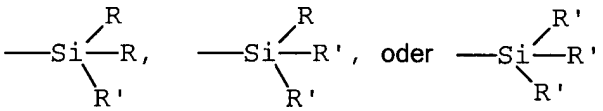
Es ist bevorzugt, dass die metallorganischen Reaktanten in einer Menge hinzugegeben werden, die einen Überschuss an metallorganischen Einheiten im Verhältnis zu den Hydroxylgruppen zur Verfügung stellt, die auf den anorganischen Oxidteilchen zur Umsetzung verfügbar sind. Der obere Grenzwert der Menge der metallorganischen Reaktanten, die zu dem Verfahren hinzugegeben wird, ist nicht kritisch. Überschüssige mercaptometallorganische Verbindungen und schwefelfreie metallorganische Verbindungen können durch Filtrieren, Destillieren, Waschen mit einem Lösungsmittel oder andere bekannte Trennungstechniken entfernt werden.

[0052] In einer anderen Ausführungsform kann der mercaptometallorganische Reaktant durch eine Kombination aus einer mercaptometallorganischen und einer davon verschieden schwefelhaltigen metallorganischen Verbindung in einem Gewichtsverhältnis der mercaptometallorganischen Verbindung zu der schwefelhaltigen metallorganischen Verbindung von wenigstens mehr als 1:1, z. B. 1,01:1, ersetzt werden. Das Verhältnis kann in dem Bereich von 1,01:1 bis 100:1, vorzugsweise von 5:1 bis 50:1 und mehr bevorzugt von 10:1 bis 30:1 liegen, oder das Gewichtsverhältnis kann im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen. Es ist jede schwefelhaltige metallorganische Verbindung (die anders als die mercaptometallorganische Verbindung ist, die durch die Formel I wiedergegeben wird) geeignet, die als ein Kupplungsmittel bei der Vulkanisierung eines füllstoffhaltigen Kautschuks fungiert.

[0053] Beispiele von geeigneten schwefelhaltigen metallorganischen Verbindungen umfassen Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfide, die in den U.S. Patenten 3,573,498 und 5,580,919 beschrieben werden und durch die folgende Formel VII wiedergegeben werden:

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

in welcher Alk ein zweibindiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 6, und mehr bevorzugt 2 bis 3 Kohlenstoffatomen ist, n' eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6 und mehr bevorzugt 3 bis 4 ist und Z



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

[0054] Beispiele der Bis(alkoxysilylalkyl)-polysulfide umfassen: das Bis-(2-trialkoxysilylethyl)polysulfid, bei dem die Trialkoxygruppe Trimethoxy, Triethoxy, Tri(methylethoxy), Tripropoxy, Tributoxy, etc. bis rauf zu Trioctyloxy ist und das Polysulfid das Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexasulfid ist. Es kann auch das entsprechende Bis-(3-trialkoxysilylpropyl)-, Bis(3-trialkoxysilylisobutyl), Bis(4-trialkoxysilylbutyl)-, etc. bis rauf zu Bis(6-trialkoxysilylhexyl)polysulfid verwendet werden. Bevorzugt sind die relativ einfach konstruierten Organosilane einschließlich des Bis(3-trimethoxy-, -triethoxy- und -tripropoxysilylpropyl)polysulfids; nämlich die Di-, Tri- und Tetrasulfide.

[0055] Spezifische Beispiele solcher Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfide werden in der Spalte 6, Zeilen 5–55, des zuvor genannten U.S. Patents Nr. 3,873,489 und in Spalte 11, Zeilen 11–41, des U.S. Patents Nr. 5,580,919 offenbart. Repräsentative Beispiele solcher Verbindungen sind:
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, 2,2'-Bis(triethoxysilylethyl)tetrasulfid, 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)trisulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)trisulfid, 3,3'-Bis(tributoxysilylpropyl)disulfid, 3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)hexasulfid und 3,3'-Bis(trioctoxysilylpropyl)tetrasulfid und Mischungen derselben. Die am meisten bevorzugte Verbindung ist 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT).

[0056] TESPT ist unter dem Markenname Si-69 von der Degussa Corp. verfügbar. Es wird davon berichtet, dass es eine Mischung aus 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)monosulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)trisulfid, 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid sowie höheren Sulfidhomologen mit einem mittleren Sulfid von 3,5 ist.

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

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

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

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

[0061] Der modifizierte Füllstoff der vorliegenden Erfindung (als ein Pulver, Granulat, Pellet, Schlämmung, wässrige Suspension oder Lösungsmittelsuspension) kann mit Basismaterial, d. h. einem Material, das in dem herzustellenden Produkt verwendet wird, verwendet werden, um eine Mischung zu formen, die als Vormischung bezeichnet wird. In der Vormischung kann der modifizierte Füllstoff in einer höheren Konzentration als in dem fertigen Produkt vorhanden sein. Teile dieser Mischung werden typischerweise zu Produktionsgrößenmengen während der Mischvorgänge gegeben, um die einheitliche Verteilung sehr kleiner Mengen solcher Additive zu polymeren Zusammensetzungen, z. B. Kunststoffe, Kautschuke und Beschichtungszusammensetzungen, zu unterstützen.

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

[0063] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Polymergegenstand mit darin enthaltenen 10 bis 150 Teilen des modifizierten Füllstoffes pro 100 Teile des Polymers, vorzugsweise 20 bis 130, mehr bevorzugt 30 bis 100 und am meisten bevorzugt 50 bis 80 Teilen des modifizierten Füllstoffes pro 100 Teile des Polymers vorgeschlagen. Alternativ dazu kann die Menge des modifizierten Füllstoffes im Bereich zwischen jeder Kombination dieser Werte einschließlich der zitierten Werte liegen. Wie es hierin be-

schrieben wird, kann das Polymer aus der Gruppe bestehend aus Thermoplastharzen, wärmehärtenden Harzen und organischen Kautschuken ausgewählt werden. Vorzugsweise ist das Polymer ein härtbarer organischer Kautschuk.

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

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

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

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

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

Standardcompoundierungsprotokoll

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

Teil A

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

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

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

Teil B

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

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

Inhaltsstoff	Menge (phg)	Zeit in Minuten, zu der das Material hinzugegeben (oder aus dem Mischer ausgeladen) wurde	Rotorgeschwindigkeit (Upm)
1. Durchlauf			
SBR-Kautschuk(5)	70,0	0	116
BR-Kautschuk(6)	30,0	0	116
Kieselsäure im Test	57,5	0,5	116
Probe von Teil A	alles	3,0	116
Ausgabemengen		(5,0)	
2. Durchlauf			
Produkt des ersten Durchlaufs	alles	0	77
Antiozonant(7)	2,0	0	77
Mineralöl	1,5	0	77
Wachs(8)			
RM-Schwefel(9)	1,4	0,5	77
TBBS(10)	1,7	0,5	77
DPG11	2,0	0,5	77
Ausgabemengen		((4,0))	

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

[0073] Der erste Durchlauf wurde durch die Zugabe des Kautschuks, d. h. SBR und BR, zu dem Mischer und Mischen für 0,5 Minuten bei 116 Upm begonnen. Die Rotorgeschwindigkeit wurde bei 116 Upm gehalten und es wurden 57,5 phg nach Gewicht der behandelten Kieselsäureprobe hinzugegeben. Nach weiteren 1,5 Minuten wurde der Kolben angehoben und die Rampe gespült, d. h. die Abdeckung der Eingangsrampe wurde angehoben und alles Material, das in der Rampe zu finden war, wurde zurück in den Mischer gespült. Nach einer weiteren Minute wurde die Probe von Teil A hinzugegeben. Nach einer weiteren Minute wurde der Kolben an-

gehoben und die Rampe gespült. Die Inhalte des Mischers wurden für eine weitere Minute gemischt, um eine Maximaltemperatur im Bereich von ungefähr 145 bis 150°C (293 bis 302°F) zu erreichen und den ersten Durchlauf des Mischers zu beenden. Abhängig von der Art der Probe kann die Rotorgeschwindigkeit des Mischers nach 4 Minuten erhöht oder verringert werden, um eine Temperatur in dem vorgenannten Bereich in dem spezifizierten Mischzeitraum zu erreichen.

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

[0075] Es wurde ein Minimum von einer Stunde zwischen der Beendigung des ersten Durchlaufs in dem Mischer und dem Beginn des zweiten Durchlaufs vorgesehen, um es dem gemahlenen Material zu ermöglichen, zu kühlen. Falls erforderlich, wurde die zuvor beschriebene Reinigungs- und Aufwärmprozedur unter Verwendung von natürlichem Kautschuk CV-60 vor dem Beginn des zweiten Durchlaufs vollständigt durchgeführt. Die Temperatur des Mischers wurde auf ungefähr 49°C (120°F) angepasst. Unter Kühlen mit laufendem Wasser wurde der zweite Durchlauf durch die Zugabe der Streifen des ersten Durchlaufs zu dem Mischer, der bei 77 Upm betrieben wurde, und der vorher eingewogenen Kombination des Antiozonants Santoflex® 13 und des Okerin® 7240 Gemisches aus mikrokristallinem Wachs/Paraffin begonnen. Nach 0,5 Minuten wurde die zweite Zugabe der Kombination aus RM-Schwefel, TBBS und DPG hinzugegeben. Nach weiteren 1,5 Minuten wurde der Kolben angehoben und die Rampe gespült. Der zweite Durchlauf wurde durch das Mischen des Materials für weitere 2,0 Minuten unter Aufrechterhaltung der Temperatur bei oder unter 125°C (257°F) beendet.

Teil C

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

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

Teil D

[0078] Es wurden Tests gemäß dem ASTM D 412-98a – Testverfahren A durchgeführt. Unter Verwendung des Stempels C wurden Hanteltestkörper hergestellt. Es wurde ein Instron-Modell 4204 mit einem automatisierten Kontaktextensiometer zur Messung der Dehnung verwendet. Die Quergeschwindigkeit stellte sich als 508 mm/Min. heraus. Alle Berechnungen wurden unter Verwendung der Serie IX Automated Testing Software, die vom Hersteller bereitgestellt wird, durchgeführt. Der Verstärkungsindex entspricht der Zugspannung bei 300% Dehnung (in MPa) geteilt durch die Zugspannung bei 100% Dehnung (in MPa). Wenn die Proben unter Verwendung des Standardverarbeitungsprotokolls hergestellt wurden, dann wurden die Ergebnisse als Standardverstärkungsindex berichtet.

Herstellung von Fällungskieselsäure

[0079] Eine Fällungskieselsäure wurde durch Ansäuern einer Natriumsilicatlösung mit Schwefelsäure hergestellt. Der Großteil des Präzipitats bildete sich bei einem pH oberhalb von 8,5. Weiteres Präzipitat wurde durch die Weiterführung der Säurezugabe hergestellt, bis die Lösung einen pH von 3,3 bis 4,0 erreichte.

[0080] Es wurde eine Probe der Fällungskieselsäure zur Analyse der Oberfläche, wie es in Beispiel 15 beschrieben wird, durch Filtrieren und Waschen eines Teils der Kieselsäure hergestellt, bis das Spülwasser eine Leitfähigkeit von ungefähr 300 bis 800 Mikromhos zeigte. Der resultierende Filterkuchen wurde unter Verwendung eines stark scherenden Rührers erneut verflüssigt, um einen Feststoff in flüssiger Suspension zu bilden. Die Suspension wurde in einem Niro-Sprühtrockner (Einlasstemperatur ungefähr 360°C und Auslasstemperatur von ungefähr 110°C) getrocknet. In Tabelle 1 werden die Oberflächen der Fällungskieselsäuren gezeigt, die verwendet werden, um die modifizierten Kieselsäuren der Beispiele und Vergleichsbeispiele herzustellen.

Beispiele 1–6

[0081] Ungefähr 50 Kilogramm (kg) der Suspension der Fällungskieselsäure, von der ungefähr 3,25 kg Kieselsäure und 15,2 bis 15,9 kg Isopropylalkohol sind, wurden zu einem mit Glas ausgekleideten 30 Gallonen Gefäß mit einem Bodenablauf gegeben. Das Gefäß wurde auch mit einer Vorrichtung zur Temperaturaufzeichnung, einem mechanischen Rührer, Mittel zum Erwärmen und einem Kühler ausgestattet.

[0082] Während die Inhaltsstoffe des Gefäßes gerührt wurden und zu wärmen begonnen wurde, wurde 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS) über einen Zeitraum (typischerweise ungefähr 10 Minuten) hinzugegeben, der die ungefähren Mengen ergeben würde, die für die Gewichtsprozentangaben von MPTMS pro Kieselsäure auf Basis des Trockengewichts für die Beispiele in Tabelle 1 aufgelistet werden. Nach der Beendigung der Zugabe von MPTMS wurde Dimethyldichlorsilan (DMDCS) in der identischen Weise hinzugegeben, um die ungefähren Mengen zu ergeben, die für die Gewichtsprozentangaben von DMDCS pro Kieselsäure auf Basis des Trockengewichts in Tabelle 1 aufgelistet werden. Die Gewichtsverhältnisse von MPTPMS/DMDCS werden auch in Tabelle 1 aufgelistet. Der resultierende pH der Lösungen lag im Bereich zwischen ungefähr 1,5 bis ungefähr 2,2.

[0083] Nach der Beendigung der Zugabe von DMDCS wurde eine Menge an konzentrierter, d. h. ungefähr 37 gewichtsprozentiger, Salzsäure hinzugegeben, die notwendig ist, um den pH der Lösung auf ungefähr 0,3 zu verringern. Die Mischung wurde auf ungefähr 68°C erwärmt und bei dieser Temperatur für ungefähr 30 Minuten gehalten. Während des Kühlens wurde genug 50 Gew.-% NaOH zu der Mischung über einen Zeitraum hinzugegeben, um den pH auf ungefähr 3,5 anzupassen. Nach der Beendigung der Zugabe von NaOH wurde genug Toluol (typischerweise 6,75 bis 7,75 kg) zu der gerührten Mischung hinzugegeben, um die Trennung der hydrophoben Fällungskieselsäure von der wässrigen Phase ohne die Bildung einer Emulsion zu bewirken. Die wässrige Phase wurde aus dem Gefäß abgezogen.

[0084] Die gerührte Mischung in dem Gefäß, die die hydrophobe Fällungskieselsäure enthält, wurde mit ungefähr 30 kg Wasser gewaschen. Es wurde zusätzliches Toluol (typischerweise 6,5 bis 8,0 kg) zu der gerührten Mischung hinzugegeben, um die Trennung der hydrophoben Fällungskieselsäure von der wässrigen Phase ohne Bildung einer Emulsion zu bewirken. Die wässrige Phase wurde abgezogen. Die gerührte Mischung, die die hydrophobe Fällungskieselsäure enthält, wurde dann zwei Mal mit ungefähr 30 kg Wasser pro Waschgang gewaschen. Die wässrige Phase wurde aus dem Gefäß nach jedem Waschgang und vor der Zugabe des anschließenden Waschgangs abgezogen.

[0085] Nachdem das Waschen beendet war, wurde genügend Toluol (typischerweise 12,5 bis 15,3 kg) zu der gerührten Mischung hinzugegeben, um eine fließfähige Feststoff-in-Flüssigkeit-Suspension zu ergeben, die leicht aus dem Gefäß abgelassen werden konnte. Die resultierende Suspension wurde in einem Rotocone-Trockner unter Vakuum (minimal 23 Inch Quecksilber) bei einer minimalen Temperatur von 140°C getrocknet. Das Trocknen wurde weitergeführt, bis die Proben einen Verlust in Gewichtsprozent von weniger als 4% zeigten, wenn sie 160°C für 10 Minuten ausgesetzt wurden.

Beispiel 7

[0086] Das für die Beispiele 1–6 beschriebene Verfahren wurde außer dem Folgenden befolgt: 80 g 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS) wurden über ungefähr 10 Minuten hinzugegeben; 487 g Dimethyldichlorsilan wurden über ungefähr 10 Minuten hinzugegeben; Isopropylalkohol und Toluol wurden nicht verwendet

und die Schlämmungen der drei einzelnen Chargen wurden miteinander kombiniert, filtriert und mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser eine Leitfähigkeit von ungefähr 300 bis 800 Mikromhos zeigte. Die behandelte Probe der Kieselsäure wurde getrocknet, bis eine Probe < 2 Gewichtsprozent Verlust zeigte, wenn sie 160°C für 10 Minuten ausgesetzt wurde.

[0087] Die ungefähren Gewichtsprozentangaben von MPTMS und DMDCS pro Kieselsäure bezogen auf das Trockengewicht und das Gewichtsverhältnis von MPTMS/DMDCS für die Probe der modifizierten Kieselsäure von Beispiel 7 werden in der Tabelle 2 aufgelistet.

Beispiel 8

[0088] Das für die Beispiele 1–6 beschriebene Verfahren wurde außer dem Folgenden befolgt: es wurden 40 kg einer erneut verflüssigten Suspension von Fällungskieselsäure als Feststoff in Flüssigkeit (3,3 kg Kieselsäure und 12,2 kg Isopropylalkohol) verwendet; 171 g 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS) wurden über ungefähr 7 Minuten hinzugegeben; 506 g Dimethyldichlorsilan (DMDCS) wurden über ungefähr 2 Minuten hinzugegeben; konzentrierte Salzsäure wurde über 24 Minuten hinzugegeben, was in einem pH der Lösung von 0,4 resultierte; nach dem Erwärmen der Lösung für 30 Minuten auf ungefähr 68°C wurde genügend 50 Gew.-%-iges NaOH hinzugegeben, um den pH auf ungefähr 7,0 anzupassen; genügend Toluol (ungefähr 7,1 kg) wurde hinzugegeben, um die Trennung der hydrophoben Kieselsäure von der wässrigen Phase ohne Bildung einer Emulsion zu bewirken. Das gewonnene Produkt wurde keinem Waschen mit Wasser ausgesetzt, aber einem Abziehen der wässrigen Phase; ungefähr 2,2 kg Toluol wurden zu dem Produkt gegeben, um einen fließfähigen Feststoff in flüssiger Suspension herzustellen. Die Probe der behandelten Kieselsäure wurde getrocknet, bis eine Probe < 1,5 Gewichtsprozent Verlust zeigte, wenn sie 160°C für 10 Minuten ausgesetzt wurde.

[0089] Die ungefähren Gewichtsprozentangaben von MPTMS und DMDCS pro Kieselsäure bezogen auf das Trockengewicht und das Gewichtsverhältnis von MPTMS/DMDCS für die Probe der modifizierten Kieselsäure von Beispiel 8 werden in Tabelle 2 aufgelistet.

Beispiel 9

[0090] Es wurde die Verfahren von Beispiel 8 befolgt, außer dass 86,5 g 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan (MPTMS) verwendet wurden. Die ungefähren Gewichtsprozentangaben von MPTMS und DMDCS pro Kieselsäure bezogen auf das Trockengewicht und das Gewichtsverhältnis von MPTMS/DMDCS für die Probe der modifizierten Kieselsäure von Beispiel 9 werden in Tabelle 2 aufgelistet.

Beispiele 10–13

[0091] Beide Silane (DMDCS & MPTMS) und Säure (ausreichend, um in einen pH von ungefähr 0,3 zu resultieren) wurden miteinander zusammen mit einer frisch hergestellten Schlämmung aus Kieselsäure mit einer Temperatur von ungefähr 65 bis 85°C direkt vor der Zugabe in ein Gefäß gemischt. Die verwendete Säure war in allen Beispielen konzentrierte, d. h. ungefähr 96 gew.-%ige Schwefelsäure, außer in Beispiel 13, das konzentrierte Salzsäure verwendete. Die resultierende Mischung wurde für wenigstens 15 Minuten ruhen gelassen. Wasser wurde hinzugegeben und Rühren angewendet und der pH wurde mit 50 gew-%igem wässrigen Natriumhydroxd auf ungefähr 3,5 angepasst. Die resultierende wässrige Suspension der hydrophoben Kieselsäure wurde filtriert und mit Wasser gewaschen, bis das Spülwasser eine Leitfähigkeit von ungefähr 300 bis 800 Mikromhos zeigte. Die hydrophobe Kieselsäure wurde getrocknet, bis eine Probe weniger als 2,5 Gewichtsprozent Verlust zeigt, wenn sie 160°C für 10 Minuten ausgesetzt wurde. Die ungefähren Mengen der zu der Schlämmung hinzugegebenen Silane werden in Tabelle 2 als Gewichtsprozentangaben bezogen auf trockene Kieselsäure zusammen mit den Gewichtsverhältnissen von MPTMS/DMDCS angegeben.

Beispiel 14

[0092] Es wurde das Verfahren der Beispiele 10–13 befolgt, außer dass keine Säure hinzugegeben wurde; es war nur die Säure vorhanden, die durch die Hydrolyse von DMDCS generiert wurde. Es wurde genügend MPTMS und genügend Dimethyldichiorsilan (DMDCS) hinzugegeben, um in den ungefähren Gewichtsprozentangaben von jeder Verbindung pro Kieselsäure bezogen auf das Trockengewicht zu ergeben, wie sie in Tabelle 2 aufgelistet werden. Der pH der resultierenden Lösung war 1,6.

Vergleichsbeispiele 1–3

[0093] Es wurde das in den Beispielen 1–6 beschriebene Verfahren befolgt. Die ungefähren Mengen der zu der Schlämmung hinzugegebenen Silane werden in Tabelle 2 als Gewichtsprozentangaben bezogen auf die trockene Kieselsäure zusammen mit den Gewichtsverhältnissen von MPTMS/DMDCS angegeben.

Vergleichsbeispiel 4

[0094] Es wurde das Verfahren der Beispiele 10–13 befolgt, außer dass nur Mercaptopropyltrimethoxysilan hinzugegeben wurde, um in der ungefähren Gewichtsprozentangabe von MPTMS pro Kieselsäure bezogen auf das Trockengewicht, die in Tabelle 2 aufgelistet wird, zu resultieren, und dass genügend konzentrierte Schwefelsäure zugegeben wurde, um in einem pH-Wert von ungefähr 0,0 zu resultieren.

Vergleichsbeispiel 5

[0095] Es wurde das Verfahren von Vergleichsbeispiel 4 befolgt, außer dass nur Dimethyldichlorsilan hinzugegeben wurde, um in der ungefähren Gewichtsprozentangabe von DCDMS pro Kieselsäure bezogen auf das Trockengewicht zu resultieren, wie sie in Tabelle 2 aufgelistet wird, und das genügend konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben wurde, um in einem pH-Wert von ungefähr 0,4 zu resultieren.

Beispiel 15

[0096] Die Oberfläche der behandelten und unbehandelten Testproben aus Kieselsäure der Beispiele 1–14 und der Vergleichsbeispiele (VB) 1–5 wurden unter Verwendung eines Instruments der Horiba 6200 Serie durch eine dynamische Einzelpunktoberflächentechnik, ASTM D3037-93, Verfahren C (modifiziert), untersucht. Dieses Verfahren simuliert das Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Verfahren bei P/P_0 = 0,294 unter Verwendung von 30% Stickstoff in Helium als adsorbierendes Gas. Das ASTM-Verfahren wurde wie folgt modifiziert: Es wurde eine Gasmischung aus 30% Stickstoff in Helium verwendet; es wurde ein Fluss von ungefähr 40 ml/Min. gehalten; die Proben wurden in den Analysenzellen unter einem Fluss von Stickstoff bei 180 ± 5°C für 1 Stunde getrocknet; und der adsorbierte Stickstoff auf der Probe wurde durch das Entfernen des Dewar-Gefäßes mit flüssigem Stickstoff und das Ermöglichen des Erwärmens der Probe auf Raumtemperatur ohne externe Wärmequelle desorbiert. Die Ergebnisse für die Testproben der unbehandelten Kieselsäure werden in Tabelle 1 aufgelistet und für die Testproben der behandelten Kieselsäure werden sie in Tabelle 3 aufgelistet.

[0097] Der Prozentanteil Kohlenstoff wurde durch CHN-Analyse unter Verwendung einer Elementaranalysevorrichtung Carlo-Erba-Modell 1106 bestimmt. Eine Probe von 1–2 mg in einer versiegelten Zinnkapsel wurde in einer mit Sauerstoff angereicherten Atmosphäre bei 1.040°C mit einem Heliumträger quantitativ über Cr_2O_3 verbrannt, dann wurden die Verbrennungsgase über Cu bei 650°C geführt, um den überschüssigen Sauerstoff zu eliminieren und die Oxide von Stickstoff in Stickstoff zu reduzieren. Die Gase wurden dann durch eine Chromatographiesäule durchgeführt, getrennt und als N_2, CO_2 und H_2O eluiert. Die eluierten Gase wurden durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Das Instrument wurde durch die Verbrennung von Standardverbindungen kalibriert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 aufgelistet.

[0098] Der Prozentanteil Mercapto (SH), der in Tabelle 3 aufgelistet wird, wurde durch das genaue Auswiegen von 2–3 Gramm der behandelten Kieselsäure auf das nächste 0,001 g in einem Erlenmeyergefäß, die Zugabe von 75 ml Isopropylalkohol, Spülen mit Stickstoff, Versiegeln mit einem feuchten Stopfen und magnetisches Rühren für 30 Minuten bestimmt. Die gerührte Lösung wurde schnell mit Standard 0,01 N Iodlösung, die kommerziell von LabChem Inc. verfügbar ist, bis zu einem leicht gelben Endpunkt titriert. Eine Titrationsblindprobe wurde auch durch das Befolgen der gleichen Prozedur außer der Zugabe der behandelten Kieselsäure durchgeführt. Wenn blockiertes Mercaptosilan verwendet wurde, um den Füllstoff zu modifizieren, dann wird es notwendig sein, das blockierte Mercaptosilan vor dem Titrieren freizusetzen. Es wurde die folgende Gleichung verwendet, um den fertigen Wert zu ermitteln.

$$\%SH = (V1 - V2) \times N \times 3{,}3/W$$

worin:

V1 das Volumen der Iodlösung ist, die für die Probe verwendet wurde,
V2 das Volumen der Iodlösung ist, die für die Blindprobe verwendet wurde,
N die Normalität der Iodlösung ist,
W das Gewicht der Kieselsäure in Gramm ist.

[0099] Der Silanumsatzindex, der in Tabelle 3 als SUI berichtet wird, wurde durch ^{29}Si Feststoff-NMR bestimmt. Diese Daten wurden bei Umgebungstemperatur auf einem Bruker AM-300 NMR mit einem Magneten mit enger Bohrung und einer Doty 7 mm MAS-Sonde mit Standardgeschwindigkeit gesammelt. Proben wurden in 7 mm o. d. Zirkoniumoxidrotoren verpackt und mit kurzen Kel-F-Kappen abgedichtet. Die Rotoren wurden an dem Magic Angle mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 5,0 kHz geschleudert. Es wurden Kreuzpolarisations(KP/MAS)-Daten unter Verwendung eines 90° ^{1}H-Pulses, 5.600–8.400 Scans pro Spektrum, einer Kontaktzeit von 5 ms, einer Protonentkopplung während der Datenaufnahme und einer 3 Sekunden Relaxationsverzögerung gesammelt. Es wurden Hartmann-Hahn-Bedingungen durch Verwendung einer Kaolinitprobe (J. Rocha und J. Klinowski, J. Magn. Reson., 90, 567 (1990)) erreicht. Alle chemischen Verschiebungen wurden extern auf Tetramethylsilan (TMS) rückbezogen.

[0100] Alle Spektren wurden unter Verwendung eines nichtlinearen Kurvenanpassungsprogramms (LINESIM) auf einem Aspect 3000 Computer analysiert, um die relative Fläche in % für T^1 (–49 ppm)-, T^2 (–57 ppm)- und T^3 (–65 ppm)-Spitzen zu bestimmen. Es wurden Flächenwerte in % für T^1, T^2 und T^3 durch Kurvenanpassung über den Bereich von –30 ppm bis –80 ppm bestimmt.

[0101] Es wurden Bestimmungen des pHs mit den behandelten Kieselsäuren der Beispiele und Vergleichsbeispiele durch das folgende Verfahren durchgeführt: Gib 5,0 g Kieselsäure (in Pulverform) zu einem 150 ml Becherglas, das einen Magnetrührer enthält; gib 50 ml Isopropanol und 50 ml deionisiertes Wasser hinzu und rühre intensiv ohne Spritzen bis die Kieselsäure in Suspension ist. Platziere eine kalibrierte pH-Elektrode in die intensiv gerührte Lösung und zeichne die pH-Wert nach einer Minute (± 5 Sekunden) auf. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 aufgelistet.

[0102] Der Standardverstärkungsindex, der in Tabelle 3 berichtet wird, wurde durch das Teilen der Zugspannung bei 300% Dehnung durch die Zugspannung bei 100% Dehnung bestimmt. Die Werte der Zugspannung bei 300% und bei 100% Dehnung sind in der Tabelle 4 enthalten.

[0103] Der durch Soxhlet extrahierbare Prozentanteil Kohlenstoff der behandelten Kieselsäuren der Beispiele 1, 2 und 7 wurde durch die Zugabe von ungefähr 5 Gramm von jedem Material zu Celluloseextraktionshütchen von 43 mm × 123 mm (innerer Durchmesser × äußere Länge), welche in ein entsprechend großes Soxhlet-Extraktionsröhrchen platziert wurden, die mit einem Kühler ausgestattet waren, bestimmt. Dieses Soxhlet-Extraktions- und Kondensationssystem wurde an einem Rundbodengefäß befestigt, das 700 ml Toluol enthält. Das Gefäß wurde auf die Rückflusstemperatur des Toluols erwärmt. Nach dem Erwärmen zum Rückfluss für wenigstens 19 Stunden (typischerweise 19 bis 26 Stunden) wurde das verwendete Toluol mit neuem Toluol ersetzt und der Rückfluss wurde für minimal 19 Stunden (typischerweise 19 bis 24 Stunden) weitergeführt. Die resultierenden extrahierten behandelten Kieselsäuren wurden zurückgewonnen und getrocknet bis eine Probe weniger als 1,2 Gewichtsprozent Verlust bei Aussetzen an 160°C für 10 Minuten zeigte. Der Prozentanteil Kohlenstoff von jeder extrahierten Probe wurde unter Verwendung der hierin beschriebenen Prozedur bestimmt. Der durch Soxhlet extrahierbare Prozentanteil Kohlenstoff wurde unter Verwendung der folgenden Gleichung bestimmt:

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

[0104] Die Ergebnisse werden in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 1

Unbehandelte Kieselsäure, die in den Beispielen verwendet wird	Oberfläche m^2/g
1–7&VB 1–3	191
8&9	193
10	172
11	187
12	182
13	214
14	188
VB 4&5	199

Tabelle 2

Beispiel #	% MPTMS/SiO_2	% DMDCS/SiO_2	Verhältnis % MPTMS/DMDCS
1	2,5	15,0	0,17:1
2	2,5	27,1	0,09:1
3	1,0	22,0	0,05:1
4	5,0	15,0	0,33:1
5	2,5	15,0	0,17:1
6	4,0	22,2	0,18:1
7	2,5	15,0	0,17:1
8	5,2	15,3	0,34:1
9	2,6	15,3	0,17:1
10	4,0	22,2	0,18:1
11	4,0	10,0	0,40:1
12	6,0	15,0	0,40:1
13	4,0	22,2	0,18:1
14	4,0	20,0	0,20:1
VB 1	0,0	15,0	0:15
VB 2	1,0	12,0	0,08:1
VB 3	0,5	15,0	0,03:1
VB 4	4,0	0,0	4:0
VB 5	0,0	22,0	0:22
Ciptane® 1[(12)]	3,0	0,0	3:0

[(12)] Eine synthetische Fällungskieselsäure, von der berichtet wird, dass sie mit 3 Gewichtsprozent Gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan vorbeschichtet ist, und die von PPG Industries, Inc., verfügbar ist.

Tabelle 3

Beispiel #	Oberfläche (m^2/g)	Kohlenstoff (Gew.-%)	SH (Gew.-%)	SUI**	SVI***	pH
1	132	2,2	0,32	0,55	4,8	6,0
2	112	3,1	0,30	0,56	4,5	6,7
3	119	2,5	0,16	0,62	4,2	6,8
4	128	2,3	NB*	0,56	4,9	7,3
5	128	2,0	0,30	0,51	4,6	6,5
6	113	3,0	0,65	NB*	5,3	6,6
7	126	2,2	0,43	0,52	4,3	7,1
8	103	2,8	0,63	NB*	5,1	8,8
9	108	2,7	NB*	NB*	5,1	10,1
10	118	3,3	0,38	NB*	4,6	6,9
11	146	2,0	0,53	NB*	4,3	6,3
12	123	3,0	0,58	NB*	4,3	6,7
13	115	3,9	0,41	NB*	4,0	6,8
14	139	1,5	0,24	0,45	4,1	6,6
VB 1	137	1,5	< 0,001	NB*	2,7	6,5
VB 2	149	1,4	0,12	NB*	3,6	6,1
VB 3	139	1,6	0,1	NB*	3,5	5,8
VB 4	194	0,6	0,34	NB*	2,9	6,7
VB 5	134	2,6	< 0,001	NB*	2,6	6,6
Ciptane® 1	132	0,5	0,4	0,27	3,2	7,0

NB* zeigt an, dass der Test nicht durchgeführt wurde
SUI** gibt den Silanumsetzungsindex wieder.
SVI*** gibt den Standardverstärkungsindex wieder.

Tabelle 4

Beispiel #	Zugspannung bei 300% Modul	Zugspannung bei 100% Modul
1	8,9	1,8
2	8,2	1,8
3	7,0	1,7
4	10,8	2,2
5	8,7	1,9
6	12,0	2,3
7	7,8	1,8
8	11,1	2,2
9	9,9	1,9
10	9,3	2,0
11	8,0	1,9
12	10,0	2,4
13	6,2	1,6
14	7,4	1,8
VB 1	2,8	1,0
VB 2	6,1	1,7
VB 3	5,5	1,6
VB 4	5,5	1,9
VB 5	3,8	1,5
Ciptane® 1	4,8	1,5

Tabelle 5

Beispiel #	% Kohlenstoff vorher	% Kohlenstoff nachher	% Kohlenstoff extrahiert
1	2,18	1,81	16,97
2	3,11	2,54	18,33
7	2,20	2,16	1,82

[0105] Die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen, dass die Oberflächen der nicht behandelten Kieselsäureproben, die in dem Verfahren zur Herstellung der Beispiele und Vergleichsbeispiele verwendet wurden, im Bereich von 172 bis 214 m^2/g lagen.

[0106] Die Verhältnisse von MPTMS/DMDCS, die in Tabelle 2 für die Beispiele 1–14 aufgelistet werden, lagen im Bereich von 0,05:1 bis 0,40:1. Die Verhältnisse für die Vergleichsbeispiele 2 und 3, die beide Silane enthielten, waren jeweils 0,08:1 und 0,03:1. Obwohl das Verhältnis von MPTMS/DMDCS des Vergleichsbeispiels (VB) 2 in dem gewünschten Bereich von 0,05:1 bis 10:1 lag, waren die Ergebnisse für das Mercapto(SH)-Gewicht in Prozent, das in Tabelle 3 für die behandelte Kieselsäure von VB 2 aufgelistet wird, weniger als die erforderliche Menge von mehr als 0,15 Gewichtsprozent.

[0107] Die Ergebnisse der Tabelle 3 zeigen, dass die modifizierten Kieselsäureproben der vorliegenden Erfindung, d. h. Beispiele 1–14, einen Standardverstärkungsindex von wenigstens 4,0, einen Kohlenstoffgewichtsprozentanteil von mehr als 1,0, ein Mercaptogewicht in Prozent von mehr als 0,15 und einen Silanumsatzindex, d. h. $T^3/(T^1 + T^2 + T^3)$ von wenigstens 0,3 aufwiesen. Die Vergleichsbeispiele hatten einen Kohlenstoffgewichtsprozentanteil und/oder einen Mercaptogewichtsprozentanteil unter denen der Beispiele 1–14 und hatten einen Standardverstärkungsindex von weniger als 4,0, z. B. 3,6.

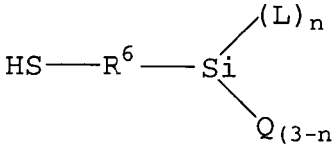
[0108] Die Ergebnisse der Tabelle 4 zeigten, dass alle der modifizierten Kieselsäuren der vorliegenden Erfindung, d. h. die Beispiele 1–14, eine Zugspannung bei 300% Dehnung von 6,2 oder mehr zeigten. Die Zugspannung bei 300% Dehnung war für die Vergleichsbeispiele gleich 6,1 oder weniger.

[0109] Die Ergebnisse der Tabelle 5 zeigen, dass der durch Soxhlet extrahierbare Prozentanteil Kohlenstoff in einem niedrigen Bereich von 1,82% für Beispiel 7 bis hoch zu 18,33% für Beispiel 2 lag.

[0110] Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf spezifische Details von bestimmten Ausführungsformen davon beschrieben wurde, ist nicht vorgesehen, dass solche Details als Beschränkungen für den Umfang der Erfindung angesehen werden, außer in dem Ausmaß, dass sie von den Ansprüchen mit umfasst werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines chemisch behandelten Füllstoffs durch In-Kontakt-Bringen einer sauren wässrigen Suspension eines amorphen oder teilchenförmigen anorganischen Oxids, ausgewählt aus Fällungskieselsäure, kolloidaler Kieselsäure oder Mischungen davon, mit einem Kupplungsmittel, um eine saure wässrige Suspension eines chemisch behandelten Füllstoffs zu bilden, optional in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels und/oder eines wassermischbaren Lösungsmittels, und Gewinnung dieses Füllstoffs, umfassend Verwendung als Kupplungsmittel eine Kombination von (a) mercaptometallorganischer Verbindung und (b) schwefelfreier metallorganischer Verbindung(en) in einem Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) von wenigstens 0,05:1 in einer wässrigen Suspension eines anorganischen Oxids mit einem pH von 2,5 oder weniger und Behandeln der sauren wässrigen Suspension des chemisch behandelten Füllstoffs mit Säureneutralisationsmittel(n), um den pH dieser Suspension auf einen Bereich von 3,0 bis 10 zu erhöhen, wobei
1) das mercaptometallorganische Material (a) wiedergegeben wird durch die folgende grafische Formel VII:



VII

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

Mercaptogruppe blockiert ist, oder
2) der mercaptometallorganische Reaktant (a) durch eine Kombination des mercaptometallorganischen Reaktanten (a) und einer davon unterschiedlichen schwefelhaltigen metallorganischen Verbindung in einem Gewichtsverhältnis von mercaptometallorganischer Verbindung zu schwefelhaltiger metallorganischer Verbindung von wenigstens größer als 1:1 ersetzt wird,
3) die schwefelfreie metallorganische Verbindung(en) (b) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus metallorganischen Verbindung(en), die durch die Formel II wiedergegeben sind:

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

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

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

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

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

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

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

und einer Mischung dieser metallorganischen Verbindungen, worin jedes M unabhängig voneinander Silicium, Titan oder Zirconium ist, jedes R^1 unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist oder R^1 eine organofunktionelle Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, wobei diese Funktionalität Amino, Carbonsäure, Carbinolester oder Amido ist, jedes X unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Amino, Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und Acyloxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, a die ganze Zahl 1, 2 oder 3 ist, jedes R^2 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, unter der Voraussetzung, dass wenigstens 50 Mol-% der R^2-Substituenten Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, c eine ganze Zahl von 2 bis 10.000 ist, jedes R^3 unabhängig voneinander Halogen, Hydroxy oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und d eine ganze Zahl von 3 bis 20 ist, jedes R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und k gleich 1 oder 2 ist und dieses Halo oder Halogen ausgewählt ist aus Chlor, Fluor, Brom oder Iod.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei L gleich $-OR^7$ ist, R^6 gleich C_1-C_3-Alkylen ist, R^7 gleich C_1-C_4-Alkyl ist und n gleich 3 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das mercaptometallorganische Material ausgewählt ist aus Mercaptomethyltrimethoxysilan, Mercaptoethyltrimethoxysilan, Mercaptopropyltrimethoxysilan, Mercaptomethyltriethoxysilan, Mercaptoethyltripropoxysilan, Mercaptopropyltriethoxysilan, (Mercaptomethyl)dimethylethoxysilan, (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-methyldimethoxysilan und Mischungen davon.

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

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die schwefelfreie metallorganische Verbindung(en) durch die Formeln II, III, IV, V oder eine Mischung dieser metallorganischen Verbindung(en) wiedergegeben ist, worin jedes M Silicium ist.

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

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

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Gewichtsverhältnis von (a) zu (b) 0,2:1 bis 2:1 beträgt.

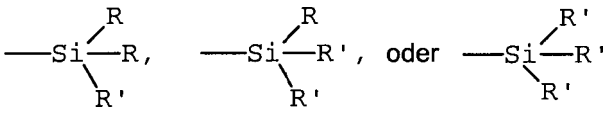
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die unterschiedliche schwefelhaltige metallorganische Verbindung in (b) Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid ist.

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

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid durch die folgende grafische Formel VII wiedergegeben ist:

Z-Alk-$S_{n'}$-Alk-Z, VII

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



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

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei Bis(alkoxysilylalkyl)polysulfid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)disulfid,
3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid,
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid,
2,2'-Bis(triethoxysilylethyl)tetrasulfid,
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)trisulfid,
3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)trisulfid,
3,3'-Bis(tributoxysilylpropyl)disulfid,
3,3'-Bis(trimethoxysilylpropyl)hexasulfid,
3,3'-Bis(trioctoxysilylpropyl)tetrasulfid und Mischungen davon.

13. Produkt, erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen