



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 25 300 T2** 2009.02.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 423 459 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 25 300.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/09069**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 794 788.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/016387**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.08.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **27.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 3/36** (2006.01)

C08K 5/548 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C01B 33/193 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0110871 13.08.2001 FR

(73) Patentinhaber:

**Société de Technologie Michelin,
Clermont-Ferrand, FR; Michelin Recherche et
Technique S.A., Granges-Paccot, CH**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**DUREL, Olivier, F-63112 Blanzat, FR; LAPRA,
Arnaud, F-63100 Clermont-Ferrand, FR;
HERNANDEZ, Julien, F-92160 Antony, FR;
VALERO, Remi, F-69005 Lyon, FR**

(54) Bezeichnung: **DIENKAUTSCHUKZUSAMMENSETZUNG FÜR REIFEN MIT EINEM SPEZIELLEN SILIKON ALS
VERSTÄRKENDEM FÜLLSTOFF**

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 mit einem anorganischen Füllstoff verstärkte Dienkautschukzusammensetzungen zur Herstellung von Reifen oder halbfertigen Produkten für Reifen, insbesondere der Laufstreifen dieser Reifen.

[0002] Um die durch einen Füllstoff bereitgestellten optimalen Verstärkungseigenschaften in einem Reifenlaufstreifen und somit eine hohe Abriebfestigkeit zu erhalten, ist bekannt, dass es im Allgemeinen günstig ist, wenn dieser Füllstoff in der Elastomermatrix in endgültiger Form so enthalten ist, dass er gleichzeitig so fein wie möglich aufgeteilt und so homogen wie möglich verteilt ist. Derartige Bedingungen können jedoch nur erreicht werden, wenn der Füllstoff einerseits eine gute Fähigkeit aufweist, im Zuge des Vermischens mit dem Elastomer in der Matrix eingebaut zu werden und zu desagglomerieren, und andererseits eine gute Fähigkeit besitzt, sich in der Matrix homogen zu verteilen.

[0003] Es ist bekannt, dass Ruß derartige Fähigkeiten besitzt, was im Allgemeinen bei anorganischen Füllstoffen, insbesondere bei Kieselsäuren, nicht der Fall ist. Tatsächlich weisen diese anorganischen Füllstoffteilchen aufgrund gegenseitiger Affinitäten die unangenehme Tendenz auf, in der Elastomermatrix miteinander zu agglomerieren. Diese Wechselwirkungen haben die negative Folgeerscheinung, dass die Dispersion des Füllstoffs eingeschränkt ist und somit die Verstärkungseigenschaften ein wesentlich geringeres Niveau aufweisen, als theoretisch erreicht werden könnte, wenn alle Bindungen (anorganischer Füllstoff/Elastomer), die während des Mischvorgangs gebildet werden könnten, auch tatsächlich erhalten werden würden; diese Wechselwirkungen neigen auch dazu, die Dickflüssigkeit der Kautschukzusammensetzungen im Rohzustand zu erhöhen, was deren Verarbeitbarkeit („processability“) im Vergleich zur Gegenwart von Ruß verschlechtert.

[0004] Seit geringer Treibstoffverbrauch und Umweltschutz zu Prioritätsthemen geworden sind, hat sich die Notwendigkeit herauskristallisiert, Reifen herzustellen, die einen geringeren Rollwiderstand aufweisen, ohne ihre Abriebfestigkeit zu beeinträchtigen.

[0005] Dies wird in erster Linie durch die Verwendung von neuartigen Kautschukzusammensetzungen in den Laufstreifen der Reifen erzielt, die mit anorganischen Füllstoffen verstärkt sind, insbesondere mit speziellen hoch dispergierbaren Kieselsäuren, die imstande sind, vom Standpunkt der Verstärkung aus betrachtet mit herkömmlichem Ruß von Reifengüte mitzuhalten und gleichzeitig für eine geringere Hysterese bei diesen Zusammensetzungen zu sorgen, was Synonym mit geringerem Rollwiderstand für die sie enthaltenden Reifen ist, sowie eine verbesserte Haftung auf nassem, verschneitem oder eisigen Untergrund zu bieten.

[0006] Mit derartigen hoch dispergierbaren (als „HD“ oder „HDS“ für „highly dispersible“ oder „highly dispersible silica“ bekannten) Kieselsäuren beladene Laufstreifen, die für jene Reifen mit geringem Rollwiderstand verwendet werden können, die manchmal aufgrund der dem Benutzer gebotenen Energieersparnis auch als „Grüne Reifen“ bezeichnet werden („Green Tyre concept“), wurden bereits ausführlich beschrieben. Insbesondere sind dabei die Patentanmeldungen EP 501 227, EP 692 492, EP 692 493, EP 735 088, EP 767 206, EP 786 493, EP 881 252, WO99/02590, WO99/02601, WO99/02602, WO99/06480, WO00/05300 und WO00/05301 zu erwähnen.

[0007] Diese Schriftstücke des Stands der Technik lehren die Verwendung von Kieselsäuren vom Typ HD, die eine spezifische BET-Oberfläche von zwischen 100 und 250 m²/g aufweisen. In der Praxis ist eine HD-Kieselsäure mit großer spezifischer Oberfläche, auf die im Bereich der „Grünen Reifen“ zurückgegriffen wird, insbesondere die Kieselsäure „Zeosil 1165 MP“ (die BET-Oberfläche entspricht in etwa 160 m²/g), vertrieben von Rhodia. Die Verwendung der Kieselsäure „Zeosil 1165 MP“ ermöglicht den Erhalt eines guten Kompromisses in Bezug auf die Reifenleistung und insbesondere eine zufrieden stellende Abriebfestigkeit und einen zufrieden stellenden Rollwiderstand.

[0008] Der Grund für die erwünschte Verwendung einer Kieselsäure mit großer spezifischer Oberfläche besteht hauptsächlich in der Möglichkeit der Vergrößerung der Anzahl an Bindungen der Kieselsäure mit dem Elastomer und somit des Verstärkungsgrads desselben. Daher erscheint es vorteilhaft, in den Kautschukzusammensetzungen für Laufstreifen von Reifen Kieselsäuren mit großer spezifischer Oberfläche zu verwenden, die gegebenenfalls größer ist als die üblicherweise verwendete im Bereich von 160 m²/g, um insbesondere die Abriebfestigkeit der Laufstreifen zu verbessern. Jedoch werden die Dispergierbarkeit des Füllstoffs und die Erhöhung seiner spezifischen Oberfläche als im Gegensatz zueinander stehende Eigenschaften betrachtet. In der Tat bedingt eine große spezifische Oberfläche einen Anstieg der Wechselwirkungen zwischen Füllstoffkörpern und führt somit zu einer verschlechterten Dispersion dieser in der Elastomermatrix sowie zu erschwelter

Verarbeitbarkeit.

[0009] Die Anmelder haben gezeigt, dass eine neue Familie hoch dispergierbarer Kieselsäuren vorteilhaft als verstärkender Füllstoff in Kautschukverbindungen für Reifen verwendet werden kann. Diese Kieselsäuren weisen eine besondere Granulometrie, Oberflächenreaktivität und/oder Porosität auf. Unerwarteterweise haben die Anmelder unter Beweis stellen können, dass die Kieselsäuren mit großer spezifischer Oberfläche dieser neuen Familie in Anbetracht ihrer spezifischen Oberfläche eine ausnehmend hohe Dispergierfähigkeit im Inneren der Elastomermatrix aufweisen. Die Schwierigkeit ihrer Verarbeitbarkeit ist reduziert, und zudem bewirken sie eine Minderung der Hysterese der Kautschukverbindungen, in denen sie enthalten sind.

[0010] Die Kieselsäuren dieser neuen Familie können durch Fällung mittels eines neuartigen Verfahrens der Herstellung erhalten werden.

[0011] Die Anmelder haben ebenfalls gezeigt, dass dieses neue Verfahren zur Herstellung von Kieselsäure den Erhalt hoch dispergierbarer Kieselsäuren ermöglicht, die insbesondere zur Verwendung als verstärkender Füllstoff in Kautschukzusammensetzungen für Reifen von Interesse sind.

[0012] Idealerweise muss ein Laufstreifen eines Reifens zahlreichen technischen Anforderungen gerecht werden, unter anderem hoher Festigkeit gegenüber Abrieb und geringer Rollwiderstand sowie starker Haftung auf jeder Art von Untergrund bei gleichzeitiger Bereitstellung eines guten Straßenverhaltens des Reifens an einem Kraftfahrzeug. Daher wird versucht, auf dem Gebiet der Reifen Kautschukzusammensetzungen zu finden, die für den bestmöglichen Kompromiss zwischen den Reifenleistungseigenschaften sorgen.

[0013] Die Anmelder haben überraschenderweise und unerwarteterweise im Zuge ihrer Forschungsarbeit herausgefunden, dass die Verwendung dieser neuen Kieselsäuren, insbesondere jener mit großer spezifischer Oberfläche, als verstärkende Füllstoffe zur Herstellung von Reifenlaufstreifen den Erhalt eines hervorragenden und überraschenden Kompromisses zwischen den Reifenleistungseigenschaften ermöglicht. Dieser Kompromiss ist besser als jener, der mit den bestehenden und herkömmlicherweise in den Laufstreifen der „Grünen Reifen“ eingesetzten Kieselsäuren mit großer spezifischer Oberfläche erreicht wird, und bietet einen Verstärkungsgrad, der bisher bei derartigen Laufstreifen noch nicht erzielt werden konnte. Dieser Kompromiss zeigt sich insbesondere in einer sehr deutlichen Verbesserung der Abriebfestigkeit, begleitet von einer unerwarteten Senkung des Rollwiderstands, ohne deswegen andere technische Anforderungen zu beeinträchtigen.

[0014] Unter großer spezifischer Oberfläche sind im Allgemeinen BET-Oberflächen von mindestens etwa 130 m²/g oder gar von über 150 m²/g zu verstehen.

[0015] Demzufolge betrifft ein erster Gegenstand der Erfindung einen Reifen nach Anspruch 1.

[0016] Die Kieselsäure kann durch ein Verfahren erhalten werden, das das Umsetzen eines Silicats mit einem Säuerungsmittel, wodurch eine Kieselsäuresuspension erhalten wird, und anschließend die Trennung und die Trocknung der Suspension umfasst, und das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Umsetzen des Silicats mit dem Säuerungsmittel gemäß den nachstehenden, aufeinander folgenden Schritten durchgeführt wird:

- (α) das Herstellen eines wässrigen Ansatzes mit einem pH-Wert zwischen 2 und 5,
- (β) das gleichzeitige Zusetzen zum Ansatz des Silicats und des Säuerungsmittels, sodass der pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 2 und 5 gehalten wird,
- (γ) das Beenden des Zusetzens des Säuerungsmittels unter Fortführen des Zusetzens von Silicat zum Reaktionsmedium, bis ein pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 7 und 10 erhalten ist,
- (δ) das gleichzeitige Zusetzen zum Reaktionsmedium des Silicats und des Säuerungsmittels, sodass der pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 7 und 10 gehalten wird,
- (ε) das Beenden des Zusetzens des Silicats unter Fortführen des Zusetzens des Säuerungsmittels zum Reaktionsmedium, bis ein pH-Wert des Reaktionsmediums unter 6 erhalten ist.

[0017] Es hat sich herausgestellt, dass die Abfolge der einzelnen Schritte, insbesondere das Vorhandensein eines ersten Schritts des gleichzeitigen Zusetzens von Säuerungsmittel und von Silicat in einem saurem Medium mit einem pH-Wert zwischen 2 und 5 und eines zweiten Schritts des gleichzeitigen Zusetzens von Säuerungsmittel und von Silicat in einem basischen Medium mit einem pH-Wert zwischen 7 und 10, einen wichtige Bedingung darstellt, um den erhaltenen Produkten ihre besonderen Merkmale und Eigenschaften zu verleihen.

[0018] Vorteilhafterweise weisen die so erhaltenen Kieselsäuren eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 45 und 400, vorzugsweise zwischen 80 und 300 m²/g, eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 40 und

380, vorzugsweise zwischen 70 und 280 m²/g, und eine mittlere Teilchengröße (massebezogen), mit d_w gekennzeichnet, von 20 bis 300 nm auf.

[0019] Die Erfindung hat außerdem eine Verwendung nach Anspruch 13 zum Gegenstand.

[0020] Der erfindungsgemäße Reifen ist insbesondere auf die Ausstattung von Personenfahrzeugen, Kleinlastwagen, Allradfahrzeugen (Fahrzeugen mit Vierradantrieb), Zweirädern, Lastenfahrzeugen (d. h. U-Bahn, Bus, schweren Straßenverkehrsmitteln (LKWs, Traktoren, Anhängerfahrzeugen), Geländefahrzeugen), Flugzeugen sowie Bau-, Landwirtschafts- oder Fördergeräten ausgerichtet.

[0021] Die Erfindung betrifft insbesondere die Laufstreifen der erfindungsgemäßen Reifen, und diese Laufstreifen weisen auf überraschende Weise einen verringerten Rollwiderstand bei gleichzeitig deutlich verbesserter Abriebfestigkeit auf.

[0022] Die Erfindung und ihre Vorteile werden im Lichte der nun folgenden Beschreibung und der Ausführungsbeispiele sowie der Figuren einfach verstanden; [Fig. 1](#) zeigt die Kurve des Volumens der Poren als Funktion des Durchmessers der Poren zur Berechnung der Porenverteilungsbreite, mit l_{dp} gekennzeichnet, und [Fig. 2](#) zeigt die Kurven der Modulvariation als Funktion der Dehnung für zwei unterschiedliche Dienkautschukzusammensetzungen, eine für einen erfindungsgemäßen Reifen, die andere für einen nicht erfindungsgemäßen Reifen.

I NÜTZLICHE MESSUNGEN UND TESTS

I.1 Charakterisierung der Kieselsäuren

[0023] Die nachstehend beschriebenen Kieselsäuren bestehen bekannterweise aus Agglomeraten von Teilchen, die unter Einwirkung einer externen Kraft zu den Teilchen desagglomerieren können, beispielsweise unter Einwirkung mechanischer Bearbeitung oder Ultraschall. Der Begriff „Teilchen“, der in dieser Anmeldung verwendet wird, ist in seiner allgemeinen, gewöhnlichen Bedeutung von Aggregat (auch als „Sekundärteilchen“ bezeichnet) und nicht in der Bedeutung von Elementarteilchen (auch als „Primärteilchen“ bezeichnet), die gegebenenfalls einen Teil des Aggregats bilden können, zu verstehen; unter „Aggregat“ ist bekannterweise ein unteilbares Ganzes zu verstehen (d. h. das nicht zerschnitten, geteilt, zerlegt werden kann), das im Zuge der Synthese des Füllstoffs, im Allgemeinen durch untereinander aggregierende Elementarteilchen (Primärteilchen) gebildet, erzeugt wird.

[0024] Die Kieselsäuren werden so wie nachstehend angegeben charakterisiert.

I.1.1 Spezifische Oberfläche

[0025] Die spezifische BET-Oberfläche (massebezogene innere Oberfläche) wird mittels Gasadsorption gemäß dem Verfahren nach Brunauer, Emmett und Teller, beschrieben in „The Journal of the American Chemical Society“, Bd. 60, S. 309, Februar 1938, und genauer gemäß der französischen Norm NF ISO 9277 vom Dezember 1996 bestimmt [Volumetrische Mehrpunktmethode (5 Punkte) – Gas: Stickstoff: Entgasung – 1 Stunde bei 160°C – Bereich des relativen Drucks p/p_0 : 0,05 bis 0,17].

[0026] Die spezifische CTAB-Oberfläche ist die äußere Oberfläche, die gemäß der französischen Norm NF T 45-007 vom November 1987 (Methode B) bestimmt wird.

I.1.2 Größenanalyse

I.1.2.1 Mittlere Teilchengröße d_w :

[0027] Die mittlere Teilchengröße (massebezogen), mit d_w gekennzeichnet, wird gemäß herkömmlichen Verfahren nach Dispersion durch Ultraschall-Desagglomeration des zu analysierenden Füllstoffs in Wasser gemessen.

[0028] Die Messung wird mittels Absetzzentrifuge mit Röntgenstrahldetektion vom Typ „XDC“ („X-rays Disk Centrifuge“), vertrieben von Brookhaven Instruments, gemäß dem nachstehenden Verfahren durchgeführt.

[0029] Eine Suspension einer Probe von 3,2 g der zu analysierenden Kieselsäure in 40 ml Wasser wird durch

die Wirkung einer Ultraschallsonde mit 1500 W (Beschallungsvorrichtung „Vibracell 3/4 pouce“, vertrieben von Bioblock) bei 60%iger Leistung (60% der Maximalposition von „output control“) über 8 Minuten hinweg hergestellt; nach der Beschallung werden 15 ml der Suspension in die sich drehende Disk eingetragen; nach 120minütigem Absetzenlassen wird die massebezogene Teilchengrößenverteilung mithilfe der Software Absetzzentrifuge „XDC“ berechnet. Das massebezogene geometrische Mittel der Teilchengrößen („geometric mean (Xg)“ gemäß der Bezeichnung der Software), mit d_w gekennzeichnet, wird von der Software auf der Grundlage der folgenden Gleichung berechnet:

$$\log d_w = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \log d_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

worin m_i die Masse der Gesamtheit der Körper in der Klasse mit Durchmesser d_i ist.

I.1.2.2 XDC-Modus:

[0030] Mit diesem granulometrischen XDC-Analyseverfahren durch Absetzzentrifugieren kann der Wert des Modus der Teilchen, als XDC-Modus bezeichnet, bestimmt werden (die Ableitung der kumulierten granulometrischen Kurve ergibt eine Frequenzkurve, bei der die Abszisse des Maximums (Abszisse der Hauptpopulation) als der Modus bezeichnet wird).

[0031] Das Verfahren unterscheidet sich vom zuvor beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von d_w durch die Tatsache, dass die gebildete Suspension (Kieselsäure + permutiertes Wasser) einerseits 16 Minuten lang und andererseits mittels einer Ultraschallsonde (BRANSON mit 1500 Watt, ohne Aufsatz, mit einem Durchmesser von 13 mm (Verwendung bei 60% der Maximalleistung) desagglomeriert wird.

I.1.2.3 Verteilungsbreite

[0032] Die Verteilungsbreite wird gemäß dem für die Messung des Werts des Modus verwendeten granulometrischen XDC-Analyseverfahren durch Absetzzentrifugieren gemessen. Dabei werden die Werte der Durchmesser von 16%, 50% (oder Medianwert) und 84% erhoben (es handelt sich dabei um Masseprozent).

[0033] Die Breite L_d der Körpergrößenverteilung, die mittels XDC-Granulometrie nach Ultraschall-Desagglomeration (in Wasser) mit einer Beschallungszeit von 16 min gemessen wird, entspricht dem Verhältnis $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$, worin d_n die Größe ist, für die es $n\%$ Teilchen (massebezogen) gibt, die eine geringere Größe als diese Größe aufweisen (die Breite L_d der Verteilung wird somit auf der kumulierten granulometrischen Kurve berechnet, die in ihrer Gesamtheit herangezogen wird).

[0034] Die Breite $L'd$ der Körpergrößenverteilung unter 500 nm die mittels XDC-Granulometrie nach Ultraschall-Desagglomeration (in Wasser) mit einer Beschallungszeit von 16 min gemessen wird, entspricht dem Verhältnis $(d_{84} - d_{16})/d_{50}$, worin d_n die Größe ist, für die es $n\%$ Teilchen (massebezogen), bezogen auf die Teilchen mit einer kleineren Größe als 500 nm, gibt, die eine geringere Größe als diese Größe aufweisen (die Breite $L'd$ der Verteilung wird somit auf der kumulierten granulometrischen Kurve berechnet, die oberhalb 500 nm abgeschnitten ist).

I.1.3 Porosimetrie

I.1.3.1 Breite der Porengrößenverteilung

[0035] Der Parameter L/IF , der die Breite der Porengrößenverteilung charakterisiert, wird durch Quecksilberporosimetrie bestimmt. Die Messung wird mithilfe der Porosimeter PASCAL 140 und PASCAL 440, vertrieben von ThermoFinnigan, durch das folgende Vorgehen durchgeführt: Eine Probenmenge zwischen 50 und 500 mg (in vorliegendem Fall von 140 mg) wird in eine Messzelle eingebracht. Diese Messzelle ist an der Messstelle des Geräts PASCAL 140 installiert. Die Probe wird daraufhin im Vakuum entgast, und zwar über einen Zeitraum hinweg, der ausreicht, um einen Druck von 0,01 kPa zu erhalten (typischerweise im Bereich von 10 Minuten). Die Messzelle wird daraufhin mit Quecksilber befüllt. Der erste Teil (Drücke unter 400 kPa) der Quecksilber-Intrusionskurve $V_p = f(P)$, worin V_p das Intrusionsvolumen von Quecksilber und P der angelegte Druck ist, wird am Porosimeter PASCAL 140 ermittelt. Die Messzelle wird daraufhin an der Messstelle des Porosime-

ters PASCAL 440 installiert, wobei der zweite Teil der Quecksilber-Intrusionskurve $V_p = f(P)$ (Drücke zwischen 100 kPa und 400 MPa) am Porosimeter PASCAL 440 ermittelt wird. Die Porosimeter werden im „PASCAL“-Betrieb verwendet, um die Intrusionsgeschwindigkeit des Quecksilbers als Funktion der Änderungen des Intrusionsvolumens dauerhaft einzustellen. Der Geschwindigkeitsparameter im „PASCAL“-Betrieb ist auf 5 festgesetzt. Die Porenradien R_p werden ausgehend von den Werten des Drucks P mittels der Washburn-Gleichung berechnet, die hierin zur Erinnerung angeführt ist, ausgehend von einer Hypothese zylindrischer Poren und der Wahl eines Kontaktwinkels θ von 140° sowie einer Oberflächenspannung γ von 480 dyn/cm.

$$\text{Washburn-Gleichung: } R_p = \frac{-2\gamma \cos\theta}{P}$$

[0036] Die Porenvolumen V_p sind auf die Masse der eingeführten Kieselsäure bezogen und in cm^3/g ausgedrückt. Das Signal $V_p = f(R_p)$ wird durch die Kombination eines logarithmischen Filters (Filterparameter „smooth dumping factor“ $F = 0,96$) und eines Filters mit gleitendem Mittelwert (Filterparameter „number of points to average“ $f = 20$) geglättet. Die Porengrößenverteilung wird erhalten, indem die Ableitung dV_p/dR_p der geglätteten Intrusionskurve berechnet wird.

[0037] Der Feinheitsindex IF ist definitionsgemäß der Wert des Porenradius (ausgedrückt in Angström), der dem Maximum der Porengrößenverteilung dV_p/dR_p entspricht. Mit L ist die Breite auf halber Höhe der Porengrößenverteilung dV_p/dR_p bezeichnet. Die Breite der Porengrößenverteilung der Probe wird daher mithilfe des Parameters L/IF charakterisiert.

I.1.3.2 Porenvolumen

[0038] Die angegebenen Porenvolumen werden mittels Quecksilberporosimetrie gemessen. Sie sind in cm^3/g ausgedrückt. Die Vorbereitung einer jeden Probe läuft wie folgt ab: Jede Probe wird zuvor 2 Stunden lang im Wärmeschrank bei 200°C getrocknet, anschließend innerhalb von 5 Minuten ab Entnahme aus dem Trockenschrank in ein Versuchsgefäß gegeben und im Vakuum entgast, beispielsweise mittels einer Drehschieberpumpe; die Durchmesser der Poren (Porosimeter MICROMERITICS Autopore III 9420) werden mithilfe der WASHBURN-Gleichung mit einem Kontaktwinkel von 140° sowie einer Oberflächenspannung γ von 484 dyn/cm berechnet.

[0039] $V_{(d5-d50)}$ steht für das Porenvolumen, das von den Poren mit Durchmessern zwischen d_5 und d_{50} gebildet wird, und $V_{(d5-d100)}$ steht für das Porenvolumen, das von den Poren mit Durchmessern zwischen d_5 und d_{100} gebildet wird, wobei hier d_n der Durchmesser der Poren ist, für den $n\%$ der Gesamtoberfläche aller Poren durch jene Poren, die einen größeren Durchmesser als diesen Durchmesser aufweisen, herbeigeführt wird (die Gesamtoberfläche der Poren (S_0) kann ausgehend von der Quecksilber-Intrusionskurve bestimmt werden).

1.1.3.3 Breite der Porenverteilung

[0040] Die Breite der Porenverteilung l_{dp} wird ausgehend von der Kurve der Porenverteilung erhalten, wie in [Fig. 1](#) dargestellt ist, nämlich Porenvolumen (ml/g) als Funktion des Porendurchmessers (nm): Die Koordinaten des Punkts S , der der Hauptpopulation entspricht, d. h. die Werte des Durchmessers (nm) X_S und des Porenvolumens (ml/g) Y_S , werden ermittelt; eine Gerade der Gleichung $Y = Y_S/2$ wird aufgezeichnet; diese Gerade schneidet die Kurve der Porenverteilung an zwei Punkten A und B , die die Abszissen (nm) X_A bzw. X_B aufweisen, an beiden Seiten von X_S ; die Breite der Porenverteilung l_{dp} entspricht dem Verhältnis $(X_A - X_B)/X_S$.

I.1.4 Oberflächenchemie

1.1.4.1 Anzahl an Silanolen pro nm^2

[0041] Die Anzahl an Silanolen pro nm^2 wird mittels Methanolaufpfropfung an der Kieselsäuroberfläche bestimmt. Zunächst wird eine Menge von etwa 1 g Rohkieselsäure in 10 ml Methanol in einem 110-ml-Autoklaven (Top Industrie, Ref.: 09990009) suspendiert. Ein Magnetstab wird in das hermetisch abgeschlossene und wärmeisolierte Reaktionsgefäß eingeführt und 4 Stunden lang über einem magnetischen Heizrührer auf 200°C (40 bar) erhitzt. Danach wird der Autoklav in einem Kaltwasserbad abgekühlt. Die gepfropfte Kieselsäure wird durch Dekantieren rückgewonnen und der Methanolrückstand im Stickstoffstrom abgedampft. Die gepfropfte Kieselsäure wird 12 Stunden lang bei 130°C im Vakuum getrocknet. Der Kohlenstoffgehalt wird mittels eines Elementaranalysegeräts (Analysegerät NCS 2500 von CE Instruments) an der Rohkieselsäure und der gepfropften Kieselsäure bestimmt. Die Kohlenstoffmessung an der gepfropften Kieselsäure muss innerhalb von

3 Tagen ab Beendigung der Trocknung durchgeführt werden. Luftfeuchtigkeit oder Wärme könnten sonst eine Hydrolyse des aufgefropften Methanols verursachen. Die Anzahl der Silanole pro nm² wird mithilfe der folgenden Formel berechnet.

$$N_{\text{SiOH/nm}^2} = \frac{(\%C_g - \%C_b) \times 6.023 \times 10^{23}}{S_{\text{spe}} \times 10^{18} \times 12 \times 100}$$

$N_{\text{SiOH/nm}^2}$: Anzahl der Silanole pro nm² (SiOH/nm²)
 $\%C_g$: Masseprozent an an der gefropften Kieselsäure gegenwärtigem Kohlenstoff
 $\%C_b$: Masseprozent an an der Rohkieselsäure gegenwärtigem Kohlenstoff
 S_{spe} : spezifische BET-Oberfläche der Kieselsäure (m²/g)

I.1.4.2 Sears-Zahl

[0042] Die Sears-Zahl wird gemäß dem von G. W. Sears in einem Artikel in „Analytical Chemistry“, Bd. 28, Nr. 12, vom Dezember 1956 mit dem Titel „Determination of specific surface area of colloidal silica by titration with sodium hydroxyde“ beschriebenen Verfahren bestimmt.

[0043] Die Sears-Zahl ist das Volumen einer 0,1 M Natriumhydroxidlösung, das notwendig ist, um den pH-Wert einer Suspension von Kieselsäure mit einer Konzentration von 10 g/l in einem Natriumchloridmedium mit einer Konzentration von 200 g/l von 4 auf 9 anzuheben.

[0044] Dafür wird, ausgehend von 400 Gramm Natriumchlorid, eine mit einer 1 M Chlorhydridsäurelösung auf einen pH-Wert von 3 gesäuerte Natriumchloridlösung mit einer Konzentration von 200 g/l hergestellt. Die Gewichtsmessungen werden mit einer METTLER-Präzisionswaage vorgenommen. 150 ml dieser Natriumchloridlösung werden vorsichtig in ein 250-ml-Becherglas eingetragen, in das zuvor eine Masse M (in Gramm) der zu analysierenden Probe, die 1,5 Gramm der trockenen Kieselsäure entspricht, eingebracht wurden. An die erhaltene Dispersion wird 8 Minuten lang Ultraschall angelegt (Ultraschallsonde BRANSON mit 1500 W, 60% Amplitude, Durchmesser 13 mm), wobei sich das Becherglas in einem mit Eis befüllten Kristallisor befindet. Danach wird die erhaltene Lösung durch Magnetrühren mittels eines Magnetstabs mit den Maßen 25 mm × 5 mm homogenisiert. Es wird geprüft, ob der pH-Wert der Suspension unter 4 liegt und gegebenenfalls bei Bedarf mit einer 1 M Chlorwasserstoffsäurelösung korrigiert. Daraufhin wird mittels eines pH-Mess-Titrier-Geräts von Metrohm (Titroprocessor 627, Dosimat 655), zuvor mittels Pufferlösung mit pH-Wert 7 und 4 geeicht, eine 0,1 M Natriumhydroxidlösung mit einer Rate von 2 ml/min zugesetzt (das pH-Mess-Titrier-Gerät wurde wie folgt programmiert: 1) Aufrufen des Programms „Get pH“, 2) Einführen der folgenden Parameter: Pause (Wartezeit vor Titrationsbeginn): 3 s, Reagenzrate: 2 ml/min, Antizipation (Anpassung der Titrationsgeschwindigkeit an die Neigung der pH-Kurve): 30, Stopp pH: 9,40, kritischer EP (Empfindlichkeit der Detektion des Äquivalenzpunkts): 3, Report (Druckparameter des Titrationsberichts): 2,3,5 (d. h. Erstellung eines detaillierten Berichts, Liste der Messpunkte, Titrationskurve)). Durch Interpolation werden die exakten Volumen V_1 und V_2 der zugesetzten Natriumhydroxidlösung bestimmt, um einen pH-Wert von 4 bzw. einen pH-Wert von 9 zu erhalten. Die Sears-Zahl für 1,5 Gramm trockene Kieselsäure entspricht $((V_2 - V_1) \times 150)/(ES \times M)$, worin:

V_1 : Volumen von 0,1 M Natriumhydroxidlösung mit pH₁ = 4
 V_2 : Volumen von 0,1 M Natriumhydroxidlösung mit pH₂ = 9
M: Masse der Probe (g)
ES: Feststoffgehalt %

I.1.5 Desagglomeration

[0045] In einigen Fällen kann die Dispersionsfähigkeit einer Kieselsäure insbesondere im Inneren einer Elastomermatrix mittels spezifischer Desagglomerationstests bewertet werden.

I.1.5.1 Desagglomerationsgeschwindigkeit a

[0046] Die mit α bezeichnete Desagglomerationsgeschwindigkeit wird mithilfe eines Ultraschall-Desagglomerationsstests bei 100%iger Leistung einer 600-W(Watt)-Sonde, die hier im Pulsbetrieb arbeitet (also: 1 Sekunde ON, 1 Sekunde OFF), um eine Überhitzung der Ultraschallsonde während der Messung zu vermeiden, gemessen. Dieser bekannte Test, der insbesondere Gegenstand der Patentanmeldung WO99/28376 ist (siehe auch WO99/28380, WO00/73372, WO00/73373), ermöglicht die kontinuierliche Messung der Entwicklung der mitt-

leren Größe (volumenbezogen) der Teilchenagglomerate während einer Beschallung, und zwar gemäß den nachstehenden Angaben.

[0047] Die verwendete Versuchsanordnung besteht aus einem Laser-Größenanalysegerät (Typ „Mastersizer S“, vertrieben von Malvern Instruments – He-Ne-Laserquelle, emittierend im roten Bereich, Wellenlänge 632,8 nm) und der zugehörigen Vorbereitungsanordnung („Malvern Small Sample Unit MSX1“), wobei zwischen diesen eine Durchlaufbehandlungszelle (Bioblock M72410) angeordnet ist, die mit einer Ultraschallsonde (Beschallungsanordnung „Vibracell 1/2 pouce“ mit 600 W, vertrieben von Bioblock) ausgestattet ist.

[0048] Eine geringe Menge (150 mg) der zu analysierenden Kieselsäure wird mit 160 ml Wasser in die Vorbereitungsanordnung eingebracht, wobei die Zirkulationsgeschwindigkeit auf maximal eingestellt ist. Mindestens drei aufeinander folgende Messungen werden vorgenommen, um gemäß der bekannten Berechnungsmethode nach Fraunhofer den anfänglichen mittleren Durchmesser (volumenbezogen) der Agglomerate, gekennzeichnet als $d_v[0]$, zu berechnen (Berechnungsmatrix Malvern 3\$\$D). Die Beschallung (Pulsbetrieb; 1 s ON, 1 s OFF) wird daraufhin mit einer Leistung von 100% (d. h. 100% der Maximalposition der „tip amplitude“) begonnen, und über etwa 8 Minuten hinweg wird die Entwicklung des volumenbezogenen mittleren Durchmessers $d_v[t]$ als Funktion der Zeit „t“ mittels Messungen, die in etwa alle 10 Sekunden durchgeführt werden, beobachtet. Nach einer Induktionszeit (etwa 3–4 Minuten) wird beobachtet, dass sich die Umkehrung des volumenbezogenen mittleren Durchmessers $1/d_v[t]$ linear oder im Wesentlichen linear mit der Zeit „t“ verändert (stabiles Schema der Desagglomeration). Die Desagglomerationsgeschwindigkeit a wird durch lineare Regression der Entwicklungskurve von $1/d_v[t]$ als Funktion der Zeit „t“ im Bereich des stabilen Desagglomerationsschemas (im Allgemeinen zwischen etwa 4 und 8 Minuten) berechnet. Sie wird in $\mu\text{m}^{-1}/\text{min}$ ausgedrückt.

[0049] Die oben genannte Anmeldung WO99/28376 beschreibt detailliert eine Messvorrichtung, die für die Durchführung dieses Ultraschall-Desagglomerationstests verwendet werden kann. Es wird in Erinnerung gerufen, dass diese Vorrichtung aus einem geschlossenen Kreislauf besteht, in dem ein Strom von Teilchenagglomeraten, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, durchgehend zirkulieren kann. Diese Vorrichtung umfasst im Wesentlichen eine Probenvorbereitungsanordnung, ein Laser-Größenmessgerät und eine Behandlungszelle. Eine Unterdrucksetzung auf der Ebene der Probenvorbereitungsanordnung und der Behandlungszelle selbst ermöglicht die kontinuierliche Beseitigung von Luftblasen, die sich während der Beschallung (der Einwirkung von Ultraschall) bilden.

[0050] Die Probenvorbereitungsanordnung („Malvern Small Sample Unit MSX1“) dient dazu, eine Probe zu untersuchender Kieselsäure (suspendiert in einer Flüssigkeit) aufzunehmen und sie in Form eines Stroms einer flüssigen Suspension mit der vorbestimmten Geschwindigkeit (Potentiometer – Höchstgeschwindigkeit etwa 3 l/min) den Kreislauf entlang zum Umlaufen zu bringen. Diese Vorbereitungsanordnung besteht einfach aus einer Aufnahmeschale, die die zu analysierende Flüssigkeit enthält und durch die eben diese zirkuliert. Sie verfügt ferner über einen Rührmotor mit anpassbarer Geschwindigkeit, um ein Absetzen der Teilchenagglomerate der Suspension zu verhindern; eine Mini-Zentrifugenpumpe dient dazu, die Zirkulation der Suspension im Kreislauf zu gewährleisten; der Eingang der Vorbereitungsanordnung ist über eine Öffnung, die zur Aufnahme der zu untersuchenden Füllstoffprobe und/oder der für die Suspension verwendeten Flüssigkeit dient, mit Freiluft verbunden.

[0051] Ein Laser-Größenanalysegerät („Mastersizer S“) ist mit der Vorbereitungsanordnung verbunden, dessen Aufgabe in der kontinuierlichen Messung der volumenbezogenen mittleren Agglomeratgröße „ d_v “ in regelmäßigen Zeitintervallen beim Durchtreten des Stroms besteht, und zwar über eine Messzelle, mit der die automatischen Aufzeichnungs- und Berechnungsmittel des Größenanalysegeräts verbunden sind. Es wird an dieser Stelle kurz in Erinnerung gerufen, dass Laser-Größenanalysegeräte auf bekannte Weise das Prinzip der Lichtbeugung durch Festkörper, die in einem Medium suspendiert sind, dessen Brechungsindex ein anderer ist als der des Festkörpers, ausnutzen. Nach der Theorie von Fraunhofer besteht eine Beziehung zwischen der Größe des Körpers und dem Lichtbeugungswinkel (je kleiner der Körper, desto größer der Beugungswinkel). Praktisch reicht es aus, die Menge des gebeugten Lichts für verschiedene Beugungswinkel zu messen, um die Größenverteilung (volumenbezogen) der Probe zu bestimmen, wobei d_v der volumenbezogenen mittleren Größe dieser Verteilung entspricht ($d_v = \Sigma(n_i d_i^4) / \Sigma(n_i d_i^3)$, worin n_i die Anzahl der Körper der Größen- oder Durchmesserklasse d_i ist).

[0052] Zwischen der Vorbereitungsanordnung und dem Laser-Größenanalysegerät befindet sich schlussendlich eine Behandlungszelle, die mit einer Ultraschallsonde ausgestattet ist, die im durchgehenden oder pulsierenden Betrieb arbeiten kann und dazu dient, die Teilchenagglomerate beim Durchtreten des Stroms kontinuierlich zu zerbrechen. Dieser Strom wird mittels eines Kühlkreislaufs thermostatiert, der auf der Ebene

der Zelle in einem die Sonde umgebenden Doppelmantel angeordnet ist, wobei die Temperatur beispielsweise über eine Temperatursonde, die auf der Ebene der Vorbereitungsrichtung in der Flüssigkeit eingetaucht ist, kontrolliert wird.

I.1.5.2 Medianer Durchmesser und Desagglomerationsfaktor

[0053] Die Fähigkeit zur Dispersion (und zur Desagglomeration) der gemäß der Erfindung verwendeten Kieselsäuren kann mittels weiterer Desagglomerationstests quantifiziert werden.

[0054] Ein weiterer Desagglomerationstest wird gemäß dem folgenden Protokoll durchgeführt: Der Zusammenhalt der Agglomerate wird durch granulometrische Messung (durch Laserbeugung) bewertet, die an einer Kieselsäuresuspension durchgeführt wird, die zuvor durch Ultraschall desagglomeriert wurde; so wird die Desagglomerationsfähigkeit der Kieselsäure (Brechen der Körper von 0,1 bis auf einige Dutzend Mikron) gemessen. Die Desagglomeration unter Ultraschall wird mithilfe der Beschallungsvorrichtung VIB-RACELL BIOBLOCK (600 W), ausgestattet mit einer Sonde mit einem Durchmesser von 19 mm, durchgeführt. Die granulometrische Messung wird mittels Laserbeugung an einem SYMPATEC-Größenanalysegerät durchgeführt.

[0055] In einem Behälter (Höhe: 6 cm, Durchmesser: 4 cm) werden 2 Gramm Kieselsäure abgewogen und durch Zusetzen von permutiertem Wasser auf 50 Gramm gebracht. So wird eine 4%ige wässrige Kieselsäuresuspension erhalten, die zwei Minuten lang durch Magnetrühren homogenisiert wird. Danach wird wie folgt die Ultraschall-Desagglomeration durchgeführt: Die Sonde wird über eine Länge von 4 cm eingetaucht, wobei die Ausgangsleistung so eingestellt wird, dass eine Abweichung des Skalenzeigers der Leistung erhalten wird, die 20% anzeigt. Die Desagglomeration wird 420 Sekunden lang durchgeführt. Nach Einbringen eines bekannten Volumens (ausgedrückt in ml) der homogenisierten Suspension in die Schale des Größenanalysegeräts wird die granulometrische Messung durchgeführt.

[0056] Der Wert des medianen Durchmessers ϕ_{50S} (oder medianer Sympatec-Durchmesser), der erhalten wird, ist geringer, je größer die Fähigkeit der Kieselsäure zur Desagglomeration ist. Auch kann das Verhältnis $(10 \times \text{Volumen der eingeführten Suspension (in ml)}) / \text{optische Dichte der Suspension}$, detektiert durch das Größenanalysegerät, bestimmt werden (die optische Dichte beträgt in etwa 20). Dieses Verhältnis weist auf den Anteil an Teilchen hin, die eine Größe von unter 0,1 μm aufweisen, die vom Größenanalysegerät nicht detektiert werden. Dieses Verhältnis wird als Ultraschall-Desagglomerationsfaktor (Sympatec) (F_{DS}) bezeichnet.

[0057] Ein weiterer Desagglomerationstest kann gemäß dem folgenden Protokoll durchgeführt werden: Der Zusammenhalt der Agglomerate wird durch granulometrische Messung (durch Laserbeugung) bewertet, die an einer Kieselsäuresuspension durchgeführt wird, die zuvor durch Ultraschall desagglomeriert wurde; so wird die Desagglomerationsfähigkeit der Kieselsäure (Brechen der Körper von 0,1 bis auf einige Dutzend Mikron) gemessen. Die Desagglomeration unter Ultraschall wird mithilfe der Beschallungsvorrichtung VIB-RACELL BIOBLOCK (600 W), verwendet bei 80% der maximalen Leistung und ausgestattet mit einer Sonde mit einem Durchmesser von 19 mm, durchgeführt. Die granulometrische Messung wird mittels Laserbeugung an einem MALVERN-Größenanalysegerät (Masterizer 2000) durchgeführt.

[0058] In einem Behälter (Höhe: 6 cm, Durchmesser: 4 cm) wird 1 Gramm Kieselsäure abgewogen und durch Zusetzen von permutiertem Wasser auf 50 Gramm gebracht. So wird eine 2%ige wässrige Kieselsäuresuspension erhalten, die 2 Minuten lang durch Magnetrühren homogenisiert wird. Danach wird 420 Sekunden lang die Ultraschall-Desagglomeration durchgeführt. Nach Einbringen der gesamten homogenisierten Suspension in die Schale des Größenanalysegeräts wird die granulometrische Messung durchgeführt.

[0059] Der Wert des medianen Durchmessers ϕ_{50M} (oder medianer Malvern-Durchmesser), der erhalten wird, ist geringer, je größer die Fähigkeit der Kieselsäure zur Desagglomeration ist. Auch kann das Verhältnis $(10 \times \text{Wert der Verdunkelung des blauen Lasers}) / \text{Wert der Verdunkelung des roten Lasers}$ bestimmt werden. Dieses Verhältnis weist auf den Anteil an Teilchen hin, die eine Größe von unter 0,1 μm aufweisen. Dieses Verhältnis wird als Ultraschall-Desagglomerationsfaktor (Malvern) (F_{DM}) bezeichnet.

I.2 Charakterisierung der Kautschukzusammensetzungen

[0060] Die Dienkautschukzusammensetzungen werden vor und nach der Härtung so wie nachstehend angegeben charakterisiert.

I.1.2 Mooney-Plastizität

[0061] Ein oszillierendes Plastometer, so wie in der französischen Norm NF T 43-005 (1991) beschrieben, wird verwendet. Die Messung der Mooney-Plastizität wird nach folgendem Grundsatz durchgeführt: Die Zusammensetzung wird im Rohzustand (d. h. vor der Härtung) in einem zylindrischen Innenraum, der auf 100°C erwärmt ist, in Formen vulkanisiert. Nach einer Minute des Vorerhitzens dreht sich der Rotor im Inneren des Prüfstücks mit 2 U/min, und es wird das passende Drehmoment gemessen, um diese Bewegung nach 4 Minuten der Drehung aufrechtzuerhalten. Die Mooney-Plastizität (ML 1 + 4) wird in „Mooney-Einheiten“ (UM, wobei 1 UM = 0,83 Newtonmeter ist) ausgedrückt.

I.2.2 Bound Rubber:

[0062] Der so genannte „Bound Rubber“-Test ermöglicht die Bestimmung des Anteils des Elastomers in einer nicht vulkanisierten Zusammensetzung, der so eng mit dem verstärkenden Füllstoff verbunden ist, dass dieser Elastomeranteil in den üblichen organischen Lösemitteln nicht mehr lösbar ist. Die Kenntnis dieses nicht löslichen Anteils an Kautschuk, der sich im Zuge des Mischens mit dem verstärkenden Füllstoff verbindet, stellt eine quantitative Angabe der verstärkenden Wirkung des Füllstoffs in der Kautschukzusammensetzung bereit. Ein derartiges Verfahren wurde beispielsweise in der französischen Norm NF T 45-114 (Juni 1989) beschrieben, die zur Bestimmung des Anteils des mit Ruß verbundenen Elastomers verwendet wird.

[0063] Dieser Test, der Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung zur Beschreibung der Qualität der Verstärkung, die durch den verstärkenden Füllstoff herbeigeführt wird, bekannt ist, wurde beispielsweise in den folgenden Schriftstücken beschrieben: *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, Bd. 25, Nr. 7, S. 327 (1996); *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 69, S. 325 (1996).

[0064] Im vorliegenden Fall misst man den nicht mittels Toluol extrahierbaren Anteil des Elastomers nach 15tägigem Quellenlassen einer Probe an Kautschukzusammensetzung (typischerweise 300–350 mg) in diesem Lösemittel (beispielsweise in 80–100 cm³ Toluol), gefolgt von einem 24 Stunden langen Trocknungsschritt bei 100°C im Vakuum, vor dem Wiegen der so behandelten Probe der Kautschukzusammensetzung. Vorzugsweise wird der oben genannte Schritt des Quellenlassens bei Umgebungstemperatur (in etwa 20°C) lichtgeschützt durchgeführt, und das Lösemittel (Toluol) wird einmal ausgetauscht, beispielsweise nach den ersten 5 Tagen des Quellenlassens.

[0065] Der Anteil des „bound rubber“ (Gew.%), mit BR gekennzeichnet, wird auf bekannte Weise durch den Unterschied zwischen dem Anfangsgewicht und dem Endgewicht der Probe der Kautschukzusammensetzung berechnet, wobei in der Berechnung die von Natur aus nicht lösliche Fraktion der anfänglich in der Kautschukzusammensetzung enthaltenen Bestandteile, bei denen es sich nicht um das Elastomer handelt, berücksichtigt und aus der Berechnung ausgeklammert wird.

I.2.3 Rheometrie

[0066] Die Messungen werden bei 150°C mithilfe eines Rheometers mit oszillierender Kammer gemäß der Norm DIN 53529 – Teil 3 (Juni 1983) durchgeführt. Die Entwicklung des rheometrischen Drehmoments als Funktion der Zeit beschreibt die Entwicklung der Versteifung der Zusammensetzung durch die Vulkanisationsreaktion. Die Messungen werden gemäß der Norm DIN 53529 – Teil 2 (März 1983) behandelt: t_i ist die Induktionsverzögerung, d. h. die zu Beginn der Vulkanisationsreaktion erforderliche Zeit; t_α (z. B. t_{90}) ist die zur Umwandlung von $\alpha\%$, d. h. $\alpha\%$ (z. B. 90%) des Abstands zwischen dem Minimaldrehmoment und dem Maximaldrehmoment, benötigte Zeit. Gemessen wird zudem die mit K gekennzeichnete Umwandlungsgeschwindigkeitskonstante (ausgedrückt in min^{-1}) der Ordnung 1, berechnet zwischen 30% und 80% der Umwandlung, was es ermöglicht, die Vulkanisationskinetik auszudrücken.

1.2.4 Zugversuche

[0067] Diese Versuche ermöglichen die Bestimmung der Streckspannungen und der Bruchigenschaften. Sofern nicht gegenteilig angegeben, werden diese gemäß der Norm AFNOR NF T 46-002 vom September 1988 durchgeführt.

[0068] Es werden bei der zweiten Dehnung (d. h. nach einem Zyklus der Akkommodation) die nominalen Seitenmodule (oder Scheinspannungen, in MPa) bei 10% der Längung (gekennzeichnet mit MA10), 100% der Längung (gekennzeichnet mit MA100) und 300% der Längung (gekennzeichnet mit MA300) gemessen.

[0069] All diese Zugversuche werden unter normalen Bedingungen hinsichtlich Temperatur ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) und Feuchtigkeit ($50 \pm 5\%$ relative Feuchte) gemäß der französischen Norm NF T 40-101 (Dezember 1979) durchgeführt.

[0070] Die Verarbeitung der Zugversuchsaufzeichnungen kann auch das Aufzeichnen der Modulkurve als Funktion der Längung ermöglichen (siehe [Fig. 1](#) im Anhang), wobei der hier verwendete Modul der echte Sekantenmodul ist, der bei der ersten Dehnung gemessen wird und berechnet wird, indem der tatsächliche Querschnitt und nicht wie zuvor für die nominalen Module der Ausgangsquerschnitt des Prüfstücks herangezogen wird.

I.2.5 Dynamische Eigenschaften

[0071] Die dynamischen Eigenschaften ΔG^* und $\tan(\delta)_{\max}$ werden an einem dynamisch-mechanischen Analysegerät (Metravib VA4000) gemäß der Norm ASTM D 5992-96 gemessen. Es wird die Reaktion einer Probe der vulkanisierten Zusammensetzung (zylindrisches Probenglas mit einer Dicke von 4 mm und einem Querschnitt von 400 mm^2) gemessen, die einer sinusförmigen Beanspruchung in reiner alternierender Schubspannung mit einer Frequenz von 10 Hz unter normalen Temperaturbedingungen (23°C) gemäß der Norm ASTM D 1349-99 oder gegebenenfalls bei einer anderen Temperatur unterworfen wird. Die Verformungsamplitude von 0,1 bis 50% (Hinlaufzyklus) und danach von 50% bis 0,1% (Rücklaufzyklus) wird gescannt. Die genutzten Ergebnisse sind der komplexe Modul des dynamischen Schubs G^* und der Verlustfaktor $\tan(\delta)$. Für den Rücklaufzyklus werden der beobachtete Höchstwert von $\tan(\delta)$, als $\tan(\delta)_{\max}$ bezeichnet, sowie der Abstand des komplexen Moduls (ΔG^*) zwischen den Werten bei 0,15 und 50% der Verformung (Payne-Effekt) angegeben.

I.2.6 Shore-Härte A:

[0072] Die Shore-Härte A der Verbindungen nach der Hartung wird gemäß der Norm ASTM D 2240-86 bewertet.

1.3 Charakterisierung der Reifen oder Laufstreifen

1.3.1. Rollwiderstand

[0073] Der Rollwiderstand wird an einem Rad gemäß dem Verfahren ISO 87-67 (1992) gemessen. Ein Wert über dem Vergleichswert, der willkürlich auf 100 festgelegt ist, steht für ein verbessertes Ergebnis, d. h. einen geringeren Rollwiderstand.

I.3.1. Abriebfestigkeit

[0074] Die Reifen werden so lange einem tatsächlichen Rollen auf der Straße an einem bestimmten Fahrzeug unterworfen, bis der rollbedingte Abrieb die Abriebsvergleichswerte erreicht, die in den Rillen des Laufstreifens bereitgestellt sind. Ein Wert über dem Vergleichswert, der willkürlich auf 100 festgelegt ist, steht für ein verbessertes Ergebnis, d. h. mehr zurückgelegte Kilometer.

II BEDINGUNGEN ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0075] Die Dienkautschukzusammensetzungen für die erfindungsgemäßen Reifen basieren mindestens auf Folgendem:

- (i) einem Dienelastomer;
- (ii) einem anorganischen Füllstoff, der zur Gänze oder teilweise aus einer spezifischen Kieselsäure besteht, als verstärkendem Füllstoff;
- (iii) einem Kopplungsmittel, das die Bindung zwischen dem anorganischen Füllstoff und dem Dienelastomer gewährleistet.

[0076] Unter dem Ausdruck einer „auf etwas basierenden“ Zusammensetzung ist eine Zusammensetzung zu verstehen, die das Gemisch und/oder das Produkt der In-situ-Reaktion der verschiedenen verwendeten Bestandteile enthält, wobei einige der Basisbestandteile dazu fähig sind oder dazu dienen, während den verschiedenen Stufen der Herstellung der Laufstreifen und der Reifen, insbesondere während ihrer Vulkanisation, mindestens teilweise miteinander zu reagieren.

II.1 Dienelastomer

[0077] Unter Dienelastomer (oder Dienkautschuk) ist bekannterweise ein Elastomer zu verstehen, das mindestens teilweise (d. h. ein Homopolymer oder ein Copolymer) aus Dienmonomeren, d. h. aus Monomeren, die zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, konjugiert oder nicht konjugiert, tragen, hervorgeht.

[0078] Unter „im Wesentlichen ungesättigtes“ Dienelastomer ist hierin ein Dienelastomer zu verstehen, das mindestens teilweise aus konjugierten Dienmonomeren hervorgeht, die einen Anteil von Strukturmotiven oder -einheiten mit Dien-Ursprung (konjugierte Diene) von über 15% (Mol-%) aufweisen.

[0079] Somit fallen beispielsweise Dienelastomere wie Butylkautschuke oder Copolymere von Dienen und alpha-Olefine vom Typ EPDM nicht in die oben genannte Definition und können insbesondere als „im Wesentlichen gesättigte“ Dienelastomere klassifiziert werden (Anteil von Strukturmotiven mit Dien-Ursprung gering oder sehr gering, in jedem Fall unter 15%).

[0080] In der Kategorie der „im Wesentlichen ungesättigte“ Dienelastomere ist insbesondere unter „stark ungesättigtes“ Dienelastomer ein Dienelastomer mit einem Anteil von Strukturmotiven mit Dien-Ursprung (konjugierte Diene) von über 50% zu verstehen.

[0081] Nach Darlegung dieser allgemeinen Definitionen ist für Fachleute auf dem Gebiet der Reifen ersichtlich, dass die vorliegende Erfindung in erster Linie mit stark ungesättigten Dienelastomeren umgesetzt wird, und zwar insbesondere mit:

- (a) – jedwedem Homopolymer, das durch Polymerisation eines konjugierten Dienmonomers mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten wird;
- (b) – jedwedem Copolymer, das durch Copolymerisation eines oder mehrerer konjugierter Diene miteinander oder mit einer oder mehreren aromatischen Vinylzusammensetzungen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten wird;
- (c) – einem ternären Copolymer, erhalten durch Copolymerisation von Ethylen, einem α -Olefin mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen mit einem nicht konjugierten Dienmonomer mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise jene Elastomere, die ausgehend von Ethylen oder Propylen mit einem nicht konjugierten Dienmonomer des oben genannten Typs, wie insbesondere etwa Hexadien-1,4, Ethylidennorbornen, Dicyclopentadien, erhalten werden;
- (d) – einem Copolymer von Isobuten und Isopren (Butylkautschuk) sowie die halogenierten, insbesondere chlorierten oder bromierten Varianten, dieses Copolymerertyps.

[0082] Auch wenn sich die vorliegende Erfindung auf alle Dienelastomertypen bezieht, so ist es für Fachleute auf dem Gebiet der Reifen ersichtlich, dass sie, insbesondere da die Kautschukzusammensetzung auf den Laufstreifen des Reifens der Erfindung ausgerichtet ist, in erster Linie mit den im Wesentlichen ungesättigten Dienelastomeren, insbesondere mit jenen vom oben genannten Typ (a) und (b), umgesetzt wird.

[0083] Von den konjugierten Dienen sind insbesondere Butadien-1,3, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Dialkyl(C_1-C_5)-1,3-Butadiene, wie etwa beispielsweise 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,3-Diethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-ethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-isopropyl-1,3-butadien, ein Aryl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien und 2,4-Hexadien geeignet. Von den aromatischen Vinylverbindungen sind beispielsweise Styrol, ortho-, meta-, para-Methylstyrol, die handelsübliche Mischung „Vinyltoluol“, para-Tertiobutylstyrol, Methoxystyrole, Chlorstyrole, Vinylmesitylen, Divinylbenzol und Vinylnaphthalin geeignet.

[0084] Die Copolymere können zwischen 99 und 20 Gew.% Dieneinheiten und zwischen 1 und 80 Gew.% aromatische Vinyleinheiten enthalten. Die Elastomere können jedwede Mikrostruktur aufweisen, die den eingesetzten Polymerisationsbedingungen entspricht, insbesondere der Gegenwart oder Abwesenheit eines Modifizierungs- und/oder Randomisierungsmittels und den Mengen der verwendeten Modifizierungs- und/oder Randomisierungsmitteln. Die Elastomere können beispielsweise Block-, statistische, Sequenz- oder Mikrosequenzelastomere sein und als Dispersion oder in Lösung hergestellt sein; sie können gekoppelt und/oder Sternelastomere sein oder auch mit einem Kopplungs- und/oder Sternbildungsmittel oder einem Funktionalisierungsmittel funktionalisiert sein.

[0085] Das Dienelastomer des Laufstreifens des erfindungsgemäßen Reifens ist vorzugsweise zur Gänze oder teilweise, noch bevorzugter aus mindestens 50 Gewichtsteilen, aus einem stark ungesättigten Butadienelastomer, d. h. einem aus der aus Polybutadienen (BR), Copolymeren von Butadien und Mischungen dieser Elastomere bestehenden Gruppe stark ungesättigter Dienelastomere ausgewählten Elastomer, gebildet. Die-

se Butadien-Copolymere sind insbesondere Butadien-Styrol-Copolymere (SBR), Isopren-Butadien-Copolymere (BIR) und Isopren-Butadien-Styrol-Copolymere (SBIR).

[0086] Als bevorzugte Butadienelastomere sind insbesondere jene BR, die einen Gehalt an -1,2-Einheiten zwischen 4% und 80% aufweisen, oder jene, die einen cis-1,4-Gehalt von über 80% aufweisen, sowie jene SBR, die einen Styrolgehalt zwischen 5 und 50 Gew.% und insbesondere zwischen 20 und 40 Gew.% aufweisen, die einen Gehalt an -1,2-Bindungen des Butadienteils zwischen 4% und 65% und einen Gehalt an trans-1,4-Bindungen zwischen 20% und 80% aufweisen, und jene BIR, die einen Isoprengehalt zwischen 5 und 90 Gew.% und eine Glasübergangstemperatur („Tg“, gemessen gemäß der Norm ASTM D 3418-82) von -40°C bis -80°C aufweisen, geeignet. Im Fall der SBIR-Copolymere sind insbesondere jene geeignet, die einen Styrolgehalt zwischen 5 und 50 Gew.% und insbesondere zwischen 10 und 40 Gew.% aufweisen, die einen Isoprengehalt zwischen 15 und 60 Gew.% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.% aufweisen und die einen Butadiengehalt zwischen 5 und 50 Gew.% und insbesondere zwischen 20 und 40 Gew.% aufweisen, die einen Gehalt an -1,2-Einheiten des Butadienteils zwischen 4% und 85%, einen Gehalt an trans-1,4-Einheiten des Butadienteils zwischen 6% und 80%, einen Gehalt an -1,2- plus -3,4-Einheiten des Isoprenteils zwischen 5% und 70% und einen Gehalt an trans-1,4-Einheiten des Isoprenteils zwischen 10% und 50% aufweisen, und allgemeiner noch all jene SBIR, deren Tg zwischen -20°C und -70°C liegt.

[0087] Zusammenfassend ist das Dienelastomer der Zusammensetzung für den erfindungsgemäßen Reifen auf besonders bevorzugte Weise aus der Gruppe der stark ungesättigten Dienelastomere ausgewählt, die aus Polybutadienen (BR), Polyisoprenen (IR), Naturkautschuk (NR), Butadien-Copolymeren, Isopren-Copolymeren und Gemischen dieser Elastomere besteht. Derartige Copolymere sind noch bevorzugter aus der aus den Butadien-Styrol-Copolymeren (SBR), Isopren-Butadien-Copolymeren (BIR), Isopren-Styrol-Copolymeren (SIR) und Isopren-Butadien-Styrol-Copolymeren (SBIR) bestehenden Gruppe ausgewählt.

[0088] Die Zusammensetzung für den erfindungsgemäßen Reifen ist insbesondere auf einen Laufstreifen für Reifen ausgerichtet, unabhängig davon, ob es sich um einen neuen oder einen gebrauchten Reifen (Runderneuerung) handelt.

[0089] Das Butadienelastomer ist insbesondere aus den BR, den SBR und Gemischen dieser Elastomere ausgewählt.

[0090] Vorzugsweise ist im Fall einer Kautschukzusammensetzung für Reifen für ein Personenfahrzeug das Butadienelastomer größtenteils ein SBR-Elastomer, sei es ein durch Emulsionspolymerisation hergestelltes SBR („ESBR“) oder ein durch Lösungspolymerisation hergestelltes SBR („SSBR“) oder ein Gemisch aus SBR und einem anderen Dienelastomer, insbesondere einem Butadienelastomer, beispielsweise ein Verschnitt aus SBR und BR, aus SBR und NR (Naturkautschuk) oder aus SBR und IR (synthetisches Polyisopren).

[0091] Insbesondere wird ein SBR mit einem Styrolgehalt zwischen 20 und 30 Gew.%, einem Gehalt an Vinylbindungen des Butadienteils zwischen 15% und 65%, einem Anteil an trans-1,4-Bindungen zwischen 15% und 75% und einer Tg von zwischen -20°C und -55°C verwendet. Ein derartiges SBR-Copolymer, vorzugsweise ein SSBR, wird gegebenenfalls als Gemisch mit BR verwendet, das vorzugsweise mehr als 90% cis-1,4-Bindungen aufweist.

[0092] Im Fall eines Reifens für Nutzfahrzeuge, insbesondere für Lastenfahrzeuge – d. h. U-Bahn, Bus, schwere Straßenverkehrsmittel (LKWs, Traktoren, Anhängerfahrzeuge), Geländefahrzeuge – ist der Dienbestandteil beispielsweise aus der aus Naturkautschuk, synthetischen Polyisopren, Isopren-Copolymeren (Isopren-Butadien, Isopren-Styrol, Butadien-Styrol-Isopren) und Gemischen dieser Elastomere bestehenden Gruppe ausgewählt. In einem solchen Fall kann der Dienbestandteil auch zur Gänze oder teilweise aus einem anderen stark ungesättigten Elastomer, beispielsweise einem SBR-Elastomer, gebildet sein.

[0093] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung, insbesondere wenn sie eine Reifenseitenwand betrifft, kann die Zusammensetzung mindestens ein im Wesentlichen gesättigtes Dienelastomer aufweisen, insbesondere mindestens ein EPDM-Copolymer, sei es beispielsweise in einem Gemisch mit einem oder mehreren der oben genannten stark ungesättigten Dienelastomere oder allein.

[0094] Die Dienkautschukzusammensetzungen für den Reifen der Erfindung können ein einziges Dienelastomer oder ein Gemisch aus mehreren Dienelastomeren enthalten, wobei das oder die Dienelastomere gemeinsam mit jedwedem anderen synthetischen Elastomertyp, der kein Dienelastomer ist, und sogar mit Polymeren, die keine Elastomere sind, beispielsweise mit thermoplastischen Polymeren, verwendet werden kön-

nen.

II.2 Anorganischer verstärkender Füllstoff

[0095] Es wird in Erinnerung gerufen, dass unter „anorganischem verstärkendem Füllstoff“ bekannterweise jedweder anorganische oder mineralische Füllstoff, unabhängig von seiner Farbe oder seinem Ursprung (natürlich oder synthetisch), im Gegensatz zu Ruß auch als „heller Füllstoff“ bezeichnet, zu verstehen ist, der imstande ist, allein und ohne ein anderes Hilfsmittel als ein Kopplungsmittel eine Dienkautschukzusammensetzung zu verstärken, die der Herstellung von Reifen dient, oder mit anderen Worten, die dazu geeignet ist, einen herkömmlichen Füllstoff aus Ruß mit Reifengüte in seiner Funktion als Verstärkung zu ersetzen.

[0096] Die Dienkautschukzusammensetzung für Reifen (d. h. auf die Herstellung von Reifen oder halbfertigen Produkten, die zur Ausführung dieser Reifen dienen, ausgerichtet) weist gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung das Hauptmerkmal auf, durch einen anorganischen verstärkenden Füllstoff verstärkt zu sein, der vorzugsweise hauptsächlich eine spezifische Kieselsäure enthält, die durch ein Verfahren erhalten werden kann, das das Umsetzen eines Silicats mit einem Säuerungsmittel, wodurch eine Kieselsäuresuspension erhalten wird, und anschließend das Trennen und das Trocknen der Suspension umfasst. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Umsetzen des Silicats mit dem Säuerungsmittel den nachstehenden aufeinander folgenden Schritten entsprechend durchgeführt wird:

- (α) das Herstellen eines wässrigen Ansatzes mit einem pH-Wert von zwischen 2 und 5,
- (β) das gleichzeitige Zusetzen zum Ansatz des Silicats und des Säuerungsmittels, sodass der pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 2 und 5 gehalten wird,
- (γ) das Beenden des Zusetzens des Säuerungsmittels unter Fortführen des Zusetzens von Silicat zum Reaktionsmedium, bis ein pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 7 und 10 erhalten ist,
- (δ) das gleichzeitige Zusetzen zum Reaktionsmedium des Silicats und des Säuerungsmittels, sodass der pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 7 und 10 gehalten wird,
- (ε) das Beenden des Zusetzens des Silicats unter Fortführen des Zusetzens des Säuerungsmittels zum Reaktionsmedium, bis ein pH-Wert des Reaktionsmediums von unter 6 erhalten ist.

[0097] Die Wahl des Säuerungsmittels und des Silicats wird auf an sich bekannte Weise getroffen.

[0098] Im Allgemeinen wird als Säuerungsmittel eine starke anorganische Säure, etwa Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, oder aber eine organische Säure, wie etwa Essigsäure, Ameisensäure oder Kohlensäure, verwendet.

[0099] Das Säuerungsmittel kann verdünnt oder konzentriert sein; seine Normalität kann zwischen 0,4 und 36 N, beispielsweise zwischen 0,6 und 1,5 N liegen.

[0100] Insbesondere kann im Fall von Schwefelsäure als Säuerungsmittel die Konzentration zwischen 40 und 180 g/l, beispielsweise zwischen 60 und 130 g/l, liegen.

[0101] Außerdem kann als Silicat jede gängige Form von Silicaten verwendet werden, wie etwa Metasilicate, Disilicate und vorteilhafterweise auch ein Alkalimetallsilicat, insbesondere Natriumsilicat oder Kaliumsilicat.

[0102] Das Silicat kann eine Konzentration (ausgedrückt in SiO_2) zwischen 40 und 330 g/l, beispielsweise zwischen 60 und 300 g/l, insbesondere zwischen 60 und 260 g/l, aufweisen.

[0103] Im Allgemeinen werden Schwefelsäure als Säuerungsmittel und Natriumsilicat als Silicat verwendet.

[0104] Im Fall der Verwendung von Natriumsilicat weist dieses im Allgemeinen ein Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ zwischen 2,5 und 4, beispielsweise zwischen 3,2 und 3,8, auf.

[0105] Was nun das Herstellungsverfahren im Besonderen betrifft, so erfolgt die Umsetzung des Silicats mit dem Säuerungsmittel auf eine hoch spezifische Weise, die den folgenden Schritten gemäß abläuft: Zunächst wird ein wässriger Ansatz, der einen pH-Wert zwischen 2 und 5 aufweist, gebildet.

[0106] Vorzugsweise weist der gebildete Ansatz einen pH-Wert zwischen 2,5 und 5, insbesondere zwischen 3 und 4,5, auf; dieser pH-Wert liegt beispielsweise zwischen 3,5 und 4,5.

[0107] Der Ausgangsansatz kann erhalten werden, indem Wasser ein Säuerungsmittel zugesetzt wird, um ei-

nen pH-Wert des Ansatzes zwischen 2 und 5, vorzugsweise zwischen 2,5 und 5, insbesondere zwischen 3 und 4,5 und beispielsweise zwischen 3,5 und 4,5, zu erhalten.

[0108] Auch kann er erhalten werden, indem einem Gemisch aus Wasser + Silicat ein Säuerungsmittel zugesetzt wird, um diesen pH-Wert zu erhalten.

[0109] Außerdem kann er hergestellt werden, indem einem zuvor hergestellte Silicateilchen enthaltenden Ansatz mit einem pH-Wert von unter 7 ein Säuerungsmittel zugesetzt wird, um einen pH-Wert zwischen 2 und 5, vorzugsweise zwischen 2,5 und 5, insbesondere zwischen 3 und 4,5 und beispielsweise zwischen 3,5 und 4,5, zu erhalten.

[0110] Der in Schritt (α) gebildete Ansatz kann gegebenenfalls einen Elektrolyten umfassen. Trotzdem wird vorzugsweise im Laufe des Herstellungsverfahrens kein Elektrolyt zugesetzt, insbesondere nicht in Schritt (α).

[0111] Der Begriff Elektrolyt trägt hier den normalen Bedeutungsumfang, was heißt, dass er jedwede ionische oder molekulare Substanz bezeichnet, die in Lösung abgebaut oder dissoziiert wird, um Ionen oder geladene Teilchen zu bilden. Als Elektrolyt kann ein Salz der Gruppe der Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, insbesondere das Salz des Metalls des Ausgangssilicats und des Säuerungsmittels, beispielsweise Natriumchlorid im Fall der Umsetzung eines Natriumsilicats mit Chlorwasserstoffsäure oder vorzugsweise Natriumsulfat im Fall der Umsetzung eines Natriumsilicats mit Schwefelsäure, angeführt werden.

[0112] Der zweite Schritt (Schritt (β)) besteht im gleichzeitigen Zusetzen von Säuerungsmittel und Silicat auf eine solche Weise (insbesondere mit solchen Raten), dass der pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 2 und 5, vorzugsweise zwischen 2,5 und 5, insbesondere zwischen 3 und 4,5, beispielsweise zwischen 3,5 und 5, gehalten wird.

[0113] Dieses gleichzeitige Zusetzen wird vorteilhafterweise derart ausgeführt, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums konstant dem am Ende des Anfangsschritts (α) erhaltenen Wert entspricht ($\pm 0,2$).

[0114] Danach wird in Schritt (γ) das Zusetzen des Säuerungsmittels beendet, während das Zusetzen des Silicats zum Reaktionsmedium fortgeführt wird, um einen pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 7 und 10, vorzugsweise zwischen 7,5 und 9,5, zu erhalten.

[0115] Es kann von Vorteil sein, sofort nach diesem Schritt (γ) und somit sofort nach Beendigung des Zusetzens des Silicats das Reaktionsmedium insbesondere bei dem am Ende des Schritts (γ) erhaltenen pH-Wert und im Allgemeinen unter Rühren reifen zu lassen; diese Reifung kann beispielsweise 2 bis 45 Minuten, insbesondere 5 bis 25 Minuten, lang dauern und umfasst vorzugsweise weder das Zusetzen von Säuerungsmittel noch das Zusetzen von Silicat.

[0116] Nach Schritt (γ) und gegebenenfalls der Reifung wird auf ein erneutes gleichzeitiges Zusetzen von Säuerungsmittel und Silicat auf eine solche Weise (insbesondere mit solchen Raten), dass der pH-Wert des Reaktionsmediums zwischen 7 und 10, vorzugsweise zwischen 7,5 und 9,5, gehalten wird, übergegangen.

[0117] Dieses zweite gleichzeitige Zusetzen (Schritt (δ)) wird vorteilhafterweise derart durchgeführt, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums konstant dem am Ende des vorangegangenen Schritts erhaltenen Wert entspricht ($\pm 0,2$).

[0118] Es ist hervorzuheben, dass zwischen Schritt (γ) und Schritt (δ), beispielsweise zwischen der gegebenenfalls durchgeführten Reifung nach Schritt (γ) einerseits und Schritt (δ) andererseits dem Reaktionsmedium Säuerungsmittel zugesetzt werden kann, der pH-Wert des Reaktionsmediums am Ende dieses Zusetzens von Säuerungsmittel jedoch zwischen 7 und 9,5, vorzugsweise zwischen 7,5 und 9,5, liegt.

[0119] Schlussendlich wird in Schritt (ϵ) das Zusetzen des Silicats beendet, während das Zusetzen des Säuerungsmittels zum Reaktionsmedium fortgeführt wird, um einen pH-Wert des Reaktionsmediums von unter 6, vorzugsweise zwischen 3 und 5,5, insbesondere zwischen 3 und 5, beispielsweise zwischen 3 und 4,5, zu erhalten.

[0120] Es kann vorteilhaft sein, nach diesem Schritt (ϵ) und somit sofort nach Beendigung des Zusetzens von Säuerungsmittel das Reaktionsmedium insbesondere bei dem am Ende des Schritts (ϵ) erhaltenen pH-Wert und im Allgemeinen unter Rühren reifen zu lassen; diese Reifung kann beispielsweise 2 bis 45 Minuten, ins-

besondere 5 bis 20 Minuten, lang dauern und umfasst vorzugsweise weder das Zusetzen von Säuerungsmittel noch das Zusetzen von Silicat.

[0121] Das Reaktionsgefäß, in dem die gesamte Reaktion des Silicats mit dem Säuerungsmittel durchgeführt wird, ist gewöhnlicherweise mit passenden Rühr- und Heizmitteln ausgestattet.

[0122] Die gesamte Reaktion des Silicats mit dem Säuerungsmittel wird im Allgemeinen zwischen 70 und 95°C, insbesondere zwischen 75 und 90°C, durchgeführt.

[0123] Gemäß einer Variante wird die gesamte Reaktion des Silicats mit dem Säuerungsmittel bei einer konstanten Temperatur durchgeführt, die gewöhnlicherweise zwischen 70 und 95°C, insbesondere zwischen 75 und 90°C, liegt.

[0124] Gemäß einer weiteren Variante ist die Endtemperatur der Reaktion höher als die Anfangstemperatur der Reaktion:

Dabei wird die Temperatur zu Beginn der Reaktion (beispielsweise während der Schritte (α) bis (γ)) vorzugsweise zwischen 70 und 85°C gehalten, danach wird die Temperatur angehoben, vorzugsweise bis auf einen Wert zwischen 85 und 90°C, wobei dieser Wert (beispielsweise während der Schritte (δ) und (ϵ)) bis zum Ende der Reaktion aufrechterhalten wird.

[0125] Am Ende dieser Schritte, die soeben beschrieben wurden, wird eine Kieselsäureaufschlammung erhalten, die anschließend getrennt wird (Trennung von Flüssigkeit und Feststoffen).

[0126] Die Trennung, die in diesem Herstellungsverfahren durchgeführt wird, umfasst gewöhnlicherweise eine Filtration, falls erforderlich gefolgt einer Waschung. Die Filtration wird gemäß einem beliebigen geeigneten Verfahren durchgeführt, beispielsweise mittels einer Filterpresse, einer Bandfilterpresse oder eines Vakuumfilters.

[0127] Die so gewonnene Kieselsäuresuspension (Filterkuchen) wird anschließend getrocknet.

[0128] Die Trocknung kann gemäß einem beliebigen an sich bekannten Verfahren durchgeführt werden.

[0129] Vorzugsweise wird die Trocknung mittels Sprühtrocknung durchgeführt. Hierzu kann ein beliebiger Typ eines geeigneten Sprühtrockners verwendet werden, insbesondere ein Turbinen-, Düsen-, Flüssigkeitsdruck- oder Zweifluid-Sprühtrockner. Wenn die Filtration mittels einer Filterpresse durchgeführt wird, wird im Allgemeinen ein Düsenprühtrockner verwendet, und wenn die Filtration mittels eines Vakuumfilters durchgeführt wird, wird im Allgemeinen ein Turbinensprühtrockner verwendet.

[0130] Es ist anzumerken, dass der Filterkuchen nicht immer in einem Zustand vorliegt, der eine Sprühtrocknung zulässt, insbesondere aufgrund seiner hohen Viskosität. Daher wird der Kuchen auf an sich bekannte Weise einem Vorgang des Aufschließens unterzogen. Dieser Vorgang kann mechanisch ausgeführt werden, indem der Kuchen durch eine Kolloid- oder Kugelmühle geführt wird. Die Aufschließung wird im Allgemeinen in Gegenwart einer Aluminiumverbindung, insbesondere von Natriumaluminat, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säuerungsmittels wie das zuvor beschriebene (in letzterem Fall werden die Aluminiumverbindung und das Säuerungsmittel im Allgemeinen gleichzeitig zugesetzt) durchgeführt. Der Aufschließvorgang ermöglicht eine deutliche Senkung der Viskosität der in Folge zu trocknenden Suspension.

[0131] Wird die Trocknung mithilfe eines Düsenprühtrockners durchgeführt, so liegt die Kieselsäure, die dadurch erhalten werden kann, gewöhnlicherweise in Form von im Wesentlichen kugelförmigen Kügelchen vor.

[0132] Nach der Trocknung kann auf einen Schritt des Mahlens des gewonnenen Produkts übergegangen werden. Die Kieselsäure, die dadurch erhalten werden kann, liegt im Allgemeinen in Form eines Pulvers vor.

[0133] Wird die Trocknung mithilfe eines Turbinensprühtrockners durchgeführt, so liegt die Kieselsäure, die dadurch erhalten werden kann, möglicherweise in Form eines Pulvers vor.

[0134] Schlussendlich kann das (insbesondere durch einen Turbinensprühtrockner) getrocknete oder wie zuvor beschrieben gemahlene Produkt einem Schritt des Agglomerierens unterzogen werden, der beispielsweise in einer Direktverpressung, einer Feuchtgranulierung (d. h. unter Verwendung eines Binders, wie etwa Wasser, Kieselsäuresuspension...), einer Extrusion oder vorzugsweise einer Trockenkompaktierung besteht. Wird das

letztere Verfahren eingesetzt, so kann es günstig sein, die pulverförmigen Produkte vor der Kompaktierung zu entlüften (ein Vorgang, der auch als Vorverdichtung oder Entgasung bezeichnet wird), um die in ihnen eingeschlossene Luft zu beseitigen und eine regelmäßiger Kompaktierung sicherzustellen.

[0135] Die Kieselsäure, die durch den Schritt des Agglomerierens erhalten werden kann, liegt im Allgemeinen in Form von Körnern vor.

[0136] Die Pulver sowie die Kügelchen aus Kieselsäure, die durch den weiter oben beschriebenen Vorgang erhalten werden, bieten somit unter anderem den Vorteil eines einfachen, wirksamen und ökonomischen Zugangs zu Körnern, insbesondere durch herkömmliche Verfahren der Formgebung, wie etwa einer Granulierung oder Kompaktierung, ohne dass Letztere Verschlechterungen mit sich brächten, die die den Pulvern oder den Kügelchen innewohnenden guten Eigenschaften mindern oder gar auslöschen können, wie dies bei der Verarbeitung herkömmlicher Pulver nach dem Stand der Technik der Fall sein könnte.

[0137] Dieses Herstellungsverfahren ermöglicht den Erhalt von Fällungskieselsäuren, die einerseits nicht bröcklig sind, was vom Gesichtspunkt der Handhabung und des Transports der Produkte in Industrieanlagen von Vorteil ist, und die andererseits im Allgemeinen eine zufrieden stellende Fähigkeit zur Dispersion (Dispergierbarkeit) in den Polymeren aufweisen und diesen Letzteren einen äußerst zufrieden stellenden Kompromiss zwischen Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer rheologischen und dynamischen Eigenschaften, verleihen sowie eine gute verstärkende Wirkung bieten.

[0138] Die gemäß diesem neuartigen Verfahren hergestellten Kieselsäuren können vorteilhaft als verstärkende Füllstoffe in Dienkautschukzusammensetzungen verwendet werden, die der Herstellung von Reifen dienen. Sie verleihen diesen höchst zufrieden stellende dynamische Eigenschaften, ohne dabei die rheologischen Eigenschaften zu beeinträchtigen.

[0139] Sie weisen vorteilhafterweise eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 45 und 400, vorzugsweise zwischen 80 und 300 m²/g, eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 40 und 380, vorzugsweise zwischen 70 und 280 m²/g, sowie eine mittlere Teilchengröße (massebezogen), gekennzeichnet mit d_w , von 20 bis 300 nm auf.

[0140] Im Besonderen können die gemäß diesem neuartigen Verfahren erhaltenen Kieselsäuren, die eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 130 und 300, eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 120 und 280 sowie eine mittlere Teilchengröße (massebezogen), gekennzeichnet mit d_w , von 20 bis 300 nm aufweisen, vorteilhafterweise als verstärkende Füllstoffe in Dienkautschukzusammensetzungen verwendet werden, die insbesondere der Herstellung von Laufstreifen für Reifen dienen. Sie stellen eine deutliche Verbesserung des Kompromisses der Reifenleistungseigenschaften bereit.

[0141] Die Dienkautschukzusammensetzung des erfindungsgemäßen Reifens weist das Hauptmerkmal auf, durch einen anorganischen verstärkenden Füllstoff verstärkt zu sein, der vorzugsweise hauptsächlich eine spezifische Kieselsäure enthält, die die folgenden Merkmale aufweist:

- (a) eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 45 und 400, vorzugsweise zwischen 50 und 300 m²/g;
- (b) eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 40 und 380, vorzugsweise zwischen 45 und 280 m²/g;
- (c) eine mittlere Teilchengröße (massebezogen), gekennzeichnet mit d_w , von 20 bis 300 nm;
- (d) eine Teilchengrößenverteilung, sodass

$$d_w \geq (16 \cdot 500 / \text{CTAB}) - 30$$

gilt;

(e) eine Porosität, die das Kriterium

$$L/IF \geq -0,0025 \text{ CTAB} + 0,85$$

erfüllt;

(f) einen Silanolanteil pro Flächeneinheit, gekennzeichnet mit $N_{\text{SiOH/nm}^2}$, sodass

$$N_{\text{SiOH/nm}^2} \leq -0,027 \text{ CTAB} + 10,5$$

gilt.

[0142] Beispielsweise weist die in den Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Reifen verwendete spezifische Kieselsäure eine mittlere Teilchengröße, gekennzeichnet mit d_w , von 40 bis 150 nm auf.

[0143] Die Erfindung schlägt ferner vor, diesen weiteren Aspekt der Erfindung gemäß den folgenden Varianten zu definieren.

[0144] Gemäß einer ersten Definitionsvariante dieses weiteren Aspekts der Erfindung ist die Dienkautschukzusammensetzung des erfindungsgemäßen Reifens (d. h. auf die Herstellung von Reifen oder halbfertigen Kautschukprodukten, die zur Ausführung dieser Reifen dienen, ausgerichtet) durch einen anorganischen verstärkenden Füllstoff verstärkt, der vorzugsweise hauptsächlich eine neuartige Kieselsäure enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie abgesehen von den zuvor beschriebenen Merkmalen a) bis f) mindestens eines und insbesondere beide der folgenden Merkmale aufweist:

- (h) eine Breite L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ der Körpergrößenverteilung, gemessen mittels XDC-Größenanalyse nach Ultraschall-Desagglomeration, von mindestens 0,91, insbesondere von mindestens 0,94, und
- (i) eine solche Porenvolumenverteilung als Funktion der Porengröße, dass das Verhältnis $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ mindestens 0,66, insbesondere mindestens 0,68 beträgt.

[0145] Die Kieselsäure gemäß dieser Variante weist beispielsweise Folgendes auf:

- (h) eine Breite L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ der Körpergrößenverteilung, gemessen mittels XDC-Größenanalyse nach Ultraschall-Desagglomeration, von mindestens 1,04, und
- (i) eine solche Porenvolumenverteilung als Funktion der Porengröße, dass das Verhältnis $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ mindestens 0,71 beträgt.

[0146] Diese Kieselsäure kann ein Verhältnis $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ von mindestens 0,73, insbesondere von mindestens 0,74, aufweisen. Dieses Verhältnis kann mindestens 0,78, insbesondere mindestens 0,80, oder gar mindestens 0,84 betragen.

[0147] Eine andere Definitionsvariante des weiteren Aspekts der Erfindung besteht in einer Dienkautschukzusammensetzung des Reifens der Erfindung, die durch einen anorganischen verstärkenden Füllstoff verstärkt ist, der vorzugsweise hauptsächlich eine neuartige Kieselsäure enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie abgesehen von den zuvor beschriebenen Merkmalen a) bis f) mindestens eine Porenverteilungsbreite l_{dp} von über 0,70, im Besonderen von über 0,80, insbesondere von über 0,85, aufweist.

[0148] Diese Kieselsäure kann eine Porenverteilungsbreite l_{dp} von über 1,05, beispielsweise von über 1,25, oder gar von über 1,40 aufweisen.

[0149] Die Kieselsäure gemäß dieser Variante weist vorzugsweise eine Breite L_d $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ der Körpergrößenverteilung, gemessen mittels XDC-Größenanalyse nach Ultraschall-Desagglomeration, von mindestens 0,91, insbesondere von mindestens 0,94, beispielsweise von mindestens 1,0 auf.

[0150] Eine wiederum andere Definitionsvariante dieses weiteren Aspekts der Erfindung besteht in einer Dienkautschukzusammensetzung des erfindungsgemäßen Reifens (d. h. auf die Herstellung von Reifen oder halbfertigen Kautschukprodukten, die zur Ausführung dieses Reifens dienen, ausgerichtet), die durch einen anorganischen verstärkenden Füllstoff verstärkt ist, der vorzugsweise hauptsächlich eine neuartige Kieselsäure enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie abgesehen von den zuvor beschriebenen Merkmalen a) bis f) mindestens eines und insbesondere beide der folgenden Merkmale aufweist:

- (h) eine Breite $L'd$ $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ der Körpergrößenverteilung unter 500 nm, gemessen mittels XDC-Größenanalyse nach Ultraschall-Desagglomeration, von mindestens 0,95, und
- (i) eine solche Porenvolumenverteilung als Funktion der Porengröße, dass das Verhältnis $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ mindestens 0,71 beträgt.

[0151] Diese Kieselsäure kann eine solche Porenvolumenverteilung als Funktion der Porengröße aufweisen, dass das Verhältnis $V_{(d_5-d_{50})}/V_{(d_5-d_{100})}$ mindestens 0,73, insbesondere mindestens 0,74, beträgt. Dieses Verhältnis kann mindestens 0,78, insbesondere mindestens 0,80, oder gar mindestens 0,84 betragen.

[0152] Eine andere Definitionsvariante dieses weiteren Aspekts der Erfindung besteht in einer Dienkautschukzusammensetzung des erfindungsgemäßen Reifens, die durch einen anorganischen verstärkenden Füllstoff verstärkt ist, der vorzugsweise hauptsächlich eine neuartige Kieselsäure enthält, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie abgesehen von den zuvor beschriebenen Merkmalen a) bis f) mindestens eines und insbesondere beide der folgenden Merkmale aufweist:

(h) eine Breite L'd $((d_{84} - d_{16})/d_{50})$ der Körpergrößenverteilung unter 500 nm, gemessen mittels XDC-Größenanalyse nach Ultraschall-Desagglomeration, von mindestens 0,90, insbesondere von mindestens 0,92, und

(i) eine solche Porenvolumenverteilung als Funktion der Porengröße, dass das Verhältnis $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ mindestens 0,74 beträgt.

[0153] Diese Kieselsäure kann ein Verhältnis $V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$ von mindestens 0,78, insbesondere mindestens 0,80, oder gar mindestens 0,84 betragen.

[0154] Die Kieselsäuren gemäß diesen Varianten können gleichzeitig eine Breite Ld der Körpergrößenverteilung von mindestens 1,04 und eine Breite L'd der Körpergrößenverteilung (kleiner als 500 nm) von mindestens 0,95 aufweisen. Die Breite Ld der Körpergrößenverteilung der Kieselsäuren beträgt im Allgemeinen mindestens 1,10, insbesondere mindestens 1,20. Sie kann mindestens 1,30, beispielsweise mindestens 1,50, oder gar mindestens 1,60 betragen. Die Breite L'd der Körpergrößenverteilung (kleiner als 500 nm) der Kieselsäuren kann mindestens 1,0, im Besonderen mindestens 1,10, insbesondere mindestens 1,20 betragen.

[0155] Die in den Dienkautschukzusammensetzungen für Reifen gemäß der Erfindung verwendeten Kieselsäuren können ein $((\text{Sears-Zahl} \times 100)/\text{spezifische BET-Oberfläche } (S_{\text{BET}}))$ -Verhältnis kleiner 60, vorzugsweise kleiner 55 aufweisen.

[0156] Die in den Dienkautschukzusammensetzungen für Reifen verwendeten Kieselsäuren können eine hohe und daher atypische Körpergröße aufweisen, die derart ist, dass der Modus ihrer granulometrischen Verteilung, gemessen mit XDC-Größenanalyse nach Ultraschall-Desagglomeration (in Wasser), die Bedingung $\text{XDC-Modus (nm)} \geq (5320/\text{SCTAB(m}^2/\text{g)}) + 8$ und vorzugsweise die Bedingung $\text{XDC-Modus (nm)} \geq (5320/\text{SCTAB(m}^2/\text{g)}) + 10$ erfüllt.

[0157] Die in den Dienkautschukzusammensetzungen für Reifen gemäß den Varianten der Erfindung verwendeten Kieselsäuren können beispielsweise ein Porenvolumen (V_{80}), das von den Poren mit einem Durchmesser von zwischen 3,7 und 80 nm gebildet ist, von mindestens 1,35 cm³/g, insbesondere von mindestens 1,40 cm³/g, oder gar von mindestens 1,50 cm³/g aufweisen.

[0158] Bei den erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäuren stellt das von den größten Poren bereitgestellte Porenvolumen den größten Teil ihrer Struktur dar.

[0159] Die in den Dienkautschukzusammensetzungen für Reifen gemäß der Erfindung verwendeten Kieselsäuren weisen vorzugsweise eine zufrieden stellende Fähigkeit zur Dispersion in den Dienelastomermatrizen auf.

[0160] Vorteilhafterweise weisen die in den Dienkautschukzusammensetzungen für Reifen gemäß der Erfindung verwendeten Kieselsäuren eine Desagglomerationsgeschwindigkeit, gekennzeichnet mit α und gemessen mittels eines Ultraschall-Desagglomerationstests bei 100%iger Leistung einer 600-W(Watt)-Sonde im Pulsbetrieb (1 s ON, 1 s OFF), von über oder gleich 0,0035 $\mu\text{m}^{-1}/\text{min}$, beispielsweise von mindestens 0,0037 $\mu\text{m}^{-1}/\text{min}$ (mit (g) gekennzeichnetes Merkmal), auf.

[0161] Ihr medianer Durchmesser (ϕ_{50S}) nach Ultraschall-Desagglomeration kann unter 8,5 μm liegen; er kann unter 6,0 μm , beispielsweise unter 5,5 μm , liegen.

[0162] Gleichmaßen kann auch der mediane Durchmesser (ϕ_{50m}) nach Ultraschall-Desagglomeration unter 8,5 μm liegen; er kann unter 6,0 μm , beispielsweise unter 5,5 μm , liegen.

[0163] Die gemäß der Erfindung verwendeten Kieselsäuren können einen Ultraschall-Desagglomerationsfaktor (F_{DS}) von über 3 ml, im Besonderen von über 3,5 ml, insbesondere von über 4,5 ml, aufweisen.

[0164] Ihr Ultraschall-Desagglomerationsfaktor (F_{DM}) kann über 6, im Besonderen über 7, insbesondere über 11, liegen.

[0165] Die als verstärkende Füllstoffe verwendeten Kieselsäuren gemäß der Erfindung können eine bestimmte Mikroporosität aufweisen; daher gilt für die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäuren üblicherweise $(S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}) \geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $\geq 15 \text{ m}^2/\text{g}$, beispielsweise $\geq 25 \text{ m}^2/\text{g}$.

- [0166]** Diese Mikroporosität ist im Allgemeinen nicht allzu groß; für die erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäuren gilt üblicherweise ($S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$) $< 50 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $< 40 \text{ m}^2/\text{g}$.
- [0167]** Der pH-Wert (gemessen gemäß der Norm ISO 787/9 (pH-Wert einer 5%igen Suspension in Wasser)) der erfindungsgemäßen Kieselsäuren kann zwischen 6,3 und 7,8, insbesondere zwischen 6,6 und 7,5, liegen.
- [0168]** Sie können eine Ölzahl DOP (bestimmt gemäß der Norm NF T 30-022 (März 1953) unter Verwendung von Dioctylphthalat) aufweisen, die meistens zwischen 220 und 330 ml/100 g, beispielsweise zwischen 240 und 300 ml/100 g, variiert.
- [0169]** Derartige Kieselsäuren, die als verstärkende Füllstoffe in Zusammensetzungen verwendet werden können, können mittels des neuartigen Herstellungsverfahrens, das weiter oben beschrieben wurde, hergestellt werden.
- [0170]** Bei den neuen Kieselsäuren zeigt sich, dass die Kieselsäuren mit großer spezifischer Oberfläche, die als verstärkende Füllstoffe in den Zusammensetzungen für Reifen gemäß der Erfindung verwendet werden, zu überraschenden und bei derartigen Oberflächen unerwarteten Verstärkungsgraden und Dispergierbarkeit führen, insbesondere wenn diese Zusammensetzungen in Laufstreifen von Personenfahrgreifern verwendet werden. Diese Kautschukzusammensetzungen ermöglichen daher deutlich verbesserte Kompromisse zwischen Reifenleistungseigenschaften.
- [0171]** Die gemäß der Erfindung verwendeten Kieselsäuren weisen vorzugsweise auch Folgendes auf: eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 130 und 300 m^2/g und eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 120 und 280 m^2/g . Beispielsweise weisen diese Kieselsäuren Folgendes auf: eine BET-Oberfläche zwischen 150 und 280 m^2/g und eine CTAB-Oberfläche zwischen 145 und 260 m^2/g .
- [0172]** Der physische Zustand, in dem die spezifischen verstärkenden Kieselsäuren vorliegen können, ist nicht ausschlaggebend, es kann sich dabei um Pulver, Mikroperlen, Körner, Pellets, Kügelchen oder jede andere verdichtete Form handeln, vorausgesetzt natürlich, die Art der Verdichtung verändert die wichtigsten oder vorzugsweise empfohlenen Eigenschaften für diese Füllstoffe nicht.
- [0173]** Beispielsweise können sie in Form von im Wesentlichen kugelförmigen Kügelchen mit einer mittleren Größe von mindestens 80 μm vorliegen.
- [0174]** Diese mittlere Größe der Kügelchen kann mindestens 100 μm , beispielsweise mindestens 150 μm , betragen; sie beträgt im Allgemeinen höchstens 300 μm und liegt vorzugsweise zwischen 100 und 270 μm . Diese mittlere Größe wird gemäß der Norm NF X 11507 (Dezember 1970) mittels Trockensiebanalyse und Durchmesserbestimmung entsprechend einer Siebrückstandssumme von 50% bestimmt.
- [0175]** Die als verstärkende Füllstoffe in den Zusammensetzungen der Reifen gemäß der Erfindung verwendbaren Kieselsäuren können auch in Pulverform mit einer mittleren Größe von mindestens 15 μm vorliegen; beispielsweise liegt die mittlere Größe zwischen 15 und 60 μm (insbesondere zwischen 20 und 45 μm) oder zwischen 30 und 150 μm (insbesondere zwischen 45 und 120 μm).
- [0176]** Des weiteren können sie in Form von Körnern mit einer Größe von mindestens 1 mm, insbesondere von zwischen 1 und 10 mm, entlang der Achse ihrer größten Abmessung (Längsachse) vorliegen.
- [0177]** Die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten und/oder die oben beschriebenen Eigenschaften aufweisenden Kieselsäuren übertragen insbesondere den Laufstreifen der erfindungsgemäßen Reifen, die sie enthalten, einen vom Gesichtspunkt der Reifenleistung aus betrachtet besonders interessanten Kompromiss zwischen Eigenschaften. Es wird einerseits eine signifikante und überraschende Verbesserung der Abriebfestigkeit und andererseits eine ebenso unerwartete Verringerung des Rollwiderstands der Laufstreifen für Reifen gemäß der Erfindung festgestellt.
- [0178]** Die oben genannte Kieselsäure kann vorteilhafterweise den gesamten anorganischen verstärkenden Füllstoff bilden.
- [0179]** Diese Kieselsäure kann aber auch gegebenenfalls mit mindestens einem anderen herkömmlichen anorganischen verstärkenden Füllstoff verwendet werden. In diesem Fall bildet die gemäß der Erfindung verwendete Kieselsäure vorzugsweise mindestens 50 Gew.% des gesamten anorganischen verstärkenden Füllstoffs,

noch bevorzugter mehr als 80 Gew.% des gesamten anorganischen verstärkenden Füllstoffs.

[0180] Als Beispiele für einen herkömmlichen anorganischen verstärkenden Füllstoff, der gegebenenfalls verwendet werden kann, werden insbesondere hoch dispergierbare Kieselsäuren angeführt, wie etwa die Kieselsäuren BV3380 und Ultrasil 7000 von Degussa, die Kieselsäuren Zeosil 1165MP und 1115MP von Rhodia, die Kieselsäure Hi-Sil 2000 von PPG, die Kieselsäuren Zeopol 8715 und 8745 von Huber, behandelte Fällungskieselsäuren, wie etwa die mit Aluminium „dotierten“ Kieselsäuren, die in der oben genannten Patentanmeldung EP-A-0 735 088 beschrieben sind, oder auch hoch dispergierbare verstärkende Aluminiumoxide, wie etwa die in der Patentanmeldung EP-A-0 810 258 beschriebenen, beispielsweise die Aluminiumoxide A125 oder CR125 von Baikowski.

[0181] Für Fachleute ist ersichtlich, dass als gleichwertiger Füllstoff für einen derartigen komplementären anorganischen verstärkenden Füllstoff auch ein verstärkender Füllstoff des organischen Typs verwendet werden kann, insbesondere ein Ruß für Reifen, mindestens teilweise mit einer anorganischen Schicht, insbesondere Kieselsäure, überzogen, wobei die Verwendung eines Kopplungsmittels zur Sicherstellung der Bindung mit dem Elastomer erforderlich ist.

[0182] Die Kieselsäure kann auch gemeinsam mit einem herkömmlichen Ruß von Reifengüte verwendet werden, insbesondere mit Rußen vom Typ HAF, ISAF und SAF, die herkömmlicherweise in Laufstreifen von Reifen verwendet werden (beispielsweise die Ruße N115, N134, N234, N339, N347 und N375). Der Ruß wird vorzugsweise in einem geringen Anteil verwendet, wobei der Anteil vorzugsweise zwischen 2 und 20 Gewichtsteilen, noch bevorzugter in einem Bereich von 5 bis 15 Gewichtsteilen, liegt. In den angegebenen Umfängen wird von den farbgebenden Eigenschaften (Schwarzfärbungsmittel) und den Anti-UV-Eigenschaften der Ruße profitiert, ohne die typischerweise von der Kieselsäure bereitgestellten Leistungseigenschaften zu beeinträchtigen.

[0183] Vorzugsweise liegt der Gesamtanteil des verstärkenden Füllstoffs (anorganischer verstärkender Füllstoff plus gegebenenfalls Ruß) in einem Bereich von 20 bis 300 Gewichtsteilen, noch bevorzugter von 30 bis 150 Gewichtsteilen, noch stärker bevorzugt von 50 bis 130 Gewichtsteilen (Teile in Gewichtsprozent des Elastomers), wobei der Optimalwert je nach Art des verwendeten anorganischen verstärkenden Füllstoffs und je nach vorgesehener Anwendung unterschiedlich ist: Es ist beispielsweise bekannt, dass der Verstärkungsgrad, der bei einem Fahrradreifen erwartet wird, deutlich unter dem liegt, der für Fahrten mit anhaltend hoher Geschwindigkeit erforderlich ist, beispielsweise bei einem Motorradreifen und einem Reifen für Personenwagen oder Nutzfahrzeuge, wie etwa Lastenfahrzeuge.

[0184] Für die Laufstreifen von Reifen, die für Fahrten mit hoher Geschwindigkeit geeignet sind, beträgt die Menge an nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellter und/oder die oben beschriebenen Eigenschaften aufweisender Kieselsäure vorzugsweise zwischen 30 und 120 Gewichtsteile, noch bevorzugter zwischen 40 und 100 Gewichtsteile.

II.3 Kopplungsmittel

[0185] Es wird in Erinnerung gerufen, dass unter „Kopplungsmittel“ (anorganischer Füllstoff/Elastomer) bekannterweise ein Mittel zu verstehen ist, das dazu in der Lage ist, eine ausreichende Bindung chemischer und/oder physikalischer Art zwischen dem anorganischen Füllstoff und dem Dienelastomer herzustellen; ein derartiges, mindestens bifunktionelles Kopplungsmittel weist beispielsweise die allgemeine, vereinfachte Formel „Y-T-X“ auf, worin:

- Y für eine funktionelle Gruppe („Y“-Funktion) steht, die imstande ist, sich physikalisch und/oder chemisch mit dem anorganischen Füllstoff zu verbinden, wobei eine derartige Bindung beispielsweise zwischen einem Siliciumatom des Kopplungsmittels und den Oberflächen-Hydroxylgruppen (OH) des anorganischen Füllstoffs (beispielsweise den Oberflächensilanolen, wenn es sich um Kieselsäure handelt) hergestellt werden kann;
- X für eine funktionelle Gruppe („X“-Funktion) steht, die imstande ist, sich physikalisch und/oder chemisch mit dem Dienelastomer zu verbinden, beispielsweise über ein Schwefelatom;
- T für eine zweiwertige organische Gruppe steht, die die Verbindung zwischen Y und X ermöglicht.

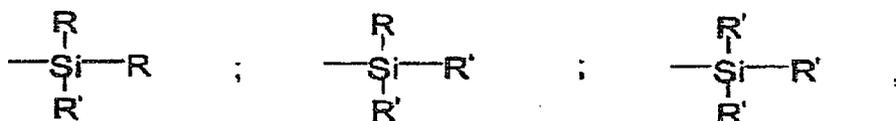
[0186] Es wird in Erinnerung gerufen, dass die Kopplungsmittel nicht mit einfachen Mitteln zum Überziehen des anorganischen Füllstoffs zu verwechseln sind, die bekannterweise die gegenüber dem anorganischen Füllstoff wirksame „Y“-Funktion aufweisen können, jedoch keine gegenüber dem Dienelastomer wirksame „X“-Funktion aufweisen.

[0187] Kopplungsmittel (Kieselsäure/Dienelastomer) mit unterschiedlichem Wirkungsgrad sind in zahlreichen Schriftstücken beschrieben und Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung wohl bekannt. Jedwedes Kopplungsmittel, das in den Dienkautschukverbindungen, die für die Herstellung von Reifenlaufstreifen verwendet werden können, wirksam die Bindung zwischen einem anorganischen verstärkenden Füllstoff, wie etwa Kieselsäure, und einem Dienelastomer gewährleisten kann, insbesondere polyfunktionelle Organosilane oder Polysiloxane, die die oben genannten X- und Y-Funktionen aufweisen, kann verwendet werden.

[0188] Insbesondere sind dabei Polysulfid-Silane, die gemäß ihrer speziellen Struktur als „symmetrisch“ oder „asymmetrisch“ bezeichnet werden, wie etwa jene zu erwähnen, die in den folgenden Patentschriften oder Patentanmeldungen beschrieben sind: FR 2 149 339, FR 2 206 330, US 3,842,111, US 3,873,489, US 3,987,103, US 3,997,581, US 4,002,594, US 4,072 701, US 4,129,585, US 5,580,919, US 5,583,245, US 5,650,457, US 5,663,358, US 5,663,395, US 5,663,396, US 5,674,932, US 5,675,014, US 5,684,171, US 5,684,172, US 5,696,197, US 5,708,053, US 5,892,085, EP 1 043 357.

[0189] Ohne dass die nachstehende Definition einschränkend ist, sind für die Umsetzung der Erfindung symmetrische Polysulfid-Silane besonders geeignet, die der folgenden allgemeinen Formel genügen: Z-A-S_n-A-z, worin:

- n 2 bis 8 beträgt;
- A ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest ist (vorzugsweise Alkylengruppen mit C₁-C₁₈ oder Arylengruppen mit C₆-C₁₂, im Besonderen Alkylene mit C₁-C₁₀, insbesondere C₁-C₄, im Besonderen Propylen);
- Z einer der folgenden Formeln genügt:



worin:

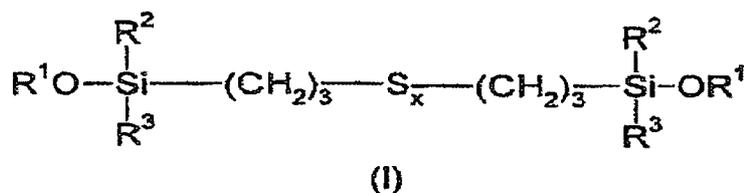
- die Reste R substituiert oder nicht substituiert, miteinander identisch oder voneinander unterschiedlich sind und für eine Alkylgruppe mit C₁-C₁₈, eine Cycloalkylgruppe mit C₅-C₁₈ oder eine Arylgruppe mit C₆-C₁₈ (vorzugsweise für Alkylgruppen mit C₁-C₆, Cyclohexyl oder Phenyl, im Besonderen für Alkylgruppen mit C₁-C₄, insbesondere für Methyl und/oder Ethyl) stehen;
- die Reste R' substituiert oder nicht substituiert, miteinander identisch oder voneinander unterschiedlich sind und für eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe mit C₁-C₁₈ oder eine Cycloalkoxygruppe mit C₅-C₁₈ (vorzugsweise für eine aus Hydroxyl, Alkoxy mit C₁-C₈ und Cycloalkoxy mit C₅-C₈ ausgewählte Gruppe, noch bevorzugter für eine aus Hydroxyl und Alkoxy mit C₁-C₄ ausgewählte Gruppe, insbesondere Methoxyl oder Ethoxyl) stehen.

[0190] Im Fall eines Gemischs der obigen Polysulfid-Silane der Formel (I), insbesondere von üblicherweise im Handel verfügbaren Gemischen, versteht es sich, dass der mittlere Wert von „n“ eine Bruchzahl ist, die vorzugsweise in einem Bereich von 2 bis 5 enthalten ist.

[0191] Als Beispiele für Polysulfid-Silane werden im Besonderen Polysulfide (insbesondere Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide) von Bis-(alkoxy(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄)-silyl-alkyl(C₁-C₄)) angeführt. Herkömmlicherweise werden in mit einem anorganischen Füllstoff verstärkten Dienkautschukverbindungen Polysulfide von Bis(3-trimethoxysilylpropyl) oder von Bis(3-triethoxysilylpropyl), wie etwa Tetrasulfid von Bis(3-triethoxysilylpropyl), kurz TESPT, oder Disulfid von Bis(triethoxysilylpropyl), kurz TESP, verwendet.

[0192] TESP wird beispielsweise von Degussa unter dem Handelsnamen Si75 (in Form eines Gemischs von Disulfid – 75 Gew.% – und Polysulfiden) oder von Witco unter dem Handelsnamen Silquest A1589 vertrieben. TESPT wird beispielsweise von Degussa unter dem Handelsnamen Si69 (oder X50S, wenn es im Gemisch mit 50 Gew.% Ruß vorliegt) oder von Osi Specialties unter dem Handelsnamen Silquest A1289 vertrieben (in beiden Fällen handelt es sich um ein handelsübliches Polysulfidgemisch mit einem mittleren Wert von n im Bereich von 4).

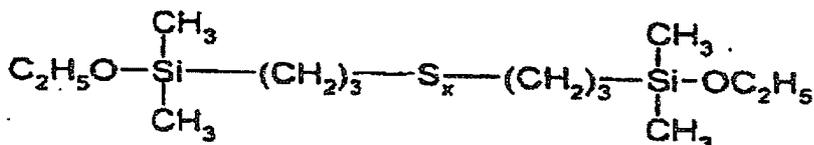
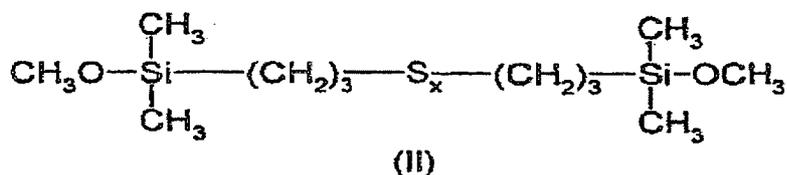
[0193] Die Anmelder haben im Zuge ihrer Forschungsarbeit unter Beweis gestellt, dass der Kompromiss zwischen Reifenleistungseigenschaften weiter verbessert werden kann, wenn das Kopplungsmittel aus Polysulfiden von Bis-Alkoxyalkylsilanen der oben beschriebenen allgemeinen Formel ausgewählt ist und der Formel (I) genügt:



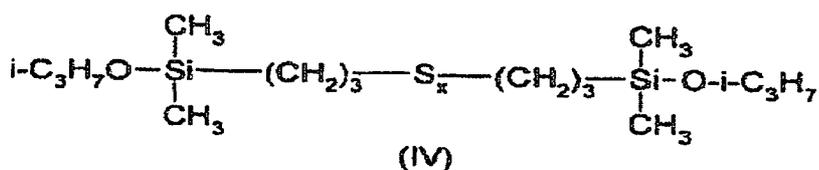
worin:

- die Symbole R¹ identisch oder unterschiedlich sind und jeweils für eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe stehen, die aus geradkettigen oder verzweigten Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und aus geradkettigen oder verzweigten Alkoxyalkylen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist;
- die Symbole R² und R³ identisch oder unterschiedlich sind und jeweils für eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe stehen, die aus geradkettigen oder verzweigten Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und dem Phenylrest ausgewählt sind;
- x eine ganze Zahl oder eine Bruchzahl zwischen 3 und 5 ist.

[0194] Somit ist das Kopplungsmittel vorteilhafterweise ein Tetrasulfid-Monoalkoxysilan, das der Formel (I) genügt und aus jenen der folgenden speziellen Formeln (II), (III) und (IV) ausgewählt ist:



(III) (kurz MESPT)



worin das Symbol x der allgemeinen Definition entspricht (der mittlere Wert von x liegt zwischen 3 und 5) und insbesondere den oben genannten bevorzugten Definitionen genügt (d. h. der mittlere Wert von x liegt in einem Bereich von 3,5 bis 4,5, noch bevorzugter in einem Bereich von 3,8 bis 4,2). Insbesondere ist das Kopplungsmittel Monoethoxydimethylsilylpropyltetrasulfid (kurz MESPT) der Formel $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_2]_2$, das monoethoxylierte Homologe des vorgenannten TESPT.

[0195] In dieser Formel III liegt x vorzugsweise in einem Bereich von 3,5 bis 4,5, noch bevorzugter in einem Intervall von 3,8 und 4,2.

[0196] Derartige Zusammensetzungen sowie deren Herstellungsverfahren sind umfassender in der internationalen Patentanmeldung (zum jetzigen Zeitpunkt nicht veröffentlicht) mit der Nummer PCT/EP02/03774 beschrieben.

[0197] Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung ist bekannt, wie der Gehalt des Kopplungsmittel in den Zusammensetzungen der Reifen der Erfindung in Abhängigkeit von der geplanten Anwendung, der Art des verwendeten Elastomers und der Menge der Kieselsäure, die gegebenenfalls durch einen anderen anorgani-

schen Füllstoff als komplementären verstärkenden Füllstoff ergänzt ist, einzustellen ist.

[0198] Das Kopplungsmittel wird vorzugsweise in einem Anteil von 0,5 bis 20 Gew.%, bezogen auf die Menge des anorganischen verstärkenden Füllstoffs, verwendet. Anteile von unter 15% ist besonders bevorzugt.

[0199] Um die Unterschiede hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und der Dichte der anorganischen verstärkenden Füllstoffe, die verwendet werden können, sowie die Molmassen der spezifischen Kopplungsmittel, die verwendet werden, zu berücksichtigen, ist es bevorzugt, den optimalen Anteil des Kopplungsmittels in Mol pro Quadratmeter des anorganischen verstärkenden Füllstoffs, gegebenenfalls für jeden anorganischen verstärkenden Füllstoff, der verwendet wird, festzulegen; dieser optimale Anteil wird ausgehend vom Gewichtsverhältnis [Kopplungsmittel/anorganischer verstärkender Füllstoff], der BET-Oberfläche des Füllstoffs und der Molmasse des Kopplungsmittels (hierin in Folge mit M gekennzeichnet) gemäß der folgenden bekannten Gleichung berechnet:

$$(\text{Mol/m}^2 \text{ anorg. Füllstoff}) = [\text{Kopplungsmittel/anorg. Füllstoff}]/(1/\text{BET}) \quad (1/M)$$

[0200] Somit liegt die Menge des in den Verbindungen der Reifen gemäß der Erfindung verwendeten Kopplungsmittels vorzugsweise zwischen 10^{-7} und 10^{-5} Mol pro m^2 des anorganischen verstärkenden Füllstoffs. Noch bevorzugter beträgt die Menge des Kopplungsmittels zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $5 \cdot 10^{-6}$ Mol pro m^2 gesamter anorganischer Füllstoff.

[0201] Unter Berücksichtigung der oben genannten Mengen beträgt im Allgemeinen der Gehalt an Kopplungsmittel vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gewichtsteilen. Unter dem angegebenen Mindestwert besteht die Gefahr einer nicht ausreichenden Wirksamkeit, während bei einem Wert über dem empfohlenen Höchstwert im Allgemeinen keine Verbesserung mehr beobachtet wird, aber die Kosten der Zusammensetzung steigen; aus diesen verschiedenen Gründen liegt der Gehalt noch bevorzugter zwischen 2 und 10 Gewichtsteilen.

[0202] Die Anmelder haben weiterhin unter Beweis gestellt, dass es möglich ist, die in einer Zusammensetzung für Laufstreifen, die mit einer gemäß dem oben beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellten und/oder die oben beschriebenen Merkmale aufweisenden Kieselsäure verstärkt ist, erforderliche Menge an Kopplungsmittel um 20% zu senken und dabei einen im Wesentlichen identischen Grad der Leistungseigenschaften des Reifens beizubehalten. Im Allgemeinen hat eine derartige Verringerung des Anteils an Kopplungsmittel in einer Zusammensetzung, die eine herkömmliche Kieselsäure enthält, eine Verminderung der Reifenleistungseigenschaften zur Folge. Dieser Aspekt stellt somit einen Vorteil der Zusammensetzungen im Hinblick auf die Kosten der Reifen dar.

[0203] Das verwendete Kopplungsmittel kann zuvor (über die „X“-Funktion“) auf dem Dienelastomer der Verbindung aufgepfropft werden, wobei dann das so funktionalisierte oder „vorgekoppelte“ Elastomer über die freie „Y“-Funktion für den anorganischen verstärkenden Füllstoff verfügt. Gleichmaßen kann das Kopplungsmittel auch zuvor auf den anorganischen verstärkenden Füllstoff aufgepfropft werden (über die „Y“-Funktion“), wobei dann der so „vorgekoppelte“ Füllstoff über die freien „X“-Funktionen mit dem Dienelastomer verbunden werden kann. Es ist jedoch insbesondere aufgrund der einfacheren Bearbeitbarkeit der Zusammensetzungen im Rohzustand die Verwendung des Kopplungsmittels im freien (d. h. nicht gepfropften) oder im auf dem anorganischen verstärkenden Füllstoff aufgepfropften Zustand bevorzugt.

[0204] Schlussendlich kann das Kopplungsmittel gegebenenfalls gemeinsam mit einem „Kopplungsaktivierungsmittel“ verwendet werden, d. h. mit einer Verbindung (einzelne Verbindung oder ein Gemisch von Verbindungen), die die Wirksamkeit des Ersteren verbessert (vgl. beispielsweise die oben erwähnten Patentanmeldungen WO00/5300 und WO00/5301).

II.4 Verschiedene Additive

[0205] Es versteht sich, dass die Elastomerzusammensetzungen für Reifen gemäß der Erfindung auch alle oder einige der üblicherweise in Dienkautschukzusammensetzungen, die insbesondere der Herstellung von Laufstreifen für Reifen dienen, enthalten, wie beispielsweise Strecköle, Weichmacher, Schutzmittel, wie etwa Ozonschutzwachse, chemische Ozonschutzmittel, Antioxidantien, Ermüdungsschutzmittel, Haftvermittler, Kopplungsaktivierungsmittel, Verstärkungsharze, Methylenakzeptoren und/oder -donatoren, ein Vernetzungssystem auf Basis von Schwefel oder Donatoren von Schwefel und/oder Peroxid und/oder Bismaleimiden, Vulkanisationsbeschleuniger und Vulkanisationsaktivatoren. Der in der Erfindung verwendeten Kieselsäure kann auch, falls erforderlich, ein herkömmlicher heller Füllstoff zugeordnet werden, der gering oder gar nicht verstär-

kend wirkt, beispielsweise Teilchen von Ton, Betonit, Talk, Kreide und Kaolin, die beispielsweise in gefärbten Laufstreifen von Reifen verwendet werden können.

[0206] Die Elastomerzusammensetzungen können auch als Ergänzung zu den zuvor beschriebenen Kopplungsmitteln Überzugsmittel für anorganische Füllstoffe, die beispielsweise nur die Y-Funktion aufweisen, oder noch allgemeiner Hilfsmittel für die Bearbeitbarkeit enthalten, die bekannterweise dazu verwendet werden können, durch eine Verbesserung der Dispersion des anorganischen verstärkenden Füllstoffs in der Kautschukmatrix und eine Senkung der Viskosität der Zusammensetzungen ihre Fähigkeit zur Bearbeitbarkeit im Rohzustand zu verbessern; solche Mittel, die vorzugsweise in einem Anteil zwischen 0,5 und 3 Gewichtsteilen verwendet werden, sind beispielsweise Alkylalkoxysilane, insbesondere Alkyltriethoxysilane, wie etwa 1-Octyltriethoxysilan, vertrieben von Degussa-Hüls unter dem Handelsnamen Dynasylan Octeo, oder 1-Hexadecyltriethoxysilan, vertrieben von Degussa-Hüls unter dem Handelsnamen Si216, Polyole, Polyether (beispielsweise Polyethylenglykole), primäre, sekundäre oder tertiäre Amine (beispielsweise Trialkanolamine) und hydroxylierte oder hydrolysierbare Polyorganosiloxane, beispielsweise α,ω -Dihydroxypolyorganosiloxane (insbesondere α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxane).

II.5 Herstellung der Kautschukzusammensetzungen und der Laufstreifen

[0207] Die Elastomerzusammensetzungen für Reifen werden in geeigneten Mischern unter Verwendung von zwei aufeinander folgenden Herstellungsstufen hergestellt, die Fachleuten auf dem Gebiet der Erfindung wohl bekannt sind; einer ersten Stufe der thermomechanischen Bearbeitung oder Knetung (manchmal auch als „nicht produktive“ Stufe bezeichnet) bei hohen Temperaturen bis zu einer Maximaltemperatur (mit T_{\max} gekennzeichnet) zwischen 110°C und 190°C, vorzugsweise zwischen 130°C und 180°C, gefolgt von einer zweiten Stufe der mechanischen Bearbeitung (manchmal auch als „produktive Stufe“ bezeichnet) bei niedrigeren Temperaturen, typischerweise unter 110°C, beispielsweise zwischen 40°C und 100°C, einer Endfertigungsstufe, im Zuge derer das Vernetzungs- oder Vulkanisations-Basisystem eingebracht wird; diese Stufen sind beispielsweise in den oben erwähnten Patentanmeldungen EP 501 227, EP 735 088, WO00/05300 oder WO00/05301 beschrieben.

[0208] Das Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die in der Erfindung verwendete Kieselsäure (nur diese oder gemeinsam mit einem anderen anorganischen verstärkenden Füllstoff oder einem Ruß) und das Kopplungsmittel in der so genannten nicht produktiven ersten Stufe durch Kneten in das Dienelastomer eingebaut werden, d. h. mindestens diese verschiedenen Basisbestandteile werden in einem oder in mehreren Malen in den Mischer eingebracht und thermomechanisch verknetet, bis eine Maximaltemperatur zwischen 110°C und 190°C, vorzugsweise zwischen 130°C und 180°C, erreicht ist.

[0209] Um ein Beispiel zu geben wird die erste (nicht produktive) Stufe in einem einzigen thermomechanischen Schritt ausgeführt, in Zuge dessen zunächst alle notwendigen Basisbestandteile (Dienelastomer, anorganischer verstärkender Füllstoff und Kopplungsmittel) in einen geeigneten Mischer, etwa einen gewöhnlichen Innenmischer, eingebracht werden und danach, beispielsweise nach 1 bis 2 Minuten des Knetens, die etwaigen Überzugsmittel oder ergänzenden Mittel zur Bearbeitbarkeit und verschiedene andere Additive, mit Ausnahme des Vernetzungs- oder Vulkanisationssystems), eingeführt werden; ist die Rohdichte der Kieselsäure im Allgemeinen gering, so kann es von Vorteil sein, sie in zwei oder mehreren Teilschritten einzubringen.

[0210] Ein zweiter Schritt (oder auch mehrere Schritte) der thermomechanischen Bearbeitung kann nach Abfallen des Gemischs und Zwischenkühlung (Kühlungstemperatur vorzugsweise unter 100°C) im Innenmischer ausgeführt werden, mit dem Ziel, die Zusammensetzungen einer ergänzenden thermomechanischen Behandlung zu unterziehen, um insbesondere die Dispersion des anorganischen verstärkenden Füllstoffs und seines Kopplungsmittels in der Elastomermatrix weiter zu verbessern. Die Gesamtdauer des Knetens beträgt in dieser nicht produktiven Stufe vorzugsweise zwischen 2 und 10 Minuten.

[0211] Nach Abkühlen des so erhaltenen Gemischs wird das Vernetzungs- oder Vulkanisationssystem bei niedrigen Temperaturen im Allgemeinen in einen externen Mischer, etwa ein Mischwalzwerk, eingebracht; das Ganze wird nun einige Minuten lang, beispielsweise zwischen 5 und 15 Minuten, gemischt (produktive Stufe).

[0212] Das Vernetzungssystem oder korrekt ausgedrückt das Vulkanisationssystem basiert vorzugsweise auf Schwefel und einem primären Vulkanisationsbeschleuniger, insbesondere einem Beschleuniger vom Typ Sulfenamid. Zu diesem Basisvulkanisationssystem kommen verschiedene bekannte sekundäre Vulkanisationsbeschleuniger oder -aktivatoren, wie etwa Zinkoxid, Stearinsäure, Guanidinderivate (insbesondere Diphenylgua-

nidin) usw., die im Laufe der ersten, nicht produktiven Stufe und/oder im Laufe der produktiven Stufe eingebracht werden. Schwefel wird vorzugsweise in einem Anteil zwischen 0,5 und 10 Gewichtsteilen, noch bevorzugter zwischen 0,5 und 5,0 Gewichtsteilen, beispielsweise zwischen 0,5 und 3,0 Gewichtsteilen verwendet, wenn die Erfindung auf einen Laufstreifen für Reifen angewendet wird. Der primäre Vulkanisationsbeschleuniger wird vorzugsweise in einem Anteil zwischen 0,5 und 10 Gewichtsteilen, noch bevorzugter zwischen 0,5 und 5,0 Gewichtsteilen, verwendet, wenn die Erfindung insbesondere auf einen Laufstreifen für Reifen angewendet wird.

[0213] Zusammenfassend umfasst das Verfahren zur Herstellung einer Dienkautschukzusammensetzung des Reifens gemäß der Erfindung die folgenden Schritte:

- i. das Einbauen in ein Dienelastomer im Laufe eines ersten, so genannten „nicht produktiven“ Schritts:
 - eines anorganischen Füllstoffs als verstärkenden Füllstoff, der zur Gänze oder teilweise aus einer Kieselsäure besteht, die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt ist und/oder die oben definierten Merkmale aufweist,
 - und eines Kopplungsmittels, das die Bindung zwischen dem anorganischen Füllstoff und dem Dienelastomer gewährleistet;
- ii. das thermomechanische Kneten des Ganzen in einem oder in mehreren Malen, bis eine Maximaltemperatur zwischen 110°C und 190°C erreicht ist;
- iii. das Abkühlen des Ganzen auf eine Temperatur von unter 100°C;
- iv. das darauf folgende Einbauen eines Vernetzungs- oder Vulkanisationssystems im Laufe eines zweiten, so genannten „produktiven“ Schritts;
- v. das Kneten des Ganzen, bis eine Maximaltemperatur von unter 110°C erreicht ist.

[0214] Die so erhaltene Endzusammensetzung wird daraufhin beispielsweise in Form von Platten (Dicke von 2 bis 3 mm) oder dünnen Bahnen aus Kautschuk zur Messung ihrer physikalischen und mechanischen Eigenschaften, insbesondere für eine Charakterisierung im Labor, kalandriert oder zur Ausbildung von Gummiprofilen extrudiert, die direkt für die Herstellung halbfertiger Produkte verwendet werden, etwa für Laufstreifen, oberste Karkassenlagen, Seitenwände, Gewebelagen, Wülste, Protectorsstreifen, Schläuche oder dichtende Gummiinnenseelen für schlauchlose Reifen.

[0215] Die Vulkanisierung oder Härtung der Kautschukzusammensetzung, insbesondere des mit dieser umgesetzten Laufstreifens oder des Reifens, wird auf bekannte Weise vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 130°C und 200°C und vorzugsweise unter Druck während eines ausreichend langen Zeitraums, der insbesondere je nach Härtungstemperatur des verwendeten Vulkanisationssystems, der Vulkanisationskinetik der in Betracht gezogenen Zusammensetzung und der Größe des Reifens beispielsweise zwischen 5 und 90 min variieren kann, durchgeführt.

[0216] Die zuvor beschriebenen Dienkautschukzusammensetzungen für Reifen auf Kieselsäurebasis werden vorteilhafterweise für die Herstellung von Laufstreifen für die Reifen gemäß der Erfindung verwendet. In diesem Fall bilden sie im Allgemeinen die Gesamtheit des Laufstreifens. Die Erfindung betrifft jedoch genauso Fälle, in denen die Kautschukzusammensetzungen nur einen Teil eines Laufstreifens vom Verbundtyp bilden, der beispielsweise aus unterschiedlichen, transversal benachbarten Streifen oder aus zwei radial übereinander gelegten Schichten unterschiedlichen Aufbaus gebildet ist, wobei der mit Kieselsäure verstärkte Teil beispielsweise die radial äußere Schicht des Laufstreifens, die ab Beginn des Rollens des neuen Reifens in Berührung mit dem Untergrund gerät, oder im Gegenteil dazu die radial innere Schicht, die danach mit dem Untergrund in Berührung gerät, bilden kann.

[0217] Es versteht sich, dass die vorliegende Erfindung die zuvor beschriebenen Reifen sowohl im so genannten „Rohzustand“ (d. h. vor der Härtung) als auch im „gehärteten“ oder vulkanisierten Zustand (d. h. nach der Vulkanisation) betrifft.

III AUSFÜHRUNGSBEISPIELE DER ERFINDUNG

III.1 Herstellung der Füllstoffe

III.1.1 Beispiel 1:

[0218] In ein 25-l-Reaktionsgefäß aus nicht rostendem Stahl werden 10 l gereinigtes Wasser eingebracht. Die Lösung wird auf 80°C gebracht. Die gesamte Reaktion wird bei dieser Temperatur durchgeführt. Schwefelsäure 80 g/l wird unter Rühren (350 U/min, Propellerrühren) zugesetzt, bis der pH-Wert 4 beträgt.

[0219] Über 35 Minuten hinweg werden gleichzeitig eine Natriumsilicatlösung (Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ gleich 3,52) mit einer Konzentration von 230 g/l mit einer Rate von 76 g/min und Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l mit einer so eingestellten Rate, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums einen Wert von 4 beibehält, in das Reaktionsgefäß eingetragen. In der 30. Minute des Zusetzens wird die Rührgeschwindigkeit auf 450 U/min gebracht.

[0220] Am Ende der 35 Minuten des gleichzeitigen Zusetzens wird das Eintragen von Säure beendet, bis der pH-Wert einen Wert von 9 erreicht. Dann wird auch die Zugabe von Silicat beendet. Nun wird das Ganze 15 Minuten lang mit einem pH-Wert von 9 reifen gelassen. Am Ende der Reifung wird die Rührgeschwindigkeit auf 350 U/min gebracht.

[0221] Danach wird der pH-Wert durch Zusetzen von Schwefelsäure auf 8 gebracht. Dann wird 40 Minuten lang erneut ein Schritt des gleichzeitigen Zusetzens von Natriumsilicat mit einer Rate von 76 g/min (das gleiche Natriumsilicat wie beim ersten Schritt des gleichzeitigen Zusetzens) und von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l mit einer so eingestellten Rate, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums einen Wert von 8 beibehält, durchgeführt.

[0222] Am Ende dieses Schritts des gleichzeitigen Zusetzens wird das Reaktionsmedium durch Schwefelsäure 80 g/l auf einen pH-Wert von 4 gebracht. Nun wird das Reaktionsmedium 10 Minuten lang mit einem pH-Wert von 4 reifen gelassen. 250 ml 1%iges Flockungsmittels FA 10 (Polyoxyethylen mit einer Molmasse von $5 \cdot 10^6$ g) werden in der 3. Minute der Reifung zugesetzt.

[0223] Die Aufschlämmung wird filtriert und im Vakuum gewaschen (Feststoffgehalt 16,7%). Nach Verdünnung (Feststoffgehalt 13%) wird der erhaltene Filterkuchen mechanisch aufgeschlossen. Die erhaltene Aufschlämmung wird mittels eines Turbinensprührockners sprühgetrocknet.

[0224] Die erhaltene Kieselsäure (Füllstoff B) weist die folgenden Eigenschaften auf:

BET-Oberfläche: 240 m^2/g

CTAB-Oberfläche: 221 m^2/g

d_w : 79 nm

XDC-Modus: 39 nm

Breite Ld (XDC): 1,62

Porenverteilungsbreite Idp: 1,42

Breite L'd (XDC): 1,27

L/IF: 0,62

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,74

Porenvolumen V_{80} : 1,69 cm^3/g

$N_{\text{SiOH}/\text{nm}^2}$: 3,90

Sears-Zahl $\times 1000/\text{BET-Oberfläche}$: 42,9

α : 0,00626 $\mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$

\varnothing_{50S} (nach Ultraschall-Desagglomeration): 4,8 μm

F_{DS} : 4,6 ml

III.1.2 Beispiel 2:

[0225] In ein 2000-l-Reaktionsgefäß werden 700 l Brauchwasser eingebracht. Die Lösung wird durch Direkteinispritzung von Dampf auf 80°C erhitzt. Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l wird unter Rühren (95 U/min) zugesetzt, bis der pH-Wert 4 beträgt.

[0226] Über 35 Minuten hinweg werden gleichzeitig eine Natriumsilicatlösung (Gewichtsverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ gleich 3,52) mit einer Konzentration von 230 g/l mit einer Rate von 190 l/h und Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l mit einer so eingestellten Rate, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums einen Wert von 4 beibehält, in das Reaktionsgefäß eingetragen.

[0227] Am Ende der 35 Minuten des gleichzeitigen Zusetzens wird das Eintragen von Säure beendet, bis der pH-Wert einen Wert von 8 erreicht. Dann wird 40 Minuten lang erneut ein Schritt des gleichzeitigen Zusetzens von Natriumsilicat mit einer Rate von 190 l/h (das gleiche Natriumsilicat wie beim ersten Schritt des gleichzeitigen Zusetzens) und von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l mit einer so eingestellten Rate, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums einen Wert von 8 beibehält, durchgeführt.

[0228] Am Ende dieses Schritts des gleichzeitigen Zusetzens wird das Reaktionsmedium durch Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l auf einen pH-Wert von 5,2 gebracht. Nun wird das Medium 5 Minuten lang mit einem pH-Wert von 5,2 reifen gelassen.

[0229] Die Aufschlämmung wird filtriert und in der Filterpresse gewaschen (Feststoffgehalt des Kuchens 22%). Der erhaltene Kuchen wird durch Zusetzen einer Menge von Natriumaluminat, die einem Gewichtsverhältnis von Al/SiO₂ von 0,3% entspricht, aufgeschlossen. Die erhaltene Aufschlämmung wird mittels eines Düsenprühtrockners sprühgetrocknet.

[0230] Die in Form von im Wesentlichen kugelförmigen Kügelchen erhaltene Kieselsäure (Füllstoff C) weist die folgenden Eigenschaften auf:

BET-Oberfläche: 222 m²/g

CTAB-Oberfläche: 200 m²/g

d_w: 68 nm

XDC-Modus: 34 nm

Breite Ld (XDC): 1,0

Porenverteilungsbreite Idp: 1,51

Breite L'd (XDC): 0,93

L/IF: 0,70

V_(d5-d50)/V_(d5-d100): 0,71

Porenvolumen V₈₀: 1,44 cm³/g

N_{SiOH/nm²}: 4,50

Sears-Zahl × 1000/BET-Oberfläche: 31,5

α: 0,00566 μm⁻¹ .mn⁻¹

φ_{50S} (nach Ultraschall-Desagglomeration): 4,8 μm

F_{DS}: 5,4 ml

φ_{50M} (nach Ultraschall-Desagglomeration): 5,0 μm

F_{DM}: 11,5 ml

III.1.3 Beispiel 3:

[0231] In ein 25-l-Reaktionsgefäß aus nicht rostendem Stahl werden 10 l einer Natriumsilicatlösung (Gewichtsverhältnis SiO₂/Na₂O gleich 3,53) mit einer Konzentration von 5 g/l eingebracht. Die Lösung wird auf 80°C gebracht. Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l wird unter Rühren (300 U/min, Propellerrühren) zugesetzt, bis der pH-Wert 4,2 beträgt.

[0232] Über 35 Minuten hinweg werden gleichzeitig eine Natriumsilicatlösung (Gewichtsverhältnis SiO₂/Na₂O gleich 3,53) mit einer Konzentration von 230 g/l mit einer Rate von 50 g/min und Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l mit einer so eingestellten Rate, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums einen Wert von 4,2 beibehält, in das Reaktionsgefäß eingetragen.

[0233] Am Ende der 35 Minuten des gleichzeitigen Zusetzens wird das Eintragen der Säure beendet, bis der pH-Wert einen Wert von 9 erreicht. Dann wird auch die Zugabe des Silicats beendet. Nun wird das Ganze 15 Minuten lang mit einem pH-Wert von 9 reifen gelassen, wobei die Temperatur schrittweise (in 15 Minuten) von 80 auf 90°C, was der Wert ist, bei dem die restliche Reaktion durchgeführt wird, angehoben wird.

[0234] Danach wird der pH-Wert durch Zusetzen von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l auf 8 gebracht. Dann wird 50 Minuten lang erneut ein Schritt des gleichzeitigen Zusetzens von Natriumsilicat mit einer Rate von 50 g/min (das gleiche Natriumsilicat wie beim ersten Schritt des gleichzeitigen Zusetzens) und von Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l mit einer so eingestellten Rate, dass der pH-Wert des Reaktionsmediums einen Wert von 8 beibehält, durchgeführt.

[0235] Am Ende dieses Schritts des gleichzeitigen Zusetzens wird das Reaktionsmedium durch Schwefelsäure mit einer Konzentration von 80 g/l auf einen pH-Wert von 4 gebracht. Nun wird das Reaktionsmedium 10 Minuten lang mit einem pH-Wert von 4 reifen gelassen.

[0236] Die Aufschlämmung wird filtriert und im Vakuum gewaschen (Feststoffgehalt des Kuchens 16,8%). Nach Verdünnung (Feststoffgehalt 10%) wird der erhaltene Filterkuchen mechanisch aufgeschlossen. Die erhaltene Aufschlämmung wird mittels eines Turbinensprühtrockners sprühgetrocknet.

[0237] Die erhaltene Kieselsäure (Füllstoff D) weist die folgenden Eigenschaften auf:

BET-Oberfläche: 174 m²/g

CTAB-Oberfläche: 170 m²/g

d_w: 98 nm

XDC-Modus: 41 nm nm

Breite Ld (XDC): 3,1

Porenverteilungsbreite I_{dp}: 1,42

Breite L'd (XDC): 2,27

L/IF: 0,78

$V_{(d5-d50)}/V_{(d5-d100)}$: 0,78

Porenvolumen V₈₀: 1,38 cm³/g

N_{SiOH/nm²}: 4,40

Sears-Zahl × 1000/BET-Oberfläche: 50,6

α: 0,00883 μm⁻¹ .mn⁻¹

ø_{50S} (nach Ultraschall-Desagglomeration): 4,3 μm

F_{DS}: 3,7 ml

III.2 Verwendete Füllstoffe

[0238] Gewisse Eigenschaften der in den folgenden Beispielen verwendeten Füllstoffe sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

[0239] Der mit A gekennzeichnete Füllstoff ist eine herkömmliche hoch dispergierbare Kieselsäure mit großer spezifischer Oberfläche (BET von etwa 160 m²/g) als anorganischer Referenzfüllstoff für die Verstärkung der Laufstreifen von „Grünen Reifen“ (Kieselsäure „Zeosil 1165MP“ von Rhodia).

[0240] Die Füllstoffe B, C und D sind die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen hoch dispergierbaren Kieselsäuren. Diese verschiedenen Kieselsäuren erfüllen vorteilhafterweise alle folgenden Merkmale:

- (a) eine BET-Oberfläche im Bereich von 130 bis 300 m²/g, insbesondere von 150 bis 280 m²/g;
- (b) eine CTAB-Oberfläche im Bereich von 120 bis 280 m²/g, insbesondere von 140 bis 260 m²/g;
- (c) eine mittlere Teilchengröße d_w im Bereich von 20 bis 300 nm, insbesondere von 40 bis 150 nm;
- (d) eine Teilchengrößenverteilung, sodass

$$d_w \geq (16\ 500/\text{CTAB}) - 30$$

gilt;

(e) eine Porosität, die das Kriterium

$$L/IF \geq -0,0025 \text{ CTAB} + 0,85$$

erfüllt;

(f) einen Silanolanteil pro Flächeneinheit, gekennzeichnet mit N_{SiOH/nm²}, sodass

$$N_{\text{SiOH/nm}^2} \leq -0,027 \text{ CTAB} + 10,5$$

gilt;

(g) eine Desagglomerationsgeschwindigkeit α von mindestens gleich 0,0035 μm⁻¹ .mn⁻¹ oder gar von mindestens 0,0037 μm⁻¹ .mn⁻¹

[0241] Die folgende Tabelle bildet eine zusammenfassende Darstellung der in den Versuchen verwendeten Füllstoffe.

In den Versuchen verwendete Füllstoffe

	A	B	C	D
Kieselsäure-Füllstoff				
BET-Oberfläche (m ² /g)	160	240	222	174
CTAB-Oberfläche (m ² /g)	155	221	200	170
d_w (nm)	59	79	68	98
L/IF	0,39	0,62	0,70	0,78
$N_{SiOH/nm}^2$	8,10	3,90	4,50	4,40
α ($\mu m^{-1} \cdot min^{-1}$)	0,0049	0,00626	0,00566	0,00883

III.3 Herstellung von Bismonoethoxydimethylsilylpropyltetrasulfid

[0242] Bismonoethoxydimethylsilylpropyltetrasulfid wird als Kopplungsmittel in den Versuchen 2 verwendet.

Es wird gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung (zum jetzigen Zeitpunkt nicht veröffentlicht) mit der Nummer PCT/EP02/03774 beschriebenen Verfahren hergestellt.

[0243] In ein 3-l-Glasreaktionsgeäß mit Doppelummantelung, das mit einem Kühler, einem mechanischen Rührer (Turbinenrührer von Rushton), einem Thermopaar, einem Gaszuleitungsrohr (Argon oder H₂S) und einem Einlass für die peristaltische Pumpe ausgestattet ist, werden 91,9 g Natriumethanolat (1,352 Mol, dem Äquivalent von 2 Mol pro 1 Mol H₂S) in 21%iger (Masseprozent) Lösung in Ethanol (438 g) und 250 ml Toluol im Argonstrom am Boden eingeführt.

[0244] Das Ganze wird gerührt (200–300 U/min). Eine Masse von 65 g Schwefel (2,031 Mol, dem Äquivalent von 3 Mol pro Mol H₂S) werden zugesetzt. Nach Spülung der Leitungen mit Argon wird H₂S (23 g, d. h. 0,676 Mol) über 45 bis 60 Minuten hinweg über ein eintauchendes Rohr einperlen gelassen. Die Lösung geht von einer orangen Färbung mit gelb-orangen Teilchen auf eine dunkelbraune Färbung ohne Teilchen über.

[0245] Im Argonstrom wird das Gemisch 1 Stunde lang auf 60°C erhitzt, um die Umwandlung in nichtwässriges Na₂S₄ zu vervollständigen. Das Reaktionsmedium geht von einer dunkelbraunen Farbe auf eine rot-braune Farbe mit braunen Teilchen über. Das Reaktionsmedium wird nun mithilfe eines Kühlmittels (bei 10–15°C) abgekühlt, bis es eine Temperatur im Bereich von 20°C erreicht.

[0246] Eine Masse von 244 g γ -Chlorpropylethoxydimethylsilan (1,352 Mol, dem Äquivalent von 2 Mol pro Mol H₂S) wird über 30 Minuten mittels einer peristaltischen Pumpe zugesetzt (10 ml/min). Das Reaktionsmedium wird anschließend 4 Stunden lang auf 75 ± 2°C erhitzt. Im Laufe des Versuchs fällt NaCl aus. Nach den 4 Stunden des Erhitzens wird das Medium auf Umgebungstemperatur (20–25°C) abgekühlt. Es nimmt eine orange Farbe mit gelben Teilchen an.

[0247] Nach Abscheiden des Reaktionsmediums wird es in einem Filter aus nicht rostendem Stahl über Cellulosekarton unter Stickstoffdruck filtriert. Der Kuchen wird mit zweimal 100 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat von rotbrauner Farbe wird im Vakuum verdampft (Maximaldruck = 3 – 4 · 10² Pa – Maximaltemperatur = 70°C).

[0248] Eine Masse von 280 g Bismonoethoxydimethylsilylpropyltetrasulfid (0,669 Mol) wird so in Form eines gelb-orangen Öls erhalten. Diese Verbindung wird als Kopplungsmittel in den folgenden Versuchen 2 verwendet.

III.4 Herstellung der Zusammensetzungen

[0249] Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wird auf folgende Weise vorgegangen: In einen zu 70% befüllten Innenmischer, wo die Ausgangstemperatur des Gefäßes in etwa 60°C beträgt, werden zuerst das Dienelastomer (oder gegebenenfalls das Gemisch aus Dienelastomeren), dann der verstärkende Füllstoff und das Kopplungsmittel und nach etwa ein bis zwei Minuten des Knetens die verschiedenen anderen Zutaten mit Ausnahme des Schwefels und des primären Sulfenamidbeschleunigers eingebracht. Dann wird in ein oder zwei Schritten eine thermomechanische Bearbeitung (nicht produktive Stufe) durchgeführt (die Gesamtdauer des Knetens beträgt in etwa 7 min), bis eine obere Grenztemperatur von etwa 160–165°C erreicht ist.

[0250] Das so erhaltene Gemisch wird gewonnen und abgekühlt, anschließend werden Schwefel und der Sulfenamidbeschleuniger in einem externen Mischer (Homofinitionsvorrichtung) bei 30°C zugesetzt, wobei das Ganze 3 bis 4 Minuten lang gemischt wird (produktive Stufe).

[0251] Die Zusammensetzungen werden anschließend in Form von Platten (Dicke 2 bis 3 mm) zur Messung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften kalandriert oder direkt in Form von Laufstreifen für Reifen extrudiert.

[0252] In den folgenden Versuchen bildet die HD-Kieselsäure vorteilhafterweise die Gesamtheit des anorganischen verstärkenden Füllstoffs, gemeinsam mit einem geringen Anteil an Ruß (unter 10 Gewichtsteilen).

III.5 Versuche

III.5.1 Versuche 1:

[0253] Diese Versuche haben das Ziel, die verbesserten Eigenschaften einer Elastomerzusammensetzung auf der Basis einer gemäß der Erfindung verwendeten HD-Kieselsäure im Vergleich mit einer Vergleichs-

sammensetzung unter Verwendung einer herkömmlichen HD-Kieselsäure für Laufstreifen von „Grünen Reifen“ unter Beweis zu stellen.

[0254] Dafür werden zwei Dienkautschukverbindungen (SBR/BR-Verschnitt), die der Herstellung von Laufstreifen für Personenwagenreifen dienen, verglichen:

- Zusammensetzung C-1 (Vergleich), die die Kieselsäure A enthält;
- Zusammensetzung C-2 (Erfindung), die die Kieselsäure B enthält.

[0255] Die Tabellen 1 und 2 im Anhang geben in Reihenfolge die Formulierung der verschiedenen Zusammensetzungen (Tabelle 1 – Anteile der verschiedenen Produkte in Gewichtsteilen) und ihre Eigenschaften vor und nach der 40 Minuten langen Härtung bei 150°C (Tabelle 2) an.

[0256] [Fig. 1](#) zeigt die Modulkurven (in MPa) als Funktion der Längung (in %); diese Kurven sind mit C1 und C2 gekennzeichnet und entsprechen der Zusammensetzung C-1 bzw. C-2.

[0257] Die Untersuchung der Ergebnisse in Tabelle 2 zeigt für die gemäß der Erfindung verwendete Zusammensetzung, verglichen mit der herkömmlichen Vergleichszusammensetzung, folgende Merkmale:

- eine Viskosität im Rohzustand (97 UM), die im Vergleich zu C-1 (93 UM) zwar höher ist, was sich aber durch die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Kieselsäure und somit der möglichen Kontaktfläche erklären lässt, jedoch erstaunlich viel geringer ist, als bei einer derartigen Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zu erwarten gewesen wäre. Dies bedeutet eine verbesserte Verarbeitbarkeit von B bei einer derartigen spezifischen Oberfläche;
- eine mit dem Füllstoff B erhaltene Kopplungsrate zwischen Füllstoff und Elastomer, die höher als die mit dem herkömmlichen Füllstoff A erhaltene ist (veranschaulicht durch den Wert von Bound Rubber BR);
- in Bezug auf C-1 ähnliche rheometrische Eigenschaften, wie durch die Werte von T_5 , t_i , t_{90} , $t_{90} - t_i$ und schlussendlich K veranschaulicht ist;
- Verstärkungseigenschaften nach der Härtung, die zumindest gleichwertig sind mit jenen der herkömmlichen Vergleichszusammensetzung C-1: gleichwertige Shore-Härte, aber Module unter starker Verformung (MA100, MA300), die leicht höher sind, und ein identisches Verhältnis MA300/MA100, was Indikatoren für eine gute Verstärkungsqualität sind, die durch die gemäß der Erfindung verwendete HD-Kieselsäure bereitgestellt wird;
- schlussendlich deutlich verbesserte Hystereseigenschaften (Verringerung von ΔG^* und $\tan(\delta)_{\max}$), was von großer Bedeutung ist und für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung nach unerwarteter ist.

[0258] Die [Fig. 1](#) im Anhang bestätigt diese Resultate mit einem höheren Modul für die Zusammensetzung C-2 (Kurve C2 über der Kurve C1 jenseits von 100%) bei Längungen von 100% und mehr, was eine starke Wechselwirkung zwischen dem Dienelastomer und der gemäß der Erfindung verwendeten HD-Kieselsäure belegt.

[0259] Diese Ergebnisse müssen nun echten Rolltests der Laufstreifen gegenübergestellt werden, die im nachstehenden Test dargelegt sind.

Rolltest:

[0260] Die oben genannten Zusammensetzungen C-1 und C-2 werden in diesem Test als Laufstreifen von Radialreifen für Personenfahrzeuge mit den Maßen 175/70 R14 (Geschwindigkeitsindex T) verwendet, die auf herkömmliche und in allen Punkten identische Weise hergestellt wurden, mit Ausnahme der den Laufstreifen bildenden Kautschukzusammensetzung: Zusammensetzung C-1 für die „Grünen Reifen“ als Vergleichsreifen (mit P-1 gekennzeichnet) und Zusammensetzung C-2 für die Reifen gemäß der Erfindung (mit P-2 gekennzeichnet).

[0261] Zunächst wurden Reifen an einem Gerät getestet, um ihren Rollwiderstand zu ermitteln. Anschließend wurde die Abriebfestigkeit der Reifen am Fahrzeug getestet.

[0262] Die Ergebnisse der Rolltests sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

[0263] Zunächst ist festzustellen, dass der Rollwiderstand des Reifens um 4% verbessert ist, was signifikant ist und Synonym mit einer Verringerung des Kraftstoffverbrauchs eines mit erfindungsgemäßen Reifen ausgestatteten Fahrzeugs ist.

[0264] Danach wurden die Reifen einem Rollen auf der Straße an einem Personenfahrzeug der Marke Citroën Xsara unterworfen, um die Abriebfestigkeit zu bestimmen. Wie bekannt ist, steht die Abriebfestigkeit des Laufstreifens im Zuge des Rollens des Reifens in direktem Zusammenhang mit dem Grad der Verstärkung, den der verstärkende Füllstoff und das diesem zugeordnete Kopplungsmittel bewirken. Mit anderen Worten ist die Messung der Abriebfestigkeit ein hervorragender, wenn nicht gar der aufgrund der Bewertung am fertigen Produkt beste Indikator für die allgemeine Leistung des verwendeten anorganischen Füllstoffs.

[0265] Es ist ferner eine sehr deutliche Verbesserung der Abriebfestigkeit von 14% im Vergleich zu dem mit dem herkömmlichen Vergleichsmaterial (Kieselsäure A) erhaltenen Ergebnis festzustellen. Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung werden einen derartigen Anstieg der Abriebfestigkeit als besonders groß und überraschend einstufen.

[0266] Die technischen Eigenschaften, die bei einigen Zusammensetzungen und Laufstreifen der Reifen gemäß der Erfindung im Vergleich zu jenen herkömmlicher Zusammensetzungen und Laufstreifen nach dem Stand der Technik deutlich verbessert sind, bieten einen für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung besonders interessanten und unerwarteten Kompromiss zwischen Eigenschaften.

III.5.2 Versuche 2:

[0267] Diese Versuche haben das Ziel, die noch stärker verbesserten Eigenschaften einer Elastomerezusammensetzung auf der Basis einer gemäß der Erfindung verwendeten HD-Kieselsäure, die Bismonoethoxydimethylsilylpropyltetrasulfid (MESPT) als Kopplungsmittel enthält, im Vergleich mit einer Elastomerezusammensetzung auf der Basis der gleichen gemäß der Erfindung verwendeten HD-Kieselsäure sowie mit einer Vergleichszusammensetzung unter Verwendung einer herkömmlichen HD-Kieselsäure für Laufstreifen von „Grünen Reifen“, wobei diese beiden Zusammensetzungen TESPT als Kopplungsmittel enthalten, unter Beweis zu stellen.

[0268] Dafür werden drei Dienkautschukverbindungen (SBR/BR-Verschnitt), die der Herstellung von Laufstreifen für Personenwagenreifen dienen, verglichen:

- Zusammensetzung C-3 (Vergleich), die die Kieselsäure A und TESPT enthält;
- Zusammensetzung C-4 (Erfindung), die die Kieselsäure C und TESPT enthält;
- Zusammensetzung C-5 (Erfindung), die die Kieselsäure C und MESPT enthält.

[0269] Die Tabellen 4 und 5 im Anhang geben in Reihenfolge die Formulierung der unterschiedlichen Zusammensetzungen (Tabelle 4 – Anteile der verschiedenen Produkte in Gewichtsteilen) und ihre Eigenschaften vor und nach der 40 Minuten langen Härtung bei 150°C (Tabelle 5) an. Die Anteile der Kopplungsmittel sind in Iso-Molzahl in den Zusammensetzungen C-4 und C-5 angegeben.

[0270] Die Untersuchung der Ergebnisse in Tabelle 5 zeigt Folgendes:

- eine im Wesentlichen identische Viskosität im Rohzustand der beiden Zusammensetzungen für Reifen gemäß der Erfindung C-4 und C-5, die erstaunlich nahe an jener der herkömmlichen Zusammensetzung C-3 liegt, während die spezifische Oberfläche der erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäure und somit auch die mögliche Kontaktfläche deutlich größer ist als jene der herkömmlichen Kieselsäure. Dies bedeutet eine verbesserte Verarbeitbarkeit der Kieselsäure C bei einer derartigen spezifischen Oberfläche;
- eine mit dem Füllstoff C erhaltene Kopplungsrate zwischen Füllstoff und Elastomer, die höher als die mit dem herkömmlichen Füllstoff A erhaltene ist (veranschaulicht durch den Wert von Bound Rubber BR);
- eine deutliche Verbesserung der Härtungskinetik durch Verwenden der erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäure C gemeinsam mit MESPT als Kopplungsmittel im Vergleich zur Härtungskinetik einer Zusammensetzung, in der TESPT einer herkömmlichen Kieselsäure, oder aber auch einer erfindungsgemäß verwendeten Kieselsäure zugeordnet ist;
- Verstärkungseigenschaften nach der Härtung, die zumindest gleichwertig sind mit jenen der herkömmlichen Vergleichszusammensetzung C-1: gleichwertige Shore-Härte, aber Module unter starker Verformung (MA100, MA300), die leicht höher sind, und ein ähnliches Verhältnis MA300/MA100, was Indikatoren für eine gute Verstärkungsqualität sind, die durch die gemäß der Erfindung verwendete HD-Kieselsäure bereitgestellt wird;
- schlussendlich deutlich verbesserte Hystereseeigenschaften (Verringerung von ΔG^* und $\tan(\delta)_{\max}$), was von großer Bedeutung ist und für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung noch unerwarteter ist, bei der Zusammensetzung, in der die erfindungsgemäß verwendete Kieselsäure gemeinsam mit MESPT verwendet wird, und zwar nicht nur im Vergleich zur herkömmlichen Vergleichszusammensetzung, sondern auch im Vergleich zu einer Zusammensetzung für Reifen gemäß der Erfindung, in der die Kieselsäure gemeinsam mit TESPT verwendet wird.

[0271] Diese Ergebnisse müssen nun echten Rolltests der Laufstreifen gegenübergestellt werden, die im nachstehenden Test dargelegt sind.

Rolltest:

[0272] Die oben genannten Zusammensetzungen C-3, C-4 und C-5 werden in diesem Test als Laufstreifen von Radialreifen für Personenfahrzeuge mit den Maßen 175/70 R14 (Geschwindigkeitsindex T) verwendet, die auf herkömmliche und in allen Punkten identische Weise hergestellt wurden, mit Ausnahme der den Laufstreifen bildenden Kautschukzusammensetzung: Zusammensetzung C-3 für die „Grünen Reifen“ als Vergleichsreifen (mit P-3 gekennzeichnet) und die Zusammensetzungen C-4 und C-5 für die Reifen gemäß der Erfindung (mit P-4 und P-5 gekennzeichnet).

[0273] Zunächst wurden Reifen an einem Gerät getestet, um ihren Rollwiderstand zu ermitteln. Anschließend wurde die Abriebfestigkeit der Reifen am Fahrzeug getestet.

[0274] Die Ergebnisse der Rolltests sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

[0275] Zunächst ist festzustellen, dass der Rollwiderstand der Reifen gemäß der Erfindung im Vergleich zum herkömmlichen Vergleichsreifen deutlich verbessert ist, was Synonym mit einer Verringerung des Kraftstoffverbrauchs eines mit erfindungsgemäßen Reifen ausgestatteten Fahrzeugs ist. Auch wird eine zusätzliche, signifikante Verbesserung um 3% festgestellt, wenn der Kieselsäure MESPT anstatt des herkömmlichen TESPT als Kopplungsmittel zugeordnet wird. Dies ist Synonym mit einer noch deutlicheren Verringerung des Kraftstoffverbrauchs eines mit erfindungsgemäßen Reifen ausgestatteten Fahrzeugs, in denen die den Laufstreifen bildende Kautschukzusammensetzung MESPT als Kopplungsmittel enthält. Für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung sind derartige Verbesserungen signifikant und unerwartet.

[0276] Danach werden die Reifen einem Rollen auf der Straße an einem Personenfahrzeug der Marke Peugeot 306 unterworfen, um die Abriebfestigkeit zu bestimmen. Wie bekannt ist, steht die Abriebfestigkeit des Laufstreifens im Zuge des Rollens des Reifens in direktem Zusammenhang mit dem Grad der Verstärkung, den der verstärkende Füllstoff und das diesem zugeordnete Kopplungsmittel bewirken. Mit anderen Worten ist die Messung der Abriebfestigkeit ein hervorragender, wenn nicht gar der aufgrund der Bewertung am fertigen Produkt beste Indikator für die allgemeine Leistung des verwendeten anorganischen Füllstoffs.

[0277] Es ist ferner eine sehr deutliche Verbesserung der Abriebfestigkeit der Reifen gemäß der Erfindung von 9 bis 10% im Vergleich zu dem mit dem herkömmlichen Vergleichsmaterial (Kieselsäure A) erhaltenen Ergebnis festzustellen. Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung werden einen derartigen Anstieg der Abriebfestigkeit als besonders groß und überraschend einstufen.

[0278] Die Verbesserung des Kompromisses zwischen Leistungseigenschaften der Laufstreifen von Reifen gemäß der Erfindung, in denen ein spezifisches Kopplungsmittel, MESPT, gemeinsam mit der Kieselsäure verwendet wird, im Vergleich zu Laufstreifen von Reifen gemäß der Erfindung, in denen herkömmliches TESPT als Kopplungsmittel gemeinsam mit der Kieselsäure verwendet wird, ist signifikant und überraschend.

[0279] Die technischen Eigenschaften, die bei einigen Zusammensetzungen und Laufstreifen der Reifen gemäß der Erfindung im Vergleich zu jenen herkömmlicher Zusammensetzungen und Laufstreifen nach dem Stand der Technik deutlich verbessert sind, bieten einen für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung besonders interessanten und unerwarteten Kompromiss zwischen Eigenschaften.

III.5.3 Versuche 3:

[0280] Diese Versuche haben das Ziel, die verbesserten Eigenschaften einer Elastomerzusammensetzung auf der Basis einer gemäß der Erfindung verwendeten HD-Kieselsäure im Vergleich mit einer Vergleichszusammensetzung unter Verwendung einer herkömmlichen HD-Kieselsäure für Laufstreifen von „Grünen Reifen“ unter Beweis zu stellen, wobei die beiden Kieselsäuren ähnliche spezifische Oberflächen aufweisen.

[0281] Dafür werden zwei Dienkautschukverbindungen (SBR/BR-Verschnitt), die der Herstellung von Laufstreifen für Personewagenreifen dienen, verglichen:

- Zusammensetzung C-6 (Vergleich), die die Kieselsäure A enthält;
- Zusammensetzung C-7 (Erfindung), die die Kieselsäure D enthält.

[0282] Die Tabellen 7 und 8 im Anhang geben in Reihenfolge die Formulierung der verschiedenen Zusammensetzungen (Tabelle 7 – Anteile der verschiedenen Produkte in Gewichtsteilen) und ihre Eigenschaften vor und nach der 40 Minuten langen Härtung bei 150°C (Tabelle 8) an.

[0283] Die Untersuchung der Ergebnisse in Tabelle 8 zeigt für die Zusammensetzung für Reifen gemäß der Erfindung, verglichen mit der herkömmlichen Vergleichszusammensetzung, folgende Merkmale:

- eine Viskosität im Rohzustand und eine Kopplungsrate zwischen Füllstoff und Elastomer, die im Wesentlichen identisch sind mit jenen der herkömmlichen Vergleichszusammensetzung;
- ähnliche, ja sogar bessere rheometrische Eigenschaften als jene der herkömmlichen Vergleichszusammensetzung, wie durch die Werte von $t_{90} - t_i$ und schlussendlich K veranschaulicht ist, mit einer gesteigerten Kinetik für die gleiche spezifische Oberfläche;
- Verstärkungseigenschaften, die leicht besser sind als jene der herkömmlichen Vergleichszusammensetzung, wie die Werte des Verhältnisses MA100 und MA300 zeigen;
- schlussendlich deutlich verbesserte Hystereseigenschaften (Verringerung von ΔG^* und $\tan(\delta)_{\max}$), was von großer Bedeutung ist, für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung noch unerwarteter ist und auf eine Verbesserung des Kompromisses zwischen Leistungseigenschaften Rollwiderstand/Abriebfestigkeit schließen lässt.

[0284] Die Eigenschaften der Zusammensetzung des Reifens gemäß der Erfindung im Rohzustand und im gehärteten Zustand bieten im Vergleich zur herkömmlichen Zusammensetzung nach dem Stand der Technik einen sehr guten, für Fachleute auf dem Gebiet der Erfindung hoch interessanten Kompromiss.

TABELLE 1:

Zusammensetzung Nr.	C-1	C-2
SBR (1)	82,6	82,6
BR (2)	30	30
Kieselsäure A	80	-
Kieselsäure B	-	80
Ruß (3)	6	6
aromatisches Öl (4)	20	20
TESPT (5)	6,4	8,8
DPG (6)	1,5	2
ZnO	2,5	2,5
Stearinsäure	2	2
Paraffin (7)	1,5	1,5
Antioxidans (8)	2,0	2,0
Schwefel	1	1
Beschleuniger (9)	2	2

(1) SSBR mit 59,5% Polybutadienmotiven 1–2; 26,5% Styrol; $T_g = -29^\circ\text{C}$

70 Gewichtsteile trockenes SBR, verstreckt mit 18 Gew.% aromatischem Öl (ergibt eine Gesamtheit von SSBR + Öl von gleich 82,6 Gewichtsteilen);

(2) BR mit 4,3% 1–2; 2,7% trans; 93% cis 1–4 ($T_g = -106^\circ\text{C}$);

(3) Ruß N234;

(4) aromatisches Öl in freier Form („Enerflex 65“ von BP);

(5) TESPT („Si69“ von Degussa);

(6) Diphenylguanidin („Vulcacit D“ von Bayer);

(7) Gemisch aus makro- und mikrokristallinen Ozonschutzwachsen;

(8) N-1,3-Dimethylbutyl-N-phenyl-para-phenylendiamin („Santoflex 6-PPD“ von Flexsys);

(9) N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (Flexsys: „Santocure“ CBS).

TABELLE 2:

Zusammensetzung Nr.	C-1	C-2
Eigenschaften vor Härtung		
Mooney	93	97
BR (%)	49	63
t_i (min)	9,0	9,5
t_{90} (min)	22,4	25,3
$t_{90} - t_i$ (min)	13,4	15,8
K (min^{-1})	0,17	0,15
Eigenschaften nach Härtung		
Shore-Härte	66,5	67
MA10 (MPa)	5,70	5,63
MA100 (MPa)	1,73	1,89
MA300 (MPa)	2,09	2,29
MA300/MA100	1,21	1,21
ΔG^*	4,85	3,65
$\tan(\delta)_{\max}$ (40°C)	0,300	0,266

TABELLE 3:

Eigenschaften (in relativen Einheiten)	P-1	P-2
Rollwiderstand	100	104
Abriebfestigkeit	100	114

(ein Wert über 100 zeigt eine Leistungsverbesserung an)

TABELLE 4:

Zusammensetzung Nr.	C-3	C-4	C-5
SBR (1)	82,5	82,5	82,5
BR (2)	30	30	30
Kieselsäure A (3)	80		
Kieselsäure C (4)		80	80
Ruß (5)	6	6	6
aromatisches Öl (6)	20,0	20,0	20,0
TESPT (7)	6,4	8,7	
MESPT (8)			6,8
DPG (9)	1,5	2	2
ZnO	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	2	2	2
Paraffin (10)	1,5	1,5	1,5
Antioxidans (11)	2,0	2,0	2,0
Schwefel	1,1	1,1	1,1
Beschleuniger (12)	2,0	2,0	2,0

- (1) SSBR mit 59,5% Polybutadienmotiven 1–2; 26,5% Styrol; $T_g = -29^\circ\text{C}$
 75 Gewichtsteile trockenes SBR, verstreckt mit 18 Gew.% aromatischem Öl (ergibt eine Gesamtheit von SSBR + Öl von gleich 88,5 Gewichtsteilen);
- (2) BR mit 4,3% 1–2; 2,7% trans; 93% cis 1–4 ($T_g = -106^\circ\text{C}$);
- (3) Vergleichskieselsäure A: Typ „HDS“ – „Zeosil“ 1165MP von Rhodia in Form von Mikroperlen (BET und CTAB: in etwa 150–160 m^2/g);
- (4) Kieselsäure C gemäß der Erfindung ...
- (5) Ruß N234;
- (6) aromatisches Öl in freier Form („Enerflex 65“ von BP);
- (7) TESPT („Si69“ von Degussa);
- (8) MESPT (synthetisiert gemäß III.4)
- (9) Diphenylguanidin („Vulcacit D“ von Bayer);
- (10) Gemisch aus makro- und mikrokristallinen Ozonschutzwachsen;
- (11) N-1,3-Dimethylbutyl-N-phenyl-para-phenylendiamin („Santoflex 6-PPD“ von Flexsys);
- (12) N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (Flexsys: „Santocure“ CBS).

TABELLE 5:

Zusammensetzung Nr.	C-3	C-4	C-5
Eigenschaften vor Härtung			
Mooney	101	99	99,5
T5 (min)	16	14	16
BR (%)	50	60,5	59,2
t_i (min)	7,9	6,91	8,22
t_{90} (min)	20,9	22,7	18,92
$t_{90} - t_i$ (min)	13	15,79	10,7
K (min^{-1})	0,180	0,150	0,220
Eigenschaften nach Härtung			
Shore-Härte	65,4	66,7	66,5
MA10 (MPa)	5,25	5,75	5,8
MA100 (MPa)	1,74	2,08	2,05
MA300 (MPa)	2,15	2,59	2,65
MA300/MA100	1,24	1,25	1,29
ΔG^*	4,02	3,61	3,14
$\tan(\delta)_{\max}$ (40°C)	0,274	0,249	0,226

TABELLE 6:

Eigenschaften (in relativen Einheiten)	P-3	P-4	P-5
Rollwiderstand	100	103	106
Abriebfestigkeit	100	110	109

(ein Wert über 100 zeigt eine Leistungsverbesserung an)

TABELLE 7:

Zusammensetzung Nr.	C-6	C-7
SBR (1)	103,12	103,12
BR (2)	25	25
Kieselsäure A (3)	80	-
Kieselsäure D (4)	-	80
Ruß (5)	1	1
aromatisches Öl (6)	5,13	5,13
TESPT (7)	6,4	7,00
DPG (8)	1,5	1,64
ZnO	2,5	2,5
Stearinsäure	2,0	2,0
Antioxidans (9)	1,9	1,9
Schwefel	1,1	1,1
Beschleuniger (10)	2,0	2,0

(1) SSBR mit 58% Polybutadienmotiven 1–2; 25% Styrol; $T_g = -25^\circ\text{C}$

SBR verstreckt mit 37,5 Gewichtsteilen aromatischem Öl (d. h. 75 Gewichtsteile SSBR + 28,12 Gewichtsteile Öl);

(2) BR mit 4,3% 1–2; 2,7% trans; 93% cis 1–4 ($T_g = -106^\circ\text{C}$);

(3) Vergleichskieselsäure A: Typ „HDS“ – „Zeosil“ 1165MP von Rhodia in Form von Mikroperlen (BET und CTAB: in etwa 150–160 m^2/g);

(4) Kieselsäure D gemäß der Erfindung;

(5) Ruß N234;

(6) aromatisches Öl in freier Form („Enerflex 65“ von BP);

(7) TESPT („Si69“ von Degussa);

(8) Diphenylguanidin („Vulcacit D“ von Bayer);

(9) N-1,3-Dimethylbutyl-N-phenyl-para-phenylendiamin („Santoflex 6-PPD“ von Flexsys);

(10) N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid (Flexsys: „Santocure“ CBS).

TABELLE 8:

Zusammensetzung Nr.	C-6	C-7
Eigenschaften vor Härtung		
Mooney	104	103
BR (%)	54,2	56,9
t_i (min)	12,8	15,1
t_{90} (min)	31,5	31,2
$t_{90} - t_i$	18,7	16,1
K (min^{-1})	0,123	0,143
Eigenschaften nach Härtung		
Shore-Härte	69,2	66,6
MA10 (MPa)	6,4	5,28
MA100 (MPa)	1,8	1,95
MA300 (MPa)	2,05	2,25
MA300/MA100	1,14	1,15
ΔG^*	5,02	2,63
$\tan(\delta)_{\text{max}}$ (23°C)	0,330	0,262

Patentansprüche

1. Reifen, der eine Kautschukzusammensetzung auf der Basis von mindestens einem Dienelastomer, einem anorganischen verstärkenden Füllstoff und einem Kopplungsmittel, das die Bindung zwischen dem anorganischen Füllstoff und dem Elastomer gewährleistet, enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass der anorganische Füllstoff mindestens eine Kieselsäure umfasst, die die folgenden Merkmale aufweist:

- (a) eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 45 und 400 m^2/g ;
- (b) eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 40 und 380 m^2/g ;
- (c) eine mittlere Teilchengröße (massebezogen), gekennzeichnet mit d_w , von 20 bis 300 nm;
- (d) eine Teilchengrößenverteilung, sodass

$$d_w \geq (16\,500/\text{CTAB}) - 30$$

gilt;

- (e) eine Porosität, die das Kriterium

$$L/\text{IF} \geq -0,0025 \text{ CTAB} + 0,85$$

erfüllt (worin L und IF für die Breite der Porenverteilung bzw. den Feinheitsindex stehen);

- (f) einen Silanolanteil pro Flächeneinheit, gekennzeichnet mit $N_{\text{SiOH/nm}^2}$, sodass

$$N_{\text{SiOH/nm}^2} \leq -0,027 \text{ CTAB} + 10,5$$

gilt.

2. Reifen nach Anspruch 1, wobei die Kieselsäure eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 80 und 300 m^2/g und eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 70 und 280 m^2/g aufweist.

3. Reifen nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Kieselsäure eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 130 und 300 m^2/g und eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 120 und 280 m^2/g aufweist.

4. Reifen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Kieselsäure eine spezifische BET- und eine spezifische CTAB-Oberfläche, gekennzeichnet mit S_{BET} bzw. S_{CTAB} , aufweist, die der Gleichung $(S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}) \geq 5$ m^2/g genügen.

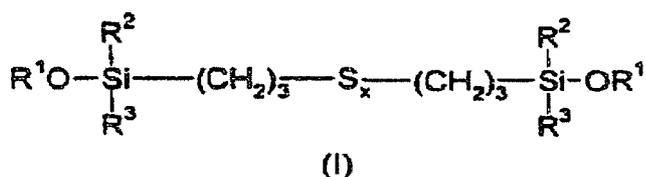
5. Reifen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Kieselsäure eine spezifische BET- und eine spezifische CTAB-Oberfläche aufweist, die der Gleichung $(S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}) < 50 \text{ m}^2/\text{g}$ genügen.

6. Reifen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Kieselsäure eine Desagglomerationsgeschwindigkeit, die mit α gekennzeichnet ist und in einem Test der so genannten Ultraschall-Desagglomeration im Pulsbetrieb (1 s ON, 1 s OFF) bei 100%iger Leistung einer 600-W-Ultraschallsonde gemessen wird, von mindestens $0,0035 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ aufweist.

7. Reifen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Kautschukzusammensetzung zudem Ruß umfasst.

8. Reifen nach Anspruch 7, wobei der Anteil an Ruß zwischen 2 und 20 Gewichtsteilen beträgt und vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 15 Gewichtsteilen liegt.

9. Reifen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Kopplungsmittel aus Polysulfid-Alkoxysilanen der Formel:



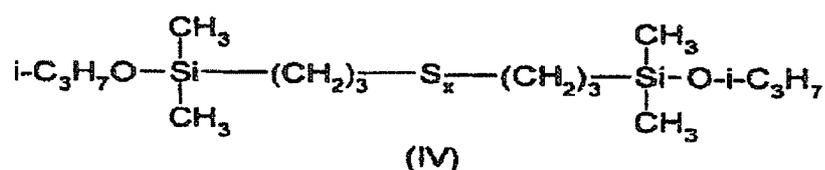
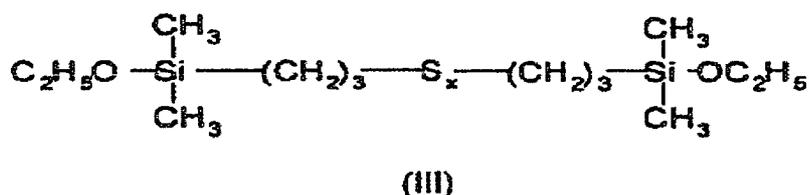
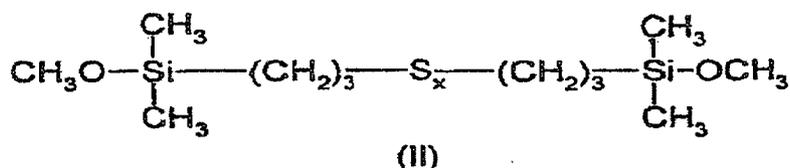
worin:

– die Symbole R^1 identisch oder unterschiedlich sind und jeweils für eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe stehen, die aus geradkettigen oder verzweigten Alkylen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und aus geradkettigen oder verzweigten Alkoxyalkylen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist;

– die Symbole R^2 und R^3 identisch oder unterschiedlich sind und jeweils für eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe stehen, die aus geradkettigen oder verzweigten Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und dem Phenylrest ausgewählt ist;

– x eine ganze Zahl oder eine Bruchzahl zwischen 3 und 5 ist, ausgewählt ist.

10. Reifen nach Anspruch 9, wobei das Kopplungsmittel aus jenen der folgenden speziellen Formeln (II), (III) oder (IV) ausgewählt ist:



worin das Symbol x eine ganze Zahl oder eine Bruchzahl zwischen 3 und 5 ist und vorzugsweise in einem Bereich von 3,5 bis 4,5 liegt.

11. Reifen nach Anspruch 10, wobei das Kopplungsmittel Monoethoxydimethylsilylpropyltetrasulfid der Formel (III) ist.

12. Reifen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Kautschukzusammensetzung im Laufstreifen des Reifens vorhanden ist.

13. Verwendung einer Kieselsäure zur Herstellung oder Verstärkung eines Reifens, die die folgenden Merkmale aufweist:

- (a) eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 45 und 400 m²/g;
- (b) eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 40 und 380 m²/g;
- (c) eine mittlere Teilchengröße (massebezogen), gekennzeichnet mit d_w , von 20 bis 300 nm;
- (d) eine Teilchengrößenverteilung, sodass

$$d_w \geq (16\,500/\text{CTAB}) - 30$$

gilt;

(e) eine Porosität, die das Kriterium

$$L/IF \geq -0,0025 \text{ CTAB} + 0,85$$

erfüllt;

(f) einen Silanolanteil pro Flächeneinheit, gekennzeichnet mit $N_{\text{SiOH/nm}^2}$, sodass

$$N_{\text{SiOH/nm}^2} \leq -0,027 \text{ CTAB} + 10,5$$

gilt.

14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei die Kieselsäure eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 80 und 300 m²/g und eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 70 und 280 m²/g aufweist.

15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, wobei die Kieselsäure eine spezifische BET-Oberfläche zwischen 130 und 300 m²/g und eine spezifische CTAB-Oberfläche zwischen 120 und 280 m²/g aufweist.

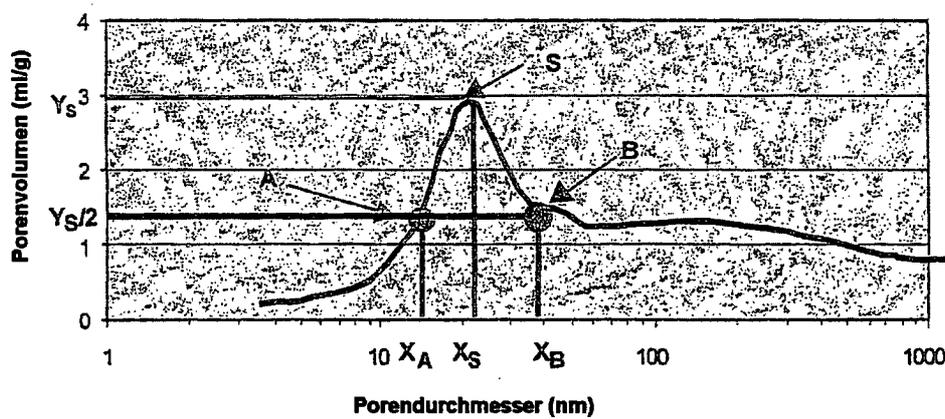
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei die Kieselsäure eine spezifische BET- und eine spezifische CTAB-Oberfläche, gekennzeichnet mit S_{BET} bzw. S_{CTAB} , aufweist, die der Gleichung $(S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}) \geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ genügen.

17. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei die Kieselsäure eine spezifische BET- und eine spezifische CTAB-Oberfläche aufweist, die der Gleichung $(S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}) < 50 \text{ m}^2/\text{g}$ genügen.

18. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsäure eine Desagglomerationsgeschwindigkeit, die mit α gekennzeichnet ist und in einem Test der so genannten Ultraschall-Desagglomeration im Pulsbetrieb (1 s ON, 1 s OFF) bei 100%iger Leistung einer 600-W-Ultraschallsonde gemessen wird, von mindestens $0,0035 \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ aufweist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIGUR 1



FIGUR 2

