



(12) **Gebrauchsmusterschrift**

(21) Aktenzeichen: **20 2020 006 028.3**
(22) Anmeldetag: **27.07.2020**
(67) aus Patentanmeldung: **EP 20 18 7906.1**
(47) Eintragungstag: **16.05.2024**
(45) Bekanntmachungstag im Patentblatt: **27.06.2024**

(51) Int Cl.: **C08L 9/06 (2006.01)**
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01)
C08L 45/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
16/524,284 **29.07.2019** **US**

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
**The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron,
OH, US**

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:
Kutsch, Bernd, Dipl.-Phys., 54329 Konz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Kautschukzusammensetzung und Luftreifen**

(57) Hauptanspruch: Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung zur Verwendung in einer Lauffläche eines Luftreifens, wobei die Kautschukzusammensetzung, basierend auf 100 Gewichtsteilen Elastomer (phr), umfasst:

(A) von 70 bis 90 phr eines lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuks mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) im Bereich von -85 °C bis -50 °C;

(B) von 15 bis 30 phr eines Naturkautschuks oder synthetischen Polyisoprens;

(C) von 0 bis 30 phr eines cis-1,4-Polybutadiens mit einem T_g im Bereich von -110 °C bis -90 °C;

(D) von 1 bis 10 phr eines Pflanzenöls als Prozessöl;

(E) von 55 bis 80 phr eines Kohlenwasserstoffharzes mit einem T_g von mindestens 30 °C;

(F) von 90 bis 150 phr Kieselsäure; und

(G) 1 bis 20 phr Ruß.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Es ist sehr wünschenswert, dass Reifen eine gute Nassrutschfestigkeit, einen geringen Rollwiderstand und gute Verschleißseigenschaften aufweisen. Bisher war es sehr schwierig, die Verschleißseigenschaften eines Reifens zu verbessern, ohne seine Nassrutschfestigkeit und Traktionseigenschaften zu beeinträchtigen. Diese Eigenschaften hängen in hohem Maße von den dynamischen viskoelastischen Eigenschaften der für die Herstellung des Reifens verwendeten Kautschuke ab.

[0002] Um den Rollwiderstand zu verringern und die Verschleißseigenschaften von Reifen zu verbessern, werden bei der Herstellung von Kautschukverbindungen, die für die Reifenlauffläche geeignet sind, traditionell Kautschuke mit einem hohen Rückprallvermögen verwendet. Um andererseits die Rutschfestigkeit eines Reifens auf nasser Fahrbahn zu erhöhen, werden in der Regel Kautschuke mit hohem Energieverlust in der Lauffläche des Reifens verwendet. Um diese beiden viskoelastisch widersprüchlichen Eigenschaften auszugleichen, werden in der Regel Mischungen aus verschiedenen Arten von synthetischem und natürlichem Kautschuk in Reifenlaufflächen verwendet.

[0003] Manchmal werden Reifen mit Laufflächen gewünscht, um die Traktion auf verschneiten Oberflächen zu verbessern. Für Reifenlaufflächen können verschiedene Kautschukzusammensetzungen vorgeschlagen werden. Hier besteht die Herausforderung darin, die Steifigkeit im vulkanisierten Zustand solcher Kautschukzusammensetzungen, die für die Laufflächen verwendet werden, zu verringern, die sich darin zeigt, dass sie einen niedrigeren Speichermodul G' bei -20 °C besitzen, wenn die Lauffläche für den Einsatz bei niedrigen Temperaturen im Winter, insbesondere für das Fahren auf Schnee, vorgesehen ist.

[0004] Es wird davon ausgegangen, dass man vor großen Herausforderungen steht, um solche Reifenlaufflächenkautschukzusammensetzungen bereitzustellen, die sowohl die Nasstraktion bei gleichzeitiger Förderung der Leistung bei niedrigen Temperaturen (z. B. im Winter) aufrechterhalten.

Anwendbare Normen und Definitionen

[0005] Die Glasübergangstemperatur (T_g) für Polymere oder Elastomere wird als Peak-Mittelpunkt mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) bei einer Temperaturanstiegsrate von 10 °C pro Minute gemäß ASTM D7426 oder gleichwertig bestimmt.

[0006] Die Glasübergangstemperatur (T_g) für Harze wird als Peak-Mittelpunkt mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) bei einer Temperaturanstiegsrate von 10 °C pro Minute gemäß ASTM D6604 oder gleichwertig bestimmt.

[0007] Die Glasübergangstemperatur (T_g) für Öle wird als Peak-Mittelwert mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) bei einer Temperaturanstiegsrate von 10 °C pro Minute gemäß ASTM E1356 oder gleichwertig bestimmt.

[0008] Die BET-Oberfläche durch Stickstoffadsorption wird gemäß ASTM D6556 oder gleichwertig bestimmt.

[0009] Die Shore-A-Härte wird nach ASTM D2240 oder gleichwertig bestimmt.

[0010] Der Rückprall wurde mit einem Zwick Roell™ 5109 Rückprallprüfgerät nach DIN 53512 bei der angegebenen Temperatur gemessen.

[0011] G' und $\tan \delta$ wurden mit einem RPA 2000™ Rubber Process Analyzer der Firma Alpha Technologies, basierend auf ASTM D5289, ermittelt.

[0012] Die Zugfestigkeit und/oder die Bruchdehnung wurden durch einen Ringmusterprüfung nach ASTM D412 oder einem gleichwertigen Verfahren bestimmt; Prozentangaben sind Prozentwerte der Dehnung bzw. der Verformung; die Zugfestigkeit ist die Spannung beim Bruch; die Dehnung ist die Bruchdehnung in Prozent.

[0013] Die Prüfung der Strebler-Reißfestigkeit erfolgt nach DIN 53539 oder gleichwertig.

[0014] Der Drehtrommel-Verschleißprüfung wird nach ASTM D5963 oder gleichwertig durchgeführt. Die Jodzahl wird nach ASTM D1510 oder gleichwertig bestimmt.

[0015] Der Dibutylphthalat (DBP)-Absorptionswert wird gemäß ASTM D 2414 oder gleichwertig bestimmt.

[0016] Der Erweichungspunkt von Kohlenwasserstoffharzen kann in geeigneter Weise gemäß ASTM E28 oder einer gleichwertigen Norm bestimmt werden, die manchmal auch als Ring- und Kugel-Erweichungspunkt bezeichnet wird.

[0017] Zu den Vulkanisationseigenschaften können das minimale und maximale Drehmoment (S_{min} , S_{max}), das Delta-Drehmoment ($S_{max}-S_{min}$) und die T-Punkte gehören, wobei diese „T-Punkte“ (d. h. T90, T25, T80 usw.) Vulkanisationszustände darstellen, die in ASTM D2084, ASTM D5289 und ISO 6502 definiert sind. Das Drehmoment und die T-Punkte wurden mit dem Alpha Technologies™ Rubber Process Analyzer™ (RPA) 2000 bestimmt. Eine Beschreibung des RPA 2000, seiner Fähigkeiten, der Probenvorbereitung, der Tests und Untertests finden Sie in den folgenden Referenzen: H. A. Pawlowski und J. S. Dick, Rubber World, Juni 1992; J. S. Dick und H. A. Pawlowski, Rubber World, Januar 1997; und J. S. Dick und J. A. Pawlowski, Rubber & Plastics News, Apr. 26 und Mai 10, 1993.

[0018] Verdünnungsöle auf Erdölbasis werden nach ASTM D2226 als hocharomatisch, aromatisch, naphthenisch oder paraffinisch gemäß der folgenden Tabelle klassifiziert:

ASTM Typ	Asphaltene	Polare Verbindungen	gesättigte Kohlenwasserstoffe
101	≤ 0,75 %	≤ 0,25 %	≤ 20 %
102	≤ 0,5 %	≤ 12 %	20,1 % bis 35 %
103	≤ 0,3 %	≤ 6 %	35,1 % bis 65 %
104	≤ 0,1 %	≤ 1 %	≥ 65 %

[0019] Geeignete Öle mit niedrigem PCA-Gehalt sind solche mit einem Gehalt an polyzyklischen Aromaten von weniger als 3 Gewichtsprozent, bestimmt nach der IP346-Methode. Verfahren für die IP346-Methode finden Sie in den Standard Methods for Analysis & Testing of Petroleum and Related Products and British Standard 2000 Parts, 2003, 62nd edition, veröffentlicht vom Institute of Petroleum, Vereinigtes Königreich. In einer Ausführungsform kann es sich bei den Ölen mit niedrigem PCA-Wert um MES-, TDAE- oder schwere naphthenische Öle handeln, die die in der folgenden Tabelle aufgeführten Merkmale aufweisen:

	MES	TDAE	schwere Naphthenika
Aromaten	11 % bis 17 %	25 % bis 30 %	11 % bis 17 %
spezifisches Gewicht @ 15 °C	0,895 - 0,925 kg/l	0,930 - 0,960 kg/l	0,920 - 0,950 kg/l
Viskosität @ 40 °C	150 - 230 cSt	370 - 430 cSt	350 - 820
Viskosität @ 100 °C	13 - 17 cSt	16 - 22 cSt	17 - 33 cSt
Brechungsindex	1,495 - 1,510	1,520 - 1,540	1,500 - 1,520
Tg-Biegung	-60 °C ± 3 °C	-47 °C ± 3 °C	-45 °C ± 3 °C
Anilinpunkt	85 °C -100 °C		
Stockpunkt	0 °C maximal	30 °C maximal	0 °C maximal
DMSO [IP 346]	< 2,9 %	< 2,9 %	< 2,9 %
Flammpunkt	> 220 °C	> 240 °C	> 240 °C

[0020] Das Molekulargewicht bezieht sich auf das tatsächliche Molekulargewicht eines Polymers (Copolymer oder Block eines Copolymers) in g/mol. Es wird mit Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Polystyrol-Kalibrierungsstandards gemäß ASTM 5296-11 oder gleichwertig gemessen.

[0021] Mn (Zahlenmittel des Molekulargewichts), Mw (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) und Mz (z-Mittel des Molekulargewichts) können in geeigneter Weise zusammen mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) gemäß ASTM 5296-11 unter Verwendung von Polystyrol-Kalibrierstandards bestimmt werden (für weitere Erläuterungen siehe ASTM 5296-11 und/oder Saviour A. Umoren und Moses M. Solomon, Polymer Characterization: Polymer Molecular Weight Distribution, März 2016, in Polymer Science, S. 412-419, insbesondere in den Abschnitten 2 und 3.3.1).

[0022] Der Polydispersitätsindex oder die Polydispersität ist das Verhältnis von Mw/Mn, d. h. das Verhältnis des gewichtsgemittelten Molekulargewichts zum zahlengemittelten Molekulargewicht.

[0023] Die Gelpermeationschromatographie (GPC) ist eine bekannte Methode, bei der Polymere nach ihrer Molekülgröße getrennt werden, wobei das größte Molekül zuerst eluiert. Der Chromatograph wird mit handelsüblichen Polystyrol-Molekulargewichtsstandards kalibriert. Als Detektor wird ein Ultraviolett-Detektor verwendet. Der Anteil der Ketten, die als Monoketten vorliegen, wird als das Verhältnis der Flächen unter der GPC-Kurve bestimmt, d. h. (Monoketten-Peakfläche)/(Gesamtfläche).

[0024] Unter cis-1,4-Polybutadien versteht man ein Polybutadien mit einem Gehalt von mindestens 90 Prozent cis-1,4-Einheiten. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei mindestens 95 Prozent oder mindestens 96 Prozent cis-1,4-Einheiten.

Zusammenfassung der Erfindung

[0025] Die Erfindung betrifft eine Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1 und einen Luftreifen nach Anspruch 10.

[0026] Die abhängigen Ansprüche beziehen sich auf bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung.

[0027] In einem bevorzugten Aspekt bezieht die vorliegende Erfindung sich auf einen Luftreifen, der eine Lauffläche hat, die eine vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung umfasst, die, bezogen auf 100 Gewichtsteile Elastomer (phr), das Folgende umfasst:

(A) von 70 bis 90 phr eines lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuks mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) im Bereich von -85 °C bis -50 °C;

(B) von 15 bis 30 phr eines Naturkautschuks oder synthetischen Polyisoprens;

(C) von 0 bis 30 phr eines cis-1,4-Polybutadiens mit einem Tg im Bereich von -110°C bis -90°C;

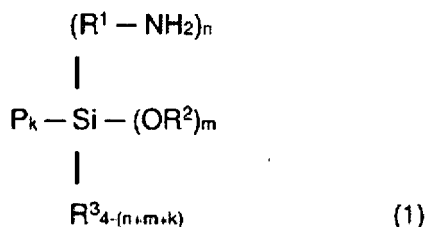
(D) von 1 bis 10 phr eines Pflanzenöls als Prozessöl;

(E) von 55 bis 80 phr eines Kohlenwasserstoffharzes mit einem Tg von mindestens 30 °C;

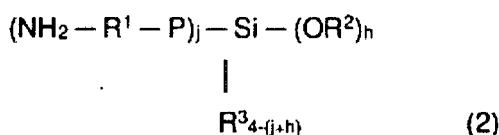
(F) von 90 bis 150 phr Kieselsäure; und

(G) 1 bis 20 phr Ruß.

[0028] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung ist der lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuk funktionalisiert mit einer Alkoxysilangruppe und einer primären Aminogruppe und ist durch die Formel (1) oder (2) dargestellt:

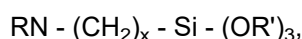


worin P eine (Co)Polymerkette aus einem konjugierten Diolefin oder einem konjugierten Diolefin und einer aromatischen Vinylverbindung ist, R¹ eine Alkylengruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, R² und R³ jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Allylgruppe oder eine Arylgruppe sind, n eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist, m eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist und keine ganze Zahl von 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, dass n+m+k eine ganze Zahl von 3 oder 4 ist,



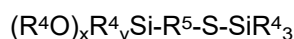
worin P, R¹, R² und R³ die gleichen Definitionen wie für die oben genannte Formel (1) haben, j eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und h eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, mit der Maßgabe, dass j+h eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist.

[0029] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung, der lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit einer Alkoxysilangruppe und einer primären Amingruppe funktionalisiert ist, das Reaktionsprodukt einer lebenden Polymerkette und eines Abbruchmittels umfasst, das durch die folgende Formel dargestellt ist:



worin R in Kombination mit dem Stickstoffatom (N) eine geschützte Amingruppe ist, die bei geeigneter Nachbehandlung ein primäres Amin ergibt, R' eine Gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, die aus einem Alkyl, einem Cycloalkyl, einem Allyl oder einem Aryl ausgewählt ist, und X eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

[0030] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung, der lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuk ist mit einer Alkoxysilangruppe und einem Thiol funktionalisiert und das Reaktionsprodukt eines lebenden anionischen Polymers und eines Silan-Sulfid-Modifikators umfasst, das durch die folgende Formel dargestellt ist:



worin Si Silizium ist; S Schwefel ist; O Sauerstoff ist; x eine ganze Zahl ist, ausgewählt aus 1, 2 und 3; y eine ganze Zahl ist, ausgewählt aus 0, 1, und 2; x+y=3; R⁴ gleich oder verschieden ist und (C₁-C₁₆)-Alkyl ist; und R⁵ Aryl, und Alkylaryl, oder (C₁-C₁₆)-Alkyl ist.

[0031] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung reicht die Menge des Styrol-Butadien-Kautschuks von 70 bis 90 phr.

[0032] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung liegt die Menge des Naturkautschuks oder synthetischen Polyisoprens im Bereich von 15 bis 30 phr.

[0033] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung reicht die Menge des Polybutadiens von 5 bis 15 phr.

[0034] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung reicht die Menge des Öls von 1 bis 20 phr.

[0035] Gemäß der Erfindung reicht die Menge des Harzes von 55 bis 80 phr.

[0036] In einem Aspekt der Erfindung kann die vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung in Form einer Komponente aus Produkt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schuhen, Schuhsohlen, Treibriemen, Schläuchen, Schwingungsdämpfern, Luftfedern, Förderbänder und Schienenbänder.

Beschreibung von Ausführungsbeispielen der Erfindung

[0037] Es wird ein Luftreifen mit einer Lauffläche offenbart, die eine vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung umfasst, die auf Basis von 100 Gewichtsteilen Elastomer (phr) das Folgende umfasst:

- (A) von 70 bis 90 phr eines lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuks mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) im Bereich von -85 °C bis -50 °C;
- (B) von 15 bis 30 phr eines Naturkautschuks oder synthetischen Polyisoprens;
- (C) von 0 bis 30 phr eines cis-1,4-Polybutadiens mit einem T_g im Bereich von -110°C bis -90°C;
- (D) von 1 bis 10 phr eines Pflanzenöls als Prozessöl;
- (E) von 55 bis 80 phr eines Kohlenwasserstoffharzes mit einem T_g von mindestens 30 °C;

(F) von 90 bis 150 phr Kieselsäure; und

(G) 1 bis 20 phr Ruß.

[0038] Die Kautschukzusammensetzung enthält 70 bis 90 phr eines Styrol-Butadien-Kautschuks, der eine Glasübergangstemperatur (T_g) im Bereich von -85 °C bis -50 °C hat. Der Styrol-Butadien-Kautschuk kann mit verschiedenen funktionellen Gruppen funktionalisiert sein, oder der Styrol-Butadien-Kautschuk kann nicht funktionalisiert sein. In einer Ausführungsform ist der Styrol-Butadien-Kautschuk mit einer Alkoxysilan-Gruppe und mindestens einer primären Aminogruppe oder Thiolgruppe funktionalisiert. In einer Ausführungsform wird der Styrol-Butadien-Kautschuk durch Copolymerisation von Styrol und Butadien erhalten, und dadurch gekennzeichnet, dass der Styrol-Butadien-Kautschuk eine primäre Aminogruppe und/oder Thiolgruppe und eine Alkoxysilylgruppe aufweist, die an die Polymerkette gebunden sind. In einer Ausführungsform ist die Alkoxysilylgruppe eine Ethoxysilylgruppe. In einer Ausführungsform ist der Styrol-Butadien-Kautschuk nicht funktionalisiert.

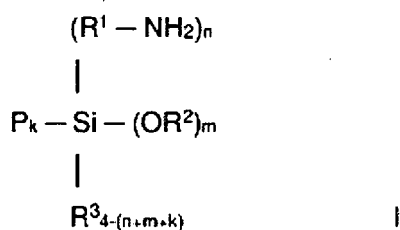
[0039] Die primäre Aminogruppe und/oder Thiolgruppe kann/können an ein beliebiges polymerisationsauslösende Ende, ein polymerisationsabschließende Ende, eine Hauptkette des Styrol-Butadien-Kautschuks und eine Seitenkette gebunden sein, solange sie an die Styrol-Butadien-Kautschukette gebunden ist/sind. Die primäre Aminogruppe und/oder Thiolgruppe wird/werden jedoch vorzugsweise in das polymerisationsauslösende Ende oder das polymerisationsabschließende Ende eingeführt, so dass das Verschwinden von Energie an einem Polymerende gehemmt wird, um dadurch die Hystereseverlustrigenschaften zu verbessern.

[0040] Der Gehalt der an die Polymerkette des (Co)polymerkautschuks gebundenen Alkoxysilylgruppe beträgt vorzugsweise von 0,5 bis 200 mmol/kg Styrol-Butadien-Kautschuk. Weiter bevorzugt liegt der Gehalt bei 1 bis 100 mmol/kg Styrol-Butadien-Kautschuk, besonders bevorzugt bei 2 bis 50 mmol/kg Styrol-Butadien-Kautschuk.

[0041] Die Alkoxysilylgruppe kann an ein beliebiges der polymerisationsauslösenden Ende, der polymerisationsabschließenden Ende, der Hauptkette des (Co)Polymers und der Seitenkette gebunden sein, solange sie an die (Co)Polymerkette gebunden ist. Die Alkoxysilylgruppe wird jedoch vorzugsweise an das polymerisationsauslösende Ende oder das polymerisationsabschließende Ende gebunden, so dass das Verschwinden von Energie aus dem (Co)polymerende verhindert wird, um dadurch die Hystereseverlustrigenschaften zu verbessern.

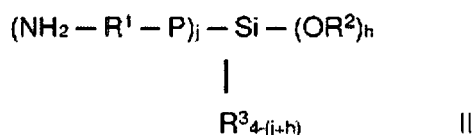
[0042] Der Styrol-Butadien-Kautschuk kann durch eine Polymerisation von Styrol und Butadien in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel durch anionische Polymerisation unter Verwendung eines organischen Alkalimetalls und/oder eines organischen Erdalkalimetalls als Initiator hergestellt werden, eine Zugabe von einer Endverbindung, die eine primäre Aminogruppe enthält, die mit einer Schutzgruppe geschützt ist, und/oder von einer Thiolgruppe, die mit einer Schutzgruppe geschützt ist, und von einer Alkoxysilylgruppe, um mit einem lebenden Polymerkettenende zu dem Zeitpunkt zu reagieren, an dem die Polymerisation im Wesentlichen abgeschlossen ist, und dann eine Durchführung einer Entblockung, beispielsweise durch Hydrolyse oder ein anderes geeignetes Verfahren. In einer Ausführungsform wird der Styrol-Butadien-Kautschuk hergestellt, wie in US 7,342,070 offenbart. In einer anderen Ausführungsform wird der Styrol-Butadien-Kautschuk hergestellt, wie in WO 2007/047943 offenbart.

[0043] In einer Ausführungsform, und wie gelehrt in US. 7,342,070, ist der Styrol-Butadien-Kautschuk die Formel (I) oder (II) dargestellt:



worin P eine (Co)Polymerkette aus einem konjugierten Diolefin oder einem konjugierten Diolefin und einer aromatischen Vinylverbindung ist, R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, eine Allylgruppe oder eine

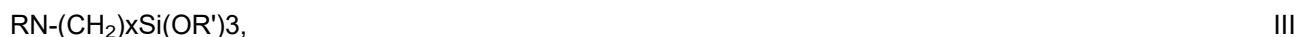
Arylgruppe sind, n eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist, m eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist und k eine ganze Zahl von 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, dass n+m+k eine ganze Zahl von 3 oder 4 ist,



worin P, R¹, R² und R³ die gleichen Definitionen wie für die oben genannte Formel I haben, j eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und h eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, mit der Maßgabe, dass j+h eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist.

[0044] Bei der Endverbindung, die eine geschützte primäre Aminogruppe und eine Alkoxysilylgruppe enthält, kann es sich um eine beliebige Verbindung handeln, die in der Technik bekannt ist. In einer Ausführungsform kann die Verbindung, die eine geschützte primäre Aminogruppe und eine Alkoxysilylgruppe enthält, zum Beispiel N,N-Bis(trimethylsilyl)aminopropylmethyldimethoxysilan, 1-Trimethylsilyl-2,2-dimethoxy-1-aza-2-silacyclopentan, N,N-Bis(trimethylsilyl)aminopropyl-trimethoxysilan, N,N-Bis(trimethylsilyl)aminopropyltriethoxysilan, N,N-Bis(trimethylsilyl)aminopropyl-methyldiethoxysilan, N,N-Bis(trimethylsilyl)aminoethyltrimethoxysilan, N,N-Bis(trimethylsilyl)-aminoethyltriethoxysilan, N,N-Bis(trimethylsilyl)aminoethylmethyl-dimethoxysilan, N,N-Bis(trimethylsilyl)aminoethylmethyldiethoxysilan, usw., umfassen, und sind 1-Trimethylsilyl-2,2-dimethoxy-1-aza-2-silacyclopentan, N,N-Bis(trimethylsilyl)aminopropylmethyldimethoxysilan und N,N-Bis(trimethylsilyl)amino-propylmethyldiethoxysilan bevorzugt. In einer Ausführungsform ist die Verbindung, die eine geschützte primäre Aminogruppe und eine Alkoxysilylgruppe enthält, N,N-Bis(trimethylsilyl)aminopropyltriethoxysilan.

[0045] In einer Ausführungsform kann die Verbindung, die eine geschützte primäre Aminogruppe und eine Alkoxysilylgruppe enthält, jede Verbindung der Formel III sein:



worin R in Kombination mit dem Stickstoffatom (N) eine geschützte Aminogruppe ist, die bei geeigneter Nachbehandlung ein primäres Amin ergibt, R' eine Gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, ausgewählt aus einem Alkyl, einem Cycloalkyl, einem Allyl oder einem Aryl; und X eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist. In einer Ausführungsform ist mindestens eine R'-Gruppe ein Ethylrest. Unter einer geeigneten Nachbehandlung zur Gewinnung eines primärenamins ist zu verstehen, dass nach der Reaktion des lebenden Polymers mit der Verbindung, die eine geschützte primäre Aminogruppe und eine Alkoxysilylgruppe aufweist, die Schutzgruppen entfernt werden. Im Falle einer Bis(trialkylsilyl)-Schutzgruppe wie bei N,N-Bis(trimethylsilyl)aminopropyltriethoxysilan werden beispielsweise durch Hydrolyse die Trialkylsilylgruppen entfernt, so dass das primäre Amin übrig bleibt.

[0046] In einer Ausführungsform enthält die Kautschukzusammensetzung von 40 bis 60 phr Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit einer Alkoxysilangruppe und einer primären Aminogruppe oder Thiolgruppe funktionalisiert ist.

[0047] Geeignete Styrol-Butadien-Kautschuke, die mit einer Alkoxysilan-Gruppe und einer primären Aminogruppe funktionalisiert sind, sind im Handel erhältlich, wie z. B. HPR 340 von Japan Synthetic Rubber (JSR).

[0048] In einer Ausführungsform ist der lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuk, wie in WO 2007/047943 offenbart, mit einer Alkoxysilangruppe und einem Thiol funktionalisiert und umfasst das Reaktionsprodukt eines lebenden anionischen Polymers und eines Silan-Sulfid-Modifikators, dargestellt durch die Formel IV



worin Si Silizium ist; S Schwefel ist; O Sauerstoff ist; x eine ganze Zahl ist, die aus 1, 2 und 3 ausgewählt ist; y eine ganze Zahl ist, die aus 0, 1 und 2 ausgewählt ist; x+y=3; R⁴ gleich oder verschieden ist und (C₁-C₁₆)-Alkyl ist; und R⁵ Aryl, und Alkylaryl oder (C₁-C₁₆)-Alkyl ist. In einer Ausführungsform ist R⁵ ein (C₁-C₁₆)-Alkyl. In einer Ausführungsform ist jede R⁴-Gruppe gleich oder verschieden, und jede ist unabhängig ein C₁-C₅-Alkyl, und R⁵ ist ein C₁-C₅-Alkyl.

- [0049]** Der lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuk hat eine Glasübergangstemperatur in einem Bereich von -85 °C bis -50 °C.
- [0050]** Ein Verweis auf die Glasübergangstemperatur oder T_g eines Elastomers oder einer Elastomerzusammensetzung, auf die hier Bezug genommen wird, stellt die Glasübergangstemperatur(en) des jeweiligen Elastomers oder der jeweiligen Elastomerzusammensetzung in ihrem unvulkanisierten Zustand oder möglicherweise in einem vulkanisierten Zustand im Falle einer Elastomerzusammensetzung dar. T_g wird als Peak-Mittelwert mit einem Differential-Scanning-Kalorimeter (DSC) bei einer Temperaturanstiegsrate von 10 °C pro Minute gemäß ASTM D7426 oder gleichwertig bestimmt.
- [0051]** Geeignete Styrol-Butadien-Kautschuke, die mit einer Alkoxysilangruppe und einer Thiolgruppe funktionalisiert sind, sind im Handel erhältlich, beispielsweise Sprintan SLR 3402 von Trinseo.
- [0052]** Ein weiterer Bestandteil der Kautschukzusammensetzung sind 10 bis 30 phr Naturkautschuk oder synthetisches Polyisopren. In einer Ausführungsform enthält die Kautschukzusammensetzung von 15 bis 25 phr Naturkautschuk oder synthetisches Polyisopren. In einer Ausführungsform umfasst die Kautschukzusammensetzung von 5 bis 15 phr Naturkautschuk oder synthetisches Polyisopren.
- [0053]** Ein weiterer Bestandteil der Kautschukzusammensetzung ist von 0 bis 30 phr, alternativ von 0 bis 20 phr, cis-1,4 Polybutadien.
- [0054]** Die Kautschukzusammensetzung enthält 1 bis 10 phr, alternativ von 1 bis 5 phr, eines Prozessöls enthalten. Das Prozessöl kann in der Kautschukzusammensetzung als Verdünnungsöl enthalten sein, das üblicherweise zum Verdünnen von Elastomeren verwendet wird. Prozessöl kann der Kautschukzusammensetzung auch durch direkte Zugabe des Öls während des Vermischens des Kautschuks zugesetzt werden. Das verwendete Prozessöl kann sowohl das in den Elastomeren vorhandene Verdünnungsöl als auch das während des Vermischens zugesetzte Prozessöl umfassen. Geeignete Prozessöle sind pflanzliche Öle wie Sonnenblumen-, Soja- und Distelöl.
- [0055]** Geeignete pflanzliche Öle sind z. B. Sojaöl, Sonnenblumenöl und Rapsöl, die in Form von Estern mit einem bestimmten Grad an Ungesättigtheit vorliegen.
- [0056]** Die Kautschukzusammensetzung enthält 55 bis 80 phr eines Kohlenwasserstoffharzes mit einer T_g von mehr als 30 °C.
- [0057]** Zu den repräsentativen Kohlenwasserstoffharzen gehören Cumaron-Inden-Harze, Petroleumharze, C5-, C9-, C5/C9-Harze, DCPD- und modifizierte DCPD-Harze, Terpenharze, Alphamethylstyrolharze und Zusammensetzungen und/oder Modifikationen und/oder Hydrierungen davon.
- [0058]** Cumaron-Inden-Harze sind in vielen Formen mit Schmelzpunkten zwischen 10 und 160 °C (gemessen nach der Kugel-Ring-Methode) im Handel erhältlich. Vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt zwischen 30 und 100 °C. Cumaron-Inden-Harze sind gut bekannt. Verschiedene Analysen deuten darauf hin, dass diese Harze größtenteils aus Polyinden bestehen; sie enthalten jedoch typischerweise statistische polymere Einheiten, die von Methyl-Inden, Cumaron, Methyl-Cumaron, Styrol und Methyl-Styrol abgeleitet sind.
- [0059]** Erdölharze sind im Handel mit Erweichungspunkten zwischen 10 °C und 120 °C erhältlich. Vorzugsweise liegt der Erweichungspunkt zwischen 30 und 100 °C. Geeignete Petroleumharze sind sowohl aromatische als auch nichtaromatische Typen. Es sind mehrere Arten von Erdölharzen erhältlich. Einige Harze weisen einen geringen Grad an Ungesättigtheit und einen hohen Aromatengehalt auf, während andere stark ungesättigt sind und wiederum andere überhaupt keine aromatische Struktur enthalten. Die Unterschiede bei den Harzen sind weitgehend auf die Olefine im Ausgangsmaterial zurückzuführen, aus dem die Harze gewonnen werden. Zu den üblichen Derivaten in solchen Harzen gehören Dicyclopentadien, Cyclopentadien, ihre Dimere und Diolefine wie Isopren und Piperylen. Copolymere dieser Monomere untereinander oder mit Aromaten wie Styrol und Alphamethylstyrol sind ebenfalls enthalten.
- [0060]** In einer Ausführungsform ist das Harz ein aromatisch modifiziertes Polydicyclopentadien.
- [0061]** Terpenharze werden im Handel durch Polymerisation einer Zusammensetzung aus Alpha-, Beta- oder beliebigen Pinenisomeren und deren Modifikationen hergestellt.

[0062] Das Harz wird in der Regel mit verschiedenen Schmelzpunkten zwischen 10 °C und 135 °C angeboten.

[0063] In einer Ausführungsform wird das Harz aus Styrol und Alphamethylstyrol gewonnen. Es wird davon ausgegangen, dass in einem Aspekt seine Glasübergangstemperatur (T_g) in Kombination mit seinem Molekulargewicht (M_n) und seiner Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) eine geeignete Kompatibilität des Harzes in der Kautschukzusammensetzung gewährleistet, wobei der Grad der Kompatibilität direkt mit der Art der Kautschukzusammensetzung zusammenhängt.

[0064] Das Vorhandensein des Styrol/Alphamethylstyrol-Harzes in einer Kautschukzusammensetzung, die das Styrol-Butadien-Elastomer enthält, wird hier aufgrund der beobachteten viskoelastischen Eigenschaften der für die Lauffläche ausgewählte Kautschukzusammensetzung, wie Komplex- und Speichermodul, Verlustmodul tan. Delta und Verlustnachgiebigkeit bei verschiedenen Temperaturen/Frequenzen/Dehnungen, wie im Folgenden allgemein beschrieben, als vorteilhaft angesehen.

[0065] Die Eigenschaften des komplexen Moduls, des Speichermoduls, des Verlustmoduls, des tan. Delta und der Verlustnachgiebigkeit sind den Fachleuten im Allgemeinen gut bekannt. Sie werden im Folgenden allgemein beschrieben.

[0066] Die Molekulargewichtsverteilung des Harzes wird als Verhältnis des durchschnittlichen Molekulargewichts (M_w) des Harzes zum durchschnittlichen Molekulargewicht (M_n) dargestellt und liegt hier in einem Bereich von 1,5/1 bis 2,5/1, was als relativ enger Bereich angesehen wird. Dies wird als vorteilhaft angesehen wegen der selektiven Kompatibilität mit der Polymermatrix und wegen der in Betracht gezogenen Verwendung des Reifens unter nassen und trockenen Bedingungen über einen breiten Temperaturbereich.

[0067] Die Glasübergangstemperatur T_g des Copolymerharzes wird hier als im Bereich von 20 °C bis 100 °C, alternativ von 30 °C bis 80 °C liegend betrachtet, was in gewisser Weise von der beabsichtigten Verwendung des hergestellten Reifens und der Art der Polymerzusammensetzung für die Reifenlauffläche abhängt.

[0068] Das Messen der T_g von Harzen erfolgt mittels DSC nach ASTM D6604 oder gleichwertig.

[0069] Das Styrol/Alphamethylstyrol-Harz wird hier als ein relativ kurzkettiges Copolymer aus Styrol und Alphamethylstyrol mit einem molaren Verhältnis von Styrol/Alphamethylstyrol im Bereich von 0,40 bis 1,50 betrachtet. In einem Aspekt kann ein solches Harz zum Beispiel durch kationische Copolymerisation von Styrol und Alphamethylstyrol in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel.

[0070] So kann das in Frage kommende Styrol/Alphamethylstyrol-Harz z. B. durch seine chemische Struktur, d. h. seinen Styrol- und Alphamethylstyrol-Gehalt und seinen Erweichungspunkt, und, falls gewünscht, auch durch seine Glasübergangstemperatur, sein Molekulargewicht und seine Molekulargewichtsverteilung charakterisiert werden.

[0071] In einer Ausführungsform besteht das Styrol/Alphamethylstyrol-Harz aus 40 bis 70 Prozent Einheiten, die von Styrol abgeleitet sind, und dementsprechend aus 60 bis 30 Prozent Einheiten, die von Alphamethylstyrol abgeleitet sind. In einer Ausführungsform hat das Styrol/Alphamethylstyrol-Harz einen Erweichungspunkt gemäß ASTM Nr. E-28 in einem Bereich von 80 °C bis 145°C.

[0072] Geeignete Styrol/Alphamethylstyrol-Harze sind im Handel erhältlich als Resin 2336 von Eastman oder Sylvares SA85 von Arizona Chemical.

[0073] In einer Ausführungsform ist das Harz ein C5/C9-Kohlenwasserstoffharz, das C5- und C9-Kohlenwasserstofffraktionen umfasst, wobei das Harz eine Glasübergangstemperatur von mehr als 30 °C aufweist. Das Messen der T_g für Harze erfolgt mittels DSC gemäß ASTM D6604 oder gleichwertig.

[0074] Das Kohlenwasserstoffharz hat einen Erweichungspunkt zwischen 0 °C und 160 °C, bestimmt nach ASTM E28, der manchmal auch als Ring- und Kugel-Erweichungspunkt bezeichnet werden kann.

[0075] Geeignete C5/C9-Harze können sowohl aromatische als auch nichtaromatische Komponenten enthalten. Die Unterschiede bei den C5/C9-Harzen sind weitgehend auf die Olefine im Ausgangsmaterial zurückzuführen, aus dem die Kohlenwasserstoffkomponenten gewonnen werden. Das C5/C9-Harz kann „aliphatische“ Kohlenwasserstoffkomponenten enthalten, die eine Kohlenwasserstoffkette aus C4-C6-Fractionen

mit variablen Mengen an Piperylen, Isopren, Monoolefinen und nicht polymerisierbaren paraffinischen Verbindungen aufweisen. Solche C5/C9-Harze basieren auf Penten, Butan, Isopren, Piperylen und enthalten geringe Mengen an Cyclopentadien oder Dicyclopentadien. Das C5/C9-Harz kann auch „aromatische“ Kohlenwasserstoffstrukturen, die Polymerketten enthalten, die aus aromatischen Einheiten gebildet werden, wie z. B. Styrol, Xylol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol und Inden.

[0076] Gemäß der vorliegenden Erfindung enthält das bei dem Kautschukvermischen verwendete C5/C9-Harz Olefine wie Piperylen, Isopren, Amylene und zyklische Verbindungen. Das C5/C9-Harz kann auch aromatische Olefine wie Styrolkomponenten und indenische Komponenten enthalten.

[0077] Piperylene sind im Allgemeinen ein Destillatschnitt oder eine synthetische Zusammensetzung von C5-Diolefinen, zu denen unter anderem cis-1,3-Pentadien, trans-1,3-Pentadien und gemischtes 1,3-Pentadien gehören. Zu den Piperylenen gehören im Allgemeinen keine verzweigten C5-Diolefine wie Isopren. In einer Ausführungsform besteht das C5/C9-Harz zu 40 bis 90 Gew.-% aus Piperylen, zu 50 bis 90 Gew.-% oder vorzugsweise zu 60 bis 90 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das C5/C9-Harz von 70 bis 90 % Piperylen.

[0078] In einer Ausführungsform ist das C5/C9-Harz im Wesentlichen frei von Isopren. In einer anderen Ausführungsform enthält das C5/C9-Harz bis zu 15% Isopren oder weniger als 10% Isopren. In einer weiteren Ausführungsform enthält das C5/C9-Harz weniger als 5 % Isopren.

[0079] In einer Ausführungsform ist das C5/C9-Harz im Wesentlichen frei von Amylen. In einer anderen Ausführungsform enthält das C5/C9-Harz bis zu 40% Amylen oder weniger als 30% Amylen oder weniger als 25% Amylen. In einer weiteren Ausführungsform enthält das C5/C9-Harz bis zu 10 % Amylen. Zyklische Verbindungen sind im Allgemeinen ein Destillatschnitt oder ein synthetisches Gemisch aus zyklischen C5- und C6-Olefinen, Diolefinen und deren Dimeren. Zu den zyklischen Verbindungen gehören unter anderem Cyclopenten, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Cyclohexen, 1,3-Cyclohexadien und 1,4-Cyclohexadien. Eine bevorzugte zyklische Verbindung ist Cyclopentadien. Das Dicyclopentadien kann entweder in der Endo- oder Exo-Form vorliegen. Die zyklischen Verbindungen können substituiert oder nicht substituiert sein. Bevorzugte substituierte zyklische Verbindungen sind Cyclopentadiene und Dicyclopentadiene, die mit einer linearen, verzweigten oder zyklischen C1- bis C40-Alkylgruppe, vorzugsweise einer oder mehreren Methylgruppen, substituiert sind. In einer Ausführungsform kann das C5/C9-Harz bis zu 60 % zyklische Verbindungen oder bis zu 50 % zyklische Verbindungen enthalten. Typische Untergrenzen sind mindestens 0,1 % oder mindestens 0,5 % oder 1,0 % zyklische Verbindungen. In mindestens einer Ausführungsform kann das C5/C9-Harz bis zu 20 % zyklische Verbindungen oder vorzugsweise bis zu 30 % zyklische Verbindungen enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das C5/C9-Harz 1,0 bis 15% zyklische Verbindungen oder 5 bis 15% zyklische Verbindungen.

[0080] Zu den bevorzugten Aromaten, die im C5/C9-Harz enthalten sein können, gehören eines oder mehrere von Styrol, Inden, Styrolderivaten und Indenderivaten. Besonders bevorzugte aromatische Olefine sind Styrol, alpha-Methylstyrol, beta-Methylstyrol, Inden und Methylinden sowie Vinyltoluole. Der Anteil der aromatischen Olefine im C5/C9-Harz liegt typischerweise zwischen 5 und 45 %, vorzugsweise zwischen 5 und 30 %. In besonders bevorzugten Ausführungsformen enthält das C5/C9-Harz von 10 bis 20 % aromatische Olefine.

[0081] Zu den Styrolkomponenten gehören Styrol, Styrolderivate und substituierte Styrole. Im Allgemeinen umfassen Styrolkomponenten keine kondensierten Ringe, wie z. B. Indene. In einer Ausführungsform umfasst das C5/C9-Harz bis zu 60 % Styrolkomponente oder bis zu 50 % Styrolkomponente. In einer Ausführungsform umfasst das C5/C9-Harz von 5 bis 30 % Styrolkomponente oder 5 bis 20 % Styrolkomponente. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das C5/C9-Harz von 10 bis 15 % Styrolkomponente.

[0082] Das C5/C9-Harz kann weniger als 15 % indenische Komponenten oder weniger als 10 % indenische Komponenten enthalten. Zu den indenischen Komponenten gehören Inden und Derivate von Inden. In einer Ausführungsform umfasst das C5/C9-Harz weniger als 5 % indenische Komponenten. In einer anderen Ausführungsform ist das C5/C9-Harz im Wesentlichen frei von indenischen Komponenten.

[0083] Bevorzugte C5/C9-Harze haben eine Schmelzviskosität von 300 bis 800 Centipoise (cPs) bei 160 C, oder noch bevorzugter von 350 bis 650 cPs bei 160 °C. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Schmelzviskosität des C5/C9-Harzes von 375 bis 615 cPs bei 160 C oder von 475 bis 600 cPs

bei 160 °C. Die Schmelzviskosität wird mit einem Brookfield-Viskosimeter mit einer Spindel vom Typ „J“, ASTM D6267, gemessen.

[0084] Im Allgemeinen haben C5/C9-Harze ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von mehr als 600 g/mol oder mehr als 1000 g/mol.

[0085] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung haben die C5/C9-Harze ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von 1650 bis 1950 g/mol oder von 1700 bis 1900 g/mol. Vorzugsweise haben die C5/C9-Harze ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1725 bis 1890 g/mol. Das C5/C9-Harz kann ein Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n) von 450 bis 700 g/mol oder von 500 bis 675 g/mol oder vorzugsweise von 520 bis 650 g/mol aufweisen. Das C5/C9-Harz kann ein z-gemittelttes Molekulargewicht (M_z) von 5850 bis 8150 g/mol oder vorzugsweise von 6000 bis 8000 g/mol aufweisen. M_w , M_n und M_z werden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

[0086] In einer Ausführungsform hat das C5/C9-Harz einen Polydispersionsindex („PDI“, $PDI = M_w/M_n$) von 4 oder weniger. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform hat das C5/C9-Harz einen PDI von 2,6 bis 3,1.

[0087] Bevorzugte C5/C9-Harze haben eine Glasübergangstemperatur (T_g) von -30 °C bis 100 °C, oder von 0 °C bis 80 °C, oder von 40-60 °C, oder von 45-55 °C, oder noch bevorzugter von 48-53 °C. Zur Bestimmung der T_g des C5/C9-Harzes wird die Differentialscanningkalorimetrie (DSC) verwendet.

[0088] In einer anderen Ausführungsform kann das C5/C9-Harz hydriert werden.

[0089] In einer Ausführungsform umfasst das C5/C9-Harz 50-90 % (nach Gewicht) Piperylen, 0-5 % Isopren, 10-30 % Amylene, 0-5 % zyklische Verbindungen, 0-10 % Styrolen und 0-10 % Indene.

[0090] In einer Ausführungsform umfasst das C5/C9-Harz 50-90 % (nach Gewicht) Piperylen, 0-5 % Isopren, 10-30 % Amylene, 2-5 % zyklische Verbindungen, 4-10 % Styrolen und 4-10 % Inden.

[0091] In einer Ausführungsform umfasst das C5/C9 60 % (nach Gewicht) Piperylen, 22 % Amylen, 3 % zyklische Verbindungen, 6 % Styrol und 6 % Inden und hat ferner eine Schmelzviskosität bei 160 °C von 436 cPs; M_n von 855 g/mol; M_w von 1595 g/mol; M_z von 3713 g/mol; PDI von 1,9; und T_g von 47 °C.

[0092] Das C5/C9-Harz oder DCPD/C9-Harz kann ferner durch seinen Gehalt an aromatischem Wasserstoff, bestimmt durch 1H NMR, gekennzeichnet sein. In einer Ausführungsform hat das C5/C9-Harz einen Gehalt an aromatischem Wasserstoff von weniger als 25 Molprozent. In einer Ausführungsform hat das C5/C9-Harz einen Gehalt an aromatischem Wasserstoff zwischen 3 und 15 Molprozent.

[0093] Ein Beispiel für ein nützliches Kohlenwasserstoff-Polymeradditiv ist die Oppera-Reihe von Polymeradditiven, die im Handel von ExxonMobil Chemical Company erhältlich sind, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Oppera 373.

[0094] In einer Ausführungsform ist das Harz ein Harz auf DCPD-Basis, das substituierte oder unsubstituierte Einheiten enthalten kann, die von Cyclopentadien-Homopolymer- oder -Copolymerharzen (bezeichnet als CPD), Dicyclopentadien-Homopolymer- oder -Copolymerharzen (bezeichnet als DCPD oder (D)CPD) abgeleitet sind, Terpenhomopolymer- oder -copolymerharze, Pinenhomopolymer- oder -copolymerharze, C5-Fraktionshomopolymer- oder -copolymerharze, C9-Fraktionshomopolymer- oder -copolymerharze, alpha-Methylstyrolhomopolymer- oder -copolymerharze und Kombinationen davon. Das Harz auf DCPD-Basis kann ferner Einheiten enthalten, die von (D)CPD/Vinylaromaten-Copolymerharzen, (D)CPD/Terpen-Copolymerharzen, Terpen/Phenol-Copolymerharzen, (D)CPD/Pinen-Copolymerharzen, Pinen/Phenol-Copolymerharzen, (D)CPD/C5-Fraktion-Copolymerharzen (D)CPD/C9-Fraktion-Copolymerharze, Terpen/Vinylaromaten-Copolymerharze, Terpen/Phenol-Copolymerharze, Pinen/Vinylaromaten-Copolymerharze, Pinen/Phenolharze, C5-Fraktion/Vinylaromaten-Copolymerharze und Kombinationen davon. Die Formulierung „von Dicyclopentadien abgeleitete Einheiten“ schließt Einheiten ein, die von substituiertem DCPD wie Methyl-DCPD oder Dimethyl-DCPD abgeleitet sind.

[0095] Vorzugsweise umfasst das Harz auf DCPD-Basis bis zu 100 Mol-% Einheiten, die von Dicyclopentadien abgeleitet sind, bevorzugter im Bereich von 5 bis 90 Mol-% Einheiten, die von DCPD abgeleitet sind, am meisten bevorzugt von 5 bis 70 Mol-% Einheiten, die von DCPD abgeleitet sind. Vorzugsweise umfasst

das Harz auf DCPD-Basis bis zu 15 % Piperlylen-Komponenten, bis zu 15 % Isopren-Komponenten, bis zu 15 % Amylen-Komponenten, bis zu 20 % Inden-Komponenten, im Bereich von 60 % bis 100 % zyklische Verbindungen und bis zu 20 % Styrol-Komponenten, bezogen auf das Gewicht der Monomere in der Monomerzusammensetzung. Es wird zwar auf ein DCPD-Polymer Bezug genommen, doch ist jedes Polymer, das aus den hier genannten zyklischen Einheiten besteht, für die vorliegende Erfindung geeignet.

[0096] Bei den zyklischen Komponenten handelt es sich im Allgemeinen um einen Destillatschnitt oder eine synthetische Zusammensetzung aus zyklischen C5- und C6-bis C15-Olefinen, Diolefinen und Dimeren, Co-Dimeren und Trimeren usw. aus einem Destillatschnitt. Zu den zyklischen Verbindungen gehören unter anderem Cyclopenten, Cyclopentadien, DCPD, Cyclohexen, 1,3-Cyclohexadien und 1,4-Cyclohexadien. Eine bevorzugte zyklische Verbindung ist Cyclopentadien. Das DCPD kann entweder in der Endo- oder Exo-Form vorliegen. Die zyklischen Verbindungen können substituiert oder nicht substituiert sein. Bevorzugte substituierte zyklische Verbindungen sind Cyclopentadiene und DCPD, das mit einer linearen, verzweigten oder zyklischen C1- bis C40-Alkylgruppe, vorzugsweise einer oder mehreren Methylgruppen, substituiert ist. Vorzugsweise sind die zyklischen Komponenten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Cyclopentadien, Cyclopentadien-Dimer, Cyclopentadien-Trimer, Cyclopentadien-C5-Co-Dimer, Cyclopentadien-Piperlylen-Co-Dimer, Cyclopentadien-C4-Co-Dimer, Cyclopentadien-Methyl-Cyclopentadien-Co-Dimer, Methyl-Cyclopentadien, Methyl-Cyclopentadien-Dimer und Zusammensetzungen davon.

[0097] In einigen Ausführungsformen ist das Harz auf DCPD-Basis frei oder im Wesentlichen frei von Piperlylen. In anderen Ausführungsformen enthält das Harz auf DCPD-Basis bis zu 15 Gew.-% Piperlylen, oder vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-% Piperlylen. In einigen Ausführungsformen ist das Harz auf DCPD-Basis frei oder im Wesentlichen frei von Amylen. In anderen Ausführungsformen enthält das Harz auf DCPD-Basis bis zu 15 Gew.-% Amylen, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-% Amylen. In einigen Ausführungsformen ist das Harz auf DCPD-Basis frei oder im Wesentlichen frei von Isopren. In anderen Ausführungsformen enthält das Harz auf DCPD-Basis bis zu 15 Gew.-% Isopren, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-% Isopren. In einigen Ausführungsformen ist das Harz auf DCPD-Basis frei oder im Wesentlichen frei von Styrol. In anderen Ausführungsformen enthält das Harz auf DCPD-Basis bis zu 20 Gew.-% Styrol, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% Styrol. In einigen Ausführungsformen ist das Harz auf DCPD-Basis frei oder im Wesentlichen frei von Inden. In anderen Ausführungsformen enthält das Harz auf DCPD-Basis bis zu 20 Gew.-% Inden, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-% Inden. In einer Ausführungsform kann das Harz auf DCPD-Basis bis zu 60 Gew.-% zyklische Verbindungen oder bis zu 50 Gew.-% zyklische Verbindungen enthalten. In einigen Ausführungsformen enthält das Harz auf DCPD-Basis zyklische Verbindungen in einer Menge im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-% oder von 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% zyklische Verbindungen oder 1,0 Gew.-% bis 20 Gew.-% zyklische Verbindungen. In anderen Ausführungsformen enthält das Harz auf DCPD-Basis 5 bis 15 Gew.-% zyklische Verbindungen.

[0098] Vorzugsweise hat das Harz auf DCPD-Basis einen Brechungsindex von mehr als 1,5. Vorzugsweise hat das Harz auf DCPD-Basis einen Erweichungspunkt von 80 °C oder mehr (Ring and Ball, gemessen nach ASTM E-28), vorzugsweise von 80 °C bis 150 °C, noch bevorzugter von 90 °C bis 120 °C oder von 100 bis 120 °C, wie 102 °C.

[0099] Vorzugsweise hat das Harz auf DCPD-Basis eine Glasübergangstemperatur (T_g) (gemessen nach ASTM E 1356 mit einem Gerät von TA Instruments, Modell 2920) von - 30 °C bis 100 °C, vorzugsweise von 0 °C bis 80 °C, vorzugsweise von 50 °C bis 70 °C, vorzugsweise 55 °C.

[0100] Vorzugsweise umfasst das Harz auf DCPD-Basis eine olefinische Ungesättigtheit, z. B. mindestens 1 Mol-% olefinischen Wasserstoff, bezogen auf die Gesamtmole des Wasserstoffs im Interpolymer, bestimmt durch 1H-NMR. Alternativ kann das Harz auf DCPD-Basis von 1 bis 20 Mol-% aromatischen Wasserstoff, vorzugsweise von 2 bis 15 Mol-% aromatischen Wasserstoff, noch bevorzugter von 2 bis 10 Mol-% aromatischen Wasserstoff, vorzugsweise 9 Mol-% aromatischen Wasserstoff, bezogen auf die Gesamtmole des Wasserstoffs im Polymer, enthalten. In anderen Ausführungsformen haben die Harze auf DCPD-Basis ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) von mehr als 600 g/Mol. In mindestens einer Ausführungsform haben die Harze auf DCPD-Basis ein M_w im Bereich von 600 bis 1000 g/Mol, vorzugsweise von 700 bis 900 g/Mol, vorzugsweise 800 g/Mol. Das Harz auf DCPD-Basis kann ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 300 bis 700 g/mol, vorzugsweise von 400 bis 600 g/mol, vorzugsweise 500 g/mol aufweisen. In einer Ausführungsform hat das DCPD-basierte Harz einen Polydispersionsindex („PDI“, PDI=M_w/M_n) von 4 oder weniger, vorzugsweise hat das DCPD-basierte Harz einen PDI im Bereich von 1,4 bis 1,8.

[0101] In einer Ausführungsform kann das Harz auf DCPD-Basis durch thermische Polymerisation hergestellt werden. Beispielsweise kann das Harz aus einem Cyclopentadien enthaltenden Einsatzmaterial in einem Benzol- oder Toluol-Lösungsmittel von 2,0 bis 4,0 Stunden lang bei 220 °C bis 280 °C und 14 bar Druck (1,4 MPa) thermisch polymerisiert werden, wobei die Bedingungen so eingestellt werden, dass das Molekulargewicht und der Erweichungspunkt des Harzes kontrolliert werden. Die Beschickung kann außerdem Alkylcyclopentadiene, Dimere und Codimere von Cyclopentadien und Methylcyclopentadien sowie andere azyklische Diene wie 1,3-Piperlylen und Isopren enthalten. Andere copolymerisierbare ungesättigte Monomere wie Vinylaromaten wie Styrol, α -Methylstyrol, Inden und Vinyltoluol können ebenfalls vorhanden sein.

[0102] Ein geeignetes Harz auf DCPD-Basis zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung ist das Harz Oppera™ 383, das im Handel von ExxonMobil Chemical Company erhältlich ist. Oppera™ 383 ist ein aromatisch modifiziertes, cycloaliphatisches hydriertes Kohlenwasserstoffharz mit einem Erweichungspunkt von 102,5 °C, einem Mw von 800 g/Mol und einem Mn von 500 g/Mol, einer Tg von 55 °C und einer Aromatizität von 9,8 % aromatischen Protonen.

[0103] Der Ausdruck „Kautschuk oder Elastomer mit olefinischer Ungesättigtheit“ soll sowohl Naturkautschuk und seine verschiedenen Roh- und Aufbereitungsformen als auch verschiedene synthetische Kautschuke umfassen. In der Beschreibung der vorliegenden Erfindung können die Begriffe „Kautschuk“ und „Elastomer“ austauschbar verwendet werden, sofern nichts anderes vorgeschrieben ist. Die Begriffe „Kautschukzusammensetzung“, „vermischter Kautschuk“ und „Kautschukverbindung“ werden austauschbar verwendet, um sich auf Kautschuk zu beziehen, der mit verschiedenen Komponenten und Materialien vermischt oder gemischt wurde, und diese Begriffe sind denjenigen, die über Fachkenntnisse auf dem Gebiet des Kautschukmischens oder des Kautschukvermischens verfügen, wohl bekannt.

[0104] Die vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung enthält von 90 bis 150 phr Kieselsäure.

[0105] Zu den üblicherweise verwendeten siliciumdioxidhaltigen Pigmenten, die in der Kautschukverbindung verwendet werden können, gehören herkömmliche pyrogene und gefällte siliciumdioxidhaltige Pigmente (Kieselsäure), wobei gefällte Kieselsäuren bevorzugt werden. Die herkömmlichen Kieselsäurepigmente, die in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise verwendet werden, sind gefällte Kieselsäuren, wie z. B. solche, die durch Ansäuern eines löslichen Silikats, z. B. Natriumsilikat, erhalten werden.

[0106] Solche herkömmlichen Kieselsäuren können beispielsweise dadurch gekennzeichnet sein, dass sie eine mit Stickstoffgas gemessene BET-Oberfläche aufweisen, die vorzugsweise im Bereich von 40 bis 600 und in der Regel im Bereich von 50 bis 300 Quadratmetern pro Gramm liegt. Die BET-Methode zur Messung der Oberfläche ist im Journal of the American Chemical Society, Band 60, Seite 304 (1930) beschrieben.

[0107] Das herkömmliche Siliciumdioxid kann auch dadurch gekennzeichnet sein, dass es einen Dibutylphthalat (DBP)-Absorptionswert im Bereich von 100 bis 400 und üblicherweise 150 bis 300 aufweist.

[0108] Es können verschiedene handelsübliche Kieselsäuren verwendet werden, wie z.B., hier nur als Beispiel und ohne Einschränkung, Kieselsäuren, die von PPG Industries unter der Marke Hi-Sil mit den Bezeichnungen 210, 243 und 315 erhältlich sind; Kieselsäuren, die von Rhodia erhältlich sind, z.B. mit den Bezeichnungen Z1165MP und Z165GR; und Kieselsäuren, die von Degussa AG erhältlich sind, z.B. mit den Bezeichnungen VN2 und VN3.

[0109] Es kann vorhydrophobierte gefällte Kieselsäure verwendet werden. Mit vorhydrophobiert ist gemeint, dass die Kieselsäure vorbehandelt ist, d. h. die vorhydrophobierte gefällte Kieselsäure wird vor ihrer Zugabe zur Kautschukzusammensetzung durch Behandlung mit mindestens einem Silan hydrophobiert. Geeignete Silane sind unter anderem Alkylsilane, Alkoxysilane, Organoalkoxysilylpolsulfide und Organomercaptoalkoxysilane. Alternativ kann das gefällte Siliciumdioxid mit einem Siliciumdioxid-Haftvermittler vorbehandelt werden, der beispielsweise aus einem Alkoxyorganomercaptosilan oder einer Kombination aus Alkoxysilan und Alkoxyorganomercaptosilan besteht, bevor das vorbehandelte Siliciumdioxid mit dem Kautschuk gemischt wird, anstatt das gefällte Siliciumdioxid mit dem Siliciumdioxid-Haftvermittler in situ im Kautschuk umzusetzen. Siehe zum Beispiel US 7,214,731. Für verschiedene vorbehandelte gefällte Kieselsäuren siehe z. B. US 4,704,414, US 6,123,762 und US 6,573,324. Geeignete vorbehandelte oder vorhydrophobierte Kieselsäuren sind im Handel erhältlich, zum Beispiel als Agilon 400 von PPG.

[0110] Die vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung enthält 1 bis 20 phr, alternativ von 1 bis 5 phr, Ruß.

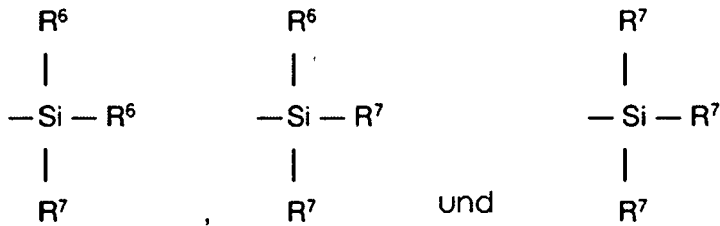
[0111] Übliche Rußarten können als herkömmlicher Füllstoff verwendet werden. Repräsentative Beispiele für solche Rußarten sind N110, N121, N134, N220, N231, N234, N242, N293, N299, S315, N326, N330, M332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N539, N550, N582, N630, N642, N650, N683, N754, N762, N765, N774, N787, N907, N908, N990 und N991. Diese Rußarten haben eine Jodabsorption zwischen 9 und 145 g/kg und eine DBP-Zahl zwischen 34 und 150 cm³/100 g.

[0112] Es kann bevorzugt sein, dass die Kautschukzusammensetzung zur Verwendung in der Reifenkomponente zusätzlich eine herkömmliche schwefelhaltige Organosiliciumverbindung enthält. Beispiele für geeignete schwefelhaltige Organosiliciumverbindungen haben die folgende Formel:

Z - Alk - Sn - Alk - Z

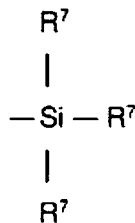
V

in der Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus



worin R⁶ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl oder Phenyl ist; R⁷ Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkoxy mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen ist; Alk ein zweiwertiger Kohlenwasserstoff mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist; und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist.

[0113] Die bevorzugten schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen sind die 3,3'-Bis(trimethoxy- oder triethoxysilylpropyl)sulfide. Die bevorzugten Verbindungen sind 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid und 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid. Was die Formel V betrifft, so ist Z daher vorzugsweise



worin R⁷ ein Alkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wobei 2 Kohlenstoffatome besonders bevorzugt sind; alk ein zweiwertiger Kohlenwasserstoff mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wobei 3 Kohlenstoffatome besonders bevorzugt sind; und n eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist, wobei 2 und 4 besonders bevorzugt sind.

[0114] In einer anderen Ausführungsform umfassen geeignete schwefelhaltige Organosiliciumverbindungen die in US 6,608,125 offengelegten Verbindungen. In einer Ausführungsform umfassen die schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen 3-(Octanoylthio)-1-propyl-triethoxysilan, CH₃(CH₂)₆C(=O)-S-CH₂CH₂CH₂Si(OCH₂CH₃)₃, das im Handel als NXT' von Momentive Performance Materials erhältlich ist.

[0115] In einer Ausführungsform umfassen die schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen das Reaktionsprodukt eines Diols auf Kohlenwasserstoffbasis (z. B. 2-Methyl-1,3-Propandiol) mit S-[3-(Triethoxysilyl)propyl]thiooctanoat. In einer Ausführungsform ist die schwefelhaltige Organosiliciumverbindung NXT-Z' von Momentive Performance Materials.

[0116] In einer anderen Ausführungsform gehören zu den geeigneten schwefelhaltigen Organosiliciumverbindungen diejenigen, die in US-A2003/0130535 offenbart sind. In einer Ausführungsform ist die schwefelhaltige Organosiliciumverbindung Si-363 von Degussa.

[0117] Die Menge der schwefelhaltigen Organosiliciumverbindung der Formel I in einer Kautschukzusammensetzung variiert abhängig von der Menge der anderen verwendeten Zusatzstoffe. Im Allgemeinen reicht die Menge der Verbindung der Formel I von 0,5 bis 20 phr. Vorzugsweise liegt die Menge im Bereich von 1 bis 10 phr.

[0118] Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass die Kautschukzusammensetzung nach allgemein bekannten Methoden des Kautschukvermischens vermischt wird, z. B. durch Mischen der verschiedenen schwefelvulkanisierbaren Kautschukkomponente mit verschiedenen üblicherweise verwendeten Zusatzstoffen wie z. B. Schwefel Spendern, Vulkanisationshilfsmitteln wie Aktivatoren und Verzögerern und Verarbeitungszusätzen, Füllstoffen, Pigmenten, Fettsäuren, Zinkoxid, Wachsen, Antioxidantien und Antiozonantien sowie Peptisiermitteln. Wie dem Fachmann bekannt ist, werden je nach Verwendungszweck des schwefelvulkanisierbaren und schwefelvulkanisierten Materials (Kautschuks) die oben genannten Zusatzstoffe ausgewählt und in üblichen Mengen verwendet. Repräsentative Beispiele für Schwefelspender sind elementarer Schwefel (freier Schwefel), ein Amindisulfid, polymeres Polysulfid und Schwefel-Olefin-Addukte. Vorzugsweise ist das Schwefel-Vulkanisationsmittel elementarer Schwefel. Das Schwefelvulkanisationsmittel kann in einer Menge von 0,5 bis 8 phr verwendet werden, wobei ein Bereich von 1 bis 6 phr bevorzugt wird. Typische Mengen an Antioxidantien umfassen von 1 bis 5 phr. Repräsentative Antioxidantien sind z. B. Diphenyl-p-phenylen-diamin und andere, wie z. B. die in The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Seiten 344 bis 346, beschriebenen. Typische Mengen an Antiozonantien umfassen von 1 bis 5 phr. Typische Mengen an Fettsäuren, falls verwendet, die Stearinsäure einschließen können, umfassen von 0,5 bis 5 phr. Typische Mengen an Zinkoxid umfassen von 2 bis 5 ThK. Typische Mengen an Wachsen umfassen von 1 bis 5 ThK. Häufig werden mikrokristalline Wachse verwendet. Typische Mengen an Peptisatoren umfassen von 0,1 bis 1 phr. Typische Peptisatoren sind z. B. Pentachlorthiophenol und Dibenzamidodiphenyldisulfid.

[0119] Beschleuniger werden verwendet, um die für die Vulkanisation erforderliche Zeit und/oder Temperatur zu steuern und die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. In einer Ausführungsform kann ein einziges Beschleunigersystem, d. h. ein Primärbeschleuniger, verwendet werden. Der (die) Primärbeschleuniger kann (können) in einer Gesamtmenge von 0,5 bis 4, vorzugsweise von 0,8 bis 2,0 phr verwendet werden. In einer anderen Ausführungsform können Kombinationen aus einem Primär- und einem Sekundärbeschleuniger verwendet werden, wobei der Sekundärbeschleuniger in geringeren Mengen, z. B. von 0,05 bis 3 phr, eingesetzt wird, um die Eigenschaften des Vulkanisats zu aktivieren und zu verbessern. Man kann davon ausgehen, dass Kombinationen dieser Beschleuniger eine synergistische Wirkung auf die endgültigen Eigenschaften haben und etwas besser sind als die Eigenschaften, die durch die Verwendung eines der beiden Beschleuniger allein erzielt werden. Darüber hinaus können Beschleuniger mit verzögerter Wirkung verwendet werden, die von den normalen Verarbeitungstemperaturen nicht beeinträchtigt werden, aber bei normalen Vulkanisationstemperaturen eine zufriedenstellende Vulkanisation bewirken. Es können auch Vulkanisationsverzögerer verwendet werden. Geeignete Arten von Beschleunigern, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Amine, Disulfide, Guanidine, Thioharnstoffe, Thiazole, Thiurame, Sulfenamide, Dithiocarbamate und Xanthate. Vorzugsweise ist der Hauptbeschleuniger ein Sulfenamid. Wird ein zweiter Beschleuniger verwendet, so ist der sekundäre Beschleuniger vorzugsweise eine Guanidin-, Dithiocarbamat- oder Thiuramverbindung.

[0120] Das Mischen der Kautschukzusammensetzung kann nach Methoden erfolgen, die denjenigen bekannt sind, die in der Kunst des Kautschukmischens erfahren sind. Beispielsweise werden die Komponente typischerweise in mindestens zwei Stufen gemischt, nämlich in mindestens einer unproduktiven Stufe, gefolgt von einer produktiven Mischstufe. Die endgültigen Vulkanisationsmittel, einschließlich der Schwefel-Vulkanisationsmittel, werden in der Regel in der letzten Stufe gemischt, die üblicherweise als „produktive“ Mischstufe bezeichnet wird, in der das Mischen typischerweise bei einer Temperatur oder Endtemperatur erfolgt, die niedriger ist als die Mischtemperatur(en) der vorangegangenen nichtproduktiven Mischstufe(n). Die Kautschukzusammensetzung kann einem thermomechanischen Mischstufe unterzogen werden. Der thermomechanische Mischstufe umfasst im Allgemeinen eine mechanische Bearbeitung in einem Mischer oder Extruder über einen Zeitraum, der geeignet ist, eine Kautschuktemperatur zwischen 140 °C und 190 °C zu erzeugen. Die geeignete Dauer der thermomechanischen Bearbeitung hängt von den Betriebsbedingungen sowie dem Volumen und der Art der Komponenten ab. Die thermomechanische Bearbeitung kann beispielsweise zwischen 1 und 20 Minuten dauern.

[0121] Die Kautschukzusammensetzung kann in die Lauffläche eines Reifens eingearbeitet werden.

[0122] Der Luftreifen der vorliegenden Erfindung kann ein Rennreifen, ein Passagierreifen, ein Flugzeugreifen, ein landwirtschaftlicher Reifen, ein Reifen für Erdbewegungsmaschinen, ein Geländereifen oder ein

LKW-Reifen sein. Vorzugsweise ist der Reifen ein Passagier- oder LKW-Reifen. Der Reifen kann auch ein Radial- oder Diagonalreifen sein, wobei ein Radialreifen bevorzugt wird.

[0123] Die Vulkanisation des Luftreifens der vorliegenden Erfindung wird im Allgemeinen bei herkömmlichen Temperaturen im Bereich von 100 °C bis 200 °C durchgeführt. Vorzugsweise wird die Vulkanisation bei Temperaturen im Bereich von 110 °C bis 180 °C durchgeführt. Es können alle üblichen Vulkanisationsverfahren angewendet werden, wie z. B. Erhitzen in einer Presse oder Form, Erhitzen mit Heißdampf oder Heißluft. Derartige Reifen können mit verschiedenen Methoden gebaut, geformt, gegossen und vulkanisiert werden, die bekannt sind und von Fachleuten leicht erkannt werden können.

[0124] Alternativ kann die Kautschukzusammensetzung auch als Bestandteil von Schuhen, Schuhsohlen, Treibriemen, Schläuchen, Schwingungsdämpfern, Luftfedern, Förderbändern und Schienenbändern verwendet werden.

[0125] Die folgenden Beispiele werden zur Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung dargestellt. Alle Teile sind Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

Beispiel

[0126] In diesem Beispiel werden drei Kautschukverbindungen verglichen. Probe 1 stellt eine Kontrollprobe dar. Probe 2 und 3 sind repräsentativ für die vorliegende Erfindung.

[0127] Die Elastomere wurden in einem mehrstufigen Mischverfahren mit Standardmengen herkömmlicher Vulkanisationsmittel und Verarbeitungshilfsmittel gemäß Tabelle 1 (alle Mengen in phr) vermischt und mit einem Standard-Vulkanisationszyklus vulkanisiert. Reifen, die Laufflächen umfassen, die aus Zusammensetzungen der Proben 1-3 hergestellt wurden, wurden auf verschiedene Leistungskriterien geprüft, wie in Tabelle 2 dargestellt (Werte normalisiert auf die Kontrolle = 100, höher ist besser)

Probe Nr.	1	2	3
Typ	Kontrolle	Erfindung	Erfindung
Styrol-Butadien 1 ¹	50	0	0
Styrol-Butadien 2 ²	40	0	0
Styrol-Butadien 3 ³	0	80	80
Polybutadien ⁴	10	0	0
Naturkautschuk	0	20	20
Kieselsäure	106	135	125
Silan-Kupplungsmittel	10	0	12,5
Silan-Kupplungsmittel	0	13,5	0
Öl	40	4	4
Harz 1 ⁷	12	0	0
Harz 2 ⁸	0	57	0
Harz 3 ⁹	0	0	62

Rollwiderstandsindex	100	110	99
Nassbremsindex	100	105	102
Laufflächenverschleiß-Index	100	135	140

¹SE SLR6430 SSBR, 40% Styrol, 14% Vinyl, Tg (OE) = -34 °C, 37,5 phr TDAE Öl, von Trinseo;

²TUFDENE E680 SSBR, 34% Styrol, 38% Vinyl, Tg (OE) = -25 °C, 37,5 phr SRAE-Öl, von Asahi Chemical;

³Lösungspolymerisiertes SBR mit einem Styrolgehalt von 15 % und einem 1,2-Vinylgehalt von 30 %, Tg = -60 °C, erhältlich von Trinseo als SLR3402;

⁴Polybutadien mit einem hohen Gehalt an cis, das als Budene 1223 von The Goodyear Tire & Rubber Company erhalten wird;

⁵Silan-Haftvermittler vom Typ TESPDP;

⁶3-(Octanoylthio)-1-propyltriethoxysilan als NXT von Momentive;

⁷Copolymer aus Styrol und alpha-Methylstyrol, Tg = +39 °C, mit einem Gehalt an aromatischem Wasserstoff von 53 Mol-%, erhältlich als Sylvatraxx4401 von Arizona Chemical;

⁸Oppera" 383, aromatisch modifiziertes, cycloaliphatisches Kohlenwasserstoffharz, mit einem Erweichungspunkt von 102,5 °C, einem Mw von 800 g/Mol und einem Mn von 500 g/Mol, einer Tg von 55 °C und einer Aromatizität von 9,8 % aromatischen Protonen, von ExxonMobil;

⁹Oppera™ 373.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 7342070 [0042, 0043]
- WO 2007047943 [0042, 0048]
- US 7214731 [0109]
- US 4704414 [0109]
- US 6123762 [0109]
- US 6573324 [0109]
- US 6608125 [0114]
- US 20030130535 A [0116]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- H. A. Pawlowski und J. S. Dick, Rubber World, Juni 1992 [0017]
- J. S. Dick und H. A. Pawlowski, Rubber World, Januar 1997 [0017]
- J. S. Dick und J. A. Pawlowski, Rubber & Plastics News, Apr. 26 und Mai 10, 1993 [0017]
- Saviour A. Umoren und Moses M. Solomon, Polymer Characterization: Polymer Molecular Weight Distribution, März 2016, in Polymer Science, S. 412-419 [0021]
- Journal of the American Chemical Society, Band 60, Seite 304 (1930) [0106]

Schutzansprüche

1. Vulkanisierbare Kautschukzusammensetzung zur Verwendung in einer Lauffläche eines Luftreifens, wobei die Kautschukzusammensetzung, basierend auf 100 Gewichtsteilen Elastomer (phr), umfasst:
(A) von 70 bis 90 phr eines lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuks mit einer Glasübergangstemperatur (T_g) im Bereich von -85 °C bis -50 °C ;
(B) von 15 bis 30 phr eines Naturkautschuks oder synthetischen Polyisoprens;
(C) von 0 bis 30 phr eines cis-1,4-Polybutadiens mit einem T_g im Bereich von -110 °C bis -90 °C ;
(D) von 1 bis 10 phr eines Pflanzenöls als Prozessöl;
(E) von 55 bis 80 phr eines Kohlenwasserstoffharzes mit einem T_g von mindestens 30 °C ;
(F) von 90 bis 150 phr Kieselsäure; und
(G) 1 bis 20 phr Ruß.
2. Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kohlenwasserstoffharz aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Styrol/Alpha-methylstyrol-Copolymerharzen, C5/C9-Copolymerharzen, Dicyclopentadienharzen und aromatischen Dicyclopentadienharzen besteht.
3. Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Harz ein aromatisch modifiziertes Dicyclopentadienharz ist.
4. Kautschukzusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Harz ein Styrol/Alphamethylstyrol-Copolymerharz ist.
5. Kautschukzusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Harz ein DCPD-basiertes Harz ist, das aus DCPD abgeleitete Einheiten von 5 bis 90 mol % umfasst.
6. Kautschukzusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Harz ein DCPD-basiertes Harz ist, das aromatischen Wasserstoff von 1 bis 20 mol % enthält.
7. Kautschukzusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Harz ein C5/09-Harz ist, das 50-90% (nach Gewicht) Piperylene, 0-5% Isopren, 10-30% Amylene, 2-5% Zyklika, 4-10% auf Styrol basierte Verbindungen und 4-10% auf Inden basierte Verbindungen umfasst.
8. Kautschukzusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Harz ein C5/09-Harz ist, das einen aromatischen Wasserstoffgehalt in einem Bereich von 3 bis 15 Molprozent aufweist.
9. Kautschukzusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuk mit einer Alkoxysilangruppe und mindestens einer funktionellen Gruppe aus der Gruppe bestehend aus primären Aminen und Thiolen funktionalisiert wird.
10. Luftreifen mit einer Lauffläche, wobei die Lauffläche eine Kautschukzusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche aufweist.
11. Luftreifen nach Anspruch 10, wobei die Kautschukzusammensetzung als eine vulkanisierte Kautschukzusammensetzung enthalten ist.

Es folgen keine Zeichnungen