



(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2022 207 322.3**

(22) Anmeldetag: **18.07.2022**

(43) Offenlegungstag: **18.01.2024**

(51) Int Cl.: **C08L 9/06 (2006.01)**

**C08K 3/013 (2018.01)**

**C08K 3/04 (2006.01)**

**C08K 3/36 (2006.01)**

**C08L 15/00 (2006.01)**

**C08L 101/10 (2006.01)**

**C08J 3/24 (2006.01)**

**B60C 1/00 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Continental Reifen Deutschland GmbH, 30165  
Hannover, DE**

(72) Erfinder:

**Finger, Sebastian, 30165 Hannover, DE; Recker,  
Carla, Dr., 30165 Hannover, DE; Sà, Catarina,  
30165 Hannover, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Vernetzungsfähige Kautschukmischung und Fahrzeugluftreifen**

(57) Zusammenfassung: Vernetzungsfähige Kautschukmischung enthaltend:

a) Mindestens einen synthetischen Dien-Kautschuk, wobei der Styrol-Gehalt des Kautschuks bzw. der Kautschuke - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - 0% bis 13% beträgt,

b) einen Füllstoff,

c) ein Poly- oder Oligomer mit einer mittleren molaren Masse  $M_n$  von kleiner 150.000 g/mol, welches mit einer füllstoffreaktiven funktionellen Gruppe funktionalisiert ist und eine Glasübergangstemperatur  $T_g > -15^\circ\text{C}$  aufweist.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine vernetzungsfähige Kautschukmischung sowie einen Fahrzeugluftreifen mit zumindest einem aus Gummi bestehenden, zumindest zum Teil aus dieser Kautschukmischung gefertigten Reifenbauteil.

**[0002]** Um die physikalischen Eigenschaften von aus Kautschukmischungen gefertigten Vulkanisaten, aus welchen beispielsweise Bestandteile von Fahrzeugluftreifen oder technische Gummiartikel, wie Gurte, Riemen und Schläuche, bestehen, zu optimieren, ist es bekannt, die Mischungsbestandteile der Kautschukmischungen zu variieren. Häufig lässt sich durch Variation eines Mischungsbestandteiles eine Vulkanisateigenschaft verbessern, wobei gleichzeitig eine Verschlechterung einer anderen Vulkanisateigenschaft auftritt, sodass zwischen diesen Vulkanisateigenschaften ein Zielkonflikt vorliegt. Ein solcher Zielkonflikt liegt bei Laufstreifen von Fahrzeugluftreifen zwischen dem Rollwiderstand und den Griffereigenschaften aus nassem Untergrund vor.

**[0003]** Zur Beeinflussung des Rollwiderstandes, der Nassgriffeigenschaften und der Abriebfestigkeit von Laufstreifen ist es beispielsweise bekannt, in der bzw. den zugrundeliegenden Kautschukmischung(en) Styrol-Butadien-Kautschuke mit unterschiedlicher Mikrostruktur oder modifizierte Styrol-Butadien-Kautschuke einzusetzen. Insbesondere werden bei den Styrol-Butadien-Kautschuken der Styrol- und der Vinyl-Anteil variiert, die Endgruppen modifiziert oder Kopplungen oder Hydrierungen vorgenommen.

**[0004]** Aus der WO 2018/191187 A1 ist eine Kautschukmischung bekannt, welche ein funktionalisiertes Harz mit einem polaren Linker enthält. Die Kautschukmischung wird beispielsweise bei der Herstellung eines Schlauches, einer Dichtung, eines Gürtels, einer Sohle oder eines Reifenbauteils, insbesondere eines Laufstreifens oder einer Seitenwand, eingesetzt.

**[0005]** Mit den bisher bekannten Kautschukmischungen ist es noch nicht gelungen, den bei Laufstreifen von Fahrzeugluftreifen auftretenden Zielkonflikt zwischen geringem Rollwiderstand, guten Nassgriffeigenschaften und hoher Abriebfestigkeit auf zufriedenstellende Weise zu lösen.

**[0006]** Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Kautschukmischung für einen Laufstreifen eines Fahrzeugluftreifens bereitzustellen, mittels welcher der zwischen dem Rollwiderstand, den Nassgriffeigenschaften und der Abriebfestigkeit bestehende Zielkonflikt auf bessere Weise als bisher gelöst werden kann.

**[0007]** Gelöst wird die gestellte Aufgabe erfindungsgemäß durch eine vernetzungsfähige Kautschukmischung enthaltend:

- a) Mindestens einen synthetischen Dien-Kautschuk, wobei der Styrol-Gehalt des Kautschuks bzw. der Kautschuke - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - 0% bis 13% beträgt,
- b) einen Füllstoff,
- c) ein Poly- oder Oligomer mit einer mittleren molaren Masse  $M_n$  von kleiner 150.000 g/mol, welches mit einer füllstoffreaktiven funktionellen Gruppe funktionalisiert ist und eine Glasübergangstemperatur  $T_g > -15^\circ\text{C}$  aufweist.

**[0008]** Es hat sich überraschender Weise herausgestellt, dass diese Kautschukmischung zur Fertigung eines Laufstreifens bzw. dem mit dem Untergrund in Kontakt kommenden Laufstreifenanteil zur Erzielung guter Nassgriffeigenschaften bei etwa gleichbleibendem, insbesondere verhältnismäßig geringem, Rollwiderstand und weiterhin guter Abriebfestigkeit besonders gut geeignet ist, wie in durchgeführten Versuchsreihen gezeigt wurde. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass die Dämpfungseigenschaften durch das an den Füllstoff angebundene Poly- bzw. Oligomer erhöht werden.

**[0009]** Gemäß einer bevorzugten Ausführung weist der bzw. weisen die synthetische(n) Dien-Kautschuk(e) einen Styrol-Gehalt - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - von bis zu 10%, insbesondere von bis zu 8%, auf. Es hat sich herausgestellt, dass bei einer solchen Kautschukmischung die erwähnten vorteilhaften Effekte verstärkt auftreten (siehe 2. Versuchsreihe).

**[0010]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführung ist die Kautschukmischung frei von Naturkautschuk. Dadurch sind etwaige unerwünschte Wechselwirkungen von im Naturkautschuk enthaltenen Begleitstoffen mit dem Poly- bzw. Oligomer gemäß Merkmal c) ausgeschlossen.

**[0011]** Solche Wechselwirkungen lassen sich auch dadurch vermeiden, dass in der Kautschukmischung höchstens 30 phr, insbesondere höchstens 20 phr, Naturkautschuk enthalten sind. Durch den Einsatz von Naturkautschuk ist ferner die Prozessierbarkeit der Kautschukmischung verbessert.

**[0012]** Eine weitere bevorzugte Ausführung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kautschukmischung als synthetischen Dien-Kautschuk einen Styrol-Butadien-Kautschuk enthält. Ein derartiger Kautschuk ist vor allem für die Abriebfestigkeit günstig und lässt sich gut verarbeiten.

**[0013]** Eine weitere bevorzugte Ausführung der Kautschukmischung ist dadurch gekennzeichnet, dass als synthetischen Dien-Kautschuk ein Polybutadien enthalten ist.

**[0014]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführung enthält die Kautschukmischung zumindest einen weiteren Kautschuk, insbesondere Naturkautschuk und/oder synthetisches Polyisopren. Naturkautschuk und und/oder synthetisches Polyisopren lässt sich hervorragend mit dem Styrol-Butadien-Kautschuk vermischen („verblenden“), wodurch der Styrol-Gehalt - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - weiter reduziert ist und sich die bereits erwähnten vorteilhaften Effekte verstärken lassen (siehe 2. Versuchsreihe).

**[0015]** Gemäß einer weiten bevorzugten Ausführung ist in der Kautschukmischung als Füllstoff Kieselsäure und/oder Ruß enthalten.

**[0016]** Ferner ist es bevorzugt, wenn das Poly- oder Oligomer gemäß Merkmal c) als füllstoffreaktive funktionelle Gruppe eine Silyl-Schutzgruppe der Formel III aufweist:



wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe linearer oder verzweigter Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und wobei die Silyl-Schutzgruppe gemäß Formel III direkt oder über einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, welcher Heteroatome enthalten kann, an die Polymerkette des genannten Poly- bzw. Oligomers angebunden ist.

**[0017]** Ferner ist es bevorzugt, wenn das Poly- oder Oligomer gemäß Merkmal c) als füllstoffreaktive funktionelle Gruppe eine Silyl-Schutzgruppe der Formel IV aufweist:



wobei

- Z für eine aromatische oder aliphatische Gruppe ggf. mit einem oder mehreren Heteroatom(en),
- X für einen Linker, enthaltend Schwefel und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder eine Carbonylgruppe,
- $R^4$  für eine oder mehrere aliphatische Gruppe(n) mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder eine Verbindungsgruppe mit zumindest einem Heteroatom, insbesondere mit Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel,
- $R^5$  für eine verzweigte oder unverzweigte Alkoxy-, Aryloxy-, Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe, wobei zumindest ein  $R^5$  eine Alkoxy- oder eine Aryloxygruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder einer Hydroxygruppe ist, wobei  $R^5$  innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden ist,
- q für eine ganze Zahl  $\geq 1$ ,
- k für 0 oder 1,
- n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 10,
- m für eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 und
- p für 1, 2 oder 3,

steht.

**[0018]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführung weist das Poly- oder Oligomer gemäß Merkmal c) eine mittlere molare Masse ( $M_n$ ) von 200 g/mol bis 150.000 g/mol, bevorzugt 200 g/mol bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt 200 g/mol bis 30.000 g/mol, auf.

**[0019]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante ist das Poly- oder Oligomer gemäß Merkmal c) ein Harz, welches auf ungesättigten aliphatischen Monomeren, ungesättigten aromatischen Monomeren, Terpenen, Kollophonium, ungesättigten cycloaromatischen Monomeren, ungesättigten cycloaliphatischen Monomeren, ungesättigten Fettsäuren, Methacrylaten und/oder vinylaromatischen Monomeren basiert.

**[0020]** Ferner ist es bevorzugt, wenn die Kautschukmischung zumindest einen der folgenden Bestandteile enthält:

- d) Ein Vernetzungsagens, insbesondere einen Schwefel,
- e) ein Verarbeitungsöl,
- f) eine Zinkverbindung,
- g) ein Wachs,
- h) einen Vulkanisationsverzögerer und
- i) ein Alterungsschutzmittel.

**[0021]** Die Erfindung betrifft ferner einen Fahrzeugluftreifen, welcher zumindest einen aus Gummi bestehenden Reifenbauteil, insbesondere einen Laufstreifen, aufweist, der zumindest zum Teil aus einer Kautschukmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 gefertigt ist. Ein solcher Laufstreifen weist insbesondere gute Nassgriffeigenschaften und einen geringen Rollwiderstand auf. Insbesondere ist der ansonsten zwischen diesen Eigenschaften bestehende Zielkonflikt besonders günstig gelöst.

**[0022]** Weitere Merkmale, Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden nun anhand von Versuchsreihen, welche Ausführungsbeispiele der Erfindung umfassen und in Tabellen zusammengefasst sind, näher erläutert.

**[0023]** Die Erfindung befasst sich mit einer Kautschukmischung, welche zur Fertigung eines Reifenbauteils oder eines Bestandteils eines Reifenbauteils, insbesondere eines Laufstreifens bzw. einer Laufstreifenschicht, besonders gut geeignet ist. Im Rahmen der Versuchsreihen wurden Kautschukmischungen hergestellt und im Hinblick auf bestimmte Vulkanisateigenschaften untersucht. Gemäß der Erfindung ausgeführte Kautschukmischungen wurden mit Vergleichs-Kautschukmischungen (Referenz-Kautschukmischungen) verglichen.

#### Herstellung der Kautschukmischungen:

**[0024]** Die Herstellung der Kautschukmischungen erfolgte unter den üblichen Bedingungen in mehreren Stufen in einem Labormischer (300 mL, Brabender Mixer, CW Brabender GmbH & Co., South Hackensack, NJ, US). Im Zuge einer ersten Mischstufe (Grundmischstufe) wurden sämtliche Mischungsbestandteile der jeweiligen Kautschukmischung, mit Ausnahme von zumindest einigen Mischungsbestandteilen des Vernetzungssystems, insbesondere mit Ausnahme von Schwefel und Beschleuniger, vermischt. Durch Einmischen des Vernetzungssystems bzw. der noch fehlenden Bestandteile des Vernetzungssystems wurde in einer weiteren Mischstufe (Fertigmischstufe) die fertige Kautschukmischung (Fertigmischung) erhalten. Tabelle 1 enthält die Mischparameter, also die Bedingungen unter welchen die Kautschukmischungen hergestellt wurden. Für die Temperaturen gelten die üblichen Toleranzbereiche von  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

Tabelle 1: Mischparameter

<i>Erste Mischstufe</i>	
Rotorgeschwindigkeit [Umdrehungen / Minute]	70
Starttemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	130
Endtemperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	149
<i>Zweite Mischstufe</i>	
Rotorgeschwindigkeit [Umdrehungen / Minute]	55

<u>Zweite Mischstufe</u>	
Temperatur [°C]	80

## Vulkanisatprüfungen:

**[0025]** Aus sämtlichen Kautschukmischungen wurden genormte, vulkanisierte Prüfkörper (Vulkanisationsbedingungen: Zeit = 20 min, Temperatur = 160°C) hergestellt, mit welchen einige typische Vulkanisateigenschaften bestimmt wurden.

**[0026]** Die geprüften Vulkanisateigenschaften, welche nachfolgend noch erwähnt sind, erlauben es, Rückschlüsse auf zu erwartende Eigenschaften von Reifen zu ziehen, welche einen aus einer solchen Kautschukmischung gefertigten Laufstreifen bzw. eine aus einer solchen Kautschukmischung gefertigte radial äußerste Laufstreifenschicht, welche beim Fahren mit dem Untergrund in Kontakt tritt, aufweisen.

Folgende Vulkanisatprüfungen wurden durchgeführt:

## Shore A-Härte (25°C):

**[0027]** Shore A-Härte bei Raumtemperatur (25°C) mittels Durometer gemäß DIN ISO 7619-1. Die Shore A-Härte (25°C) ist insbesondere ein Maß für die Steifigkeit der Vulkanisate.

Verlustfaktor  $\tan \delta$  (0°C), Verlustfaktor  $\tan \delta$  (70°C) und T ( $\tan \delta_{\max}$ ):

**[0028]** Verlustfaktor bei 0°C und bei 70°C aus temperaturabhängiger dynamisch-mechanischer Messung mittels Eplexor gemäß DIN 53 513 (konstante Kraft, 10% Kompression,  $\pm 0,2\%$  Dehnungsamplitude, Frequenz 10 Hz).

**[0029]** Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (0°C) dient als Indikator für den Nassgriff eines Reifens. Je höher der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (0°C) ist, desto besser sind die Nassgriffeigenschaften. Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  (70°C) dient als Indikator für den Rollwiderstand eines Reifens, wobei ein kleinerer Verlustfaktor  $\tan \delta$  (70°C) einen geringeren Rollwiderstand bedeutet. Je größer die Differenz  $\Delta \tan \delta$  (Verlustfaktor  $\tan \delta$  (0°C) - Verlustfaktor  $\tan \delta$  (70°C)) ist, desto günstiger ist das aus der Kautschukmischung gefertigte Vulkanisat (Laufstreifen) im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt.

**[0030]** Bei dieser Prüfung wurde gleichzeitig die Temperatur beim maximalen Verlustfaktor gemessen bzw. ermittelt. Diese Temperatur ist nachfolgend als T ( $\tan \delta_{\max}$ ) bezeichnet. Bei um insbesondere höchstens 5°C voneinander abweichenden Werten für T ( $\tan \delta_{\max}$ ) ist für aus unterschiedlichen Kautschukmischungen gefertigten Vulkanisaten gewährleistet, dass die Werte für die Verlustfaktoren bei einer definierten Temperatur gut miteinander vergleichbar sind und besonders zuverlässige Aussagen über die zu erwartenden, bereits erwähnten Reifeneigenschaften möglich sind.

Abriebtest (Abrieb [mm<sup>3</sup>]):

**[0031]** Abriebtest bei Raumtemperatur (25°C) gemäß DIN ISO 4649 - Verfahren A mit nicht rotierenden Prüfkörpern.

**[0032]** Beim Abriebtest wird ein entsprechend genormter Prüfkörper abgerieben und der Abrieb (Menge an abgeriebenem Material) in mm<sup>3</sup> bestimmt. Je kleiner der Wert für den Abrieb ist, desto höher (besser) ist die Abriebfestigkeit.

## Durchgeführte Versuchsreihen:

**[0033]** Es wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei welchen die Auswirkungen von speziellen Mischungsbestandteilen auf die erwähnten Vulkanisateigenschaften untersucht wurden. Zu diesen speziellen Mischungsbestandteilen gehören Harze, welche endständig mit einer Silyl-Schutzgruppe ((R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)Si-) funktionalisiert sind sowie Dien-Kautschuke mit einem - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - geringen Styrol-Gehalt.

**[0034]** Zur Quantifizierung der Funktionalisierung ist nachfolgend der Stoffmengenanteil angegeben, welcher mit Silyl-Schutzgruppen funktionalisiert ist. Der Stoffmengenanteil bezieht sich dabei auf die konstitutionelle Repetiereinheit (Wiederholeinheit), welche bekannter Weise die kleinste sich wiederholende Einheit innerhalb eines Polymers ist.

**[0035]** In der nachfolgenden Beschreibung sowie in den Tabellen erfolgen die Mengenangaben der Bestandteile der Kautschukmischungen in der in der Kautschuktechnologie üblichen Einheit phr (parts per hundred parts of rubber by weight). Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf die Massenteile des Grundpolymers bzw. bei Polymerblends auf jene der Grundpolymere.

**[0036]** In den Tabellen zu den Versuchsreihen, welche die Zusammensetzungen der Kautschukmischungen angeben, sind bei einigen Mischungsbestandteilen in Klammer die zugehörigen, aktuellen Handelsbezeichnungen (Stand Oktober 2020) angegeben. Die Versuchsreihen umfassen Beispiele für erfindungsgemäße Kautschukmischungen E1 bis E5 sowie Vergleichs-Kautschukmischungen V1 bis V5.

1. Versuchsreihe - Kautschukmischungen auf Basis von SBR-Kautschuk Tabelle 2.1 zeigt die Zusammensetzungen der Kautschukmischungen der 1. Versuchsreihe.

Tabelle 2.1: 1. Versuchsreihe - Zusammensetzung der Kautschukmischungen

Mischungsbestandteil	V1	V2	V3	V4	E1	E2
SBR-Kautschuk (NIPOL NS 612)	100		100	100		
SBR-Kautschuk (HPR 840)		100			100	100
Kieselsäure (ULTRASIL VN 3 GR)	60	60	60	60	60	60
Harz a, endständig funktionalisiert			30		30	
Harz b, endständig funktionalisiert				30		30
N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin	2	2	2	2	2	2
Verarbeitungswirkstoff (Wax)	2	2	2	2	2	2
Zinkoxid	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Bis(3Triethoxysilylpropyl)disulfid	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32
1,3-Diphenylguanidin	1	1	1	1	1	1
N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	2	2	2	2	2	2
Schwefel	2	2	2	2	2	2

**[0037]** In der 1. Versuchsreihe enthalten sämtliche Kautschukmischungen als Grundpolymer ausschließlich einen SBR-Kautschuk. Die Vergleichs-Kautschukmischungen V1, V3, V4 enthalten als SBR-Kautschuk „NIPOL NS 612“, welcher ein SSBR (durch Lösungspolymerisation hergestellter SBR) ist und einen Styrol-Gehalt von 15% aufweist (Quelle: <https://www.zeon.eu/sbr-nipol-sbr-nipol-sbr-ns-series.html>, aufgerufen am 03.08.2020). NIPOL NS 612 ist nachfolgend auch als „SBR-Kautschuk mit hohem Styrol-Gehalt“ bezeichnet. Die Vergleichs-Kautschukmischung V2 sowie die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen E1 und E2 enthalten jeweils den SBR-Kautschuk HPR 840. HPR 840 weist einen Styrol-Gehalt von 10 Gew.% auf (siehe beispielsweise EP 315 040 1 A1, Absatz [0111]). Der Styrol-Gehalt von HPR 840 ist daher deutlich geringer als jener von NIPOL NS 612, sodass HPR 840 nachfolgend als „SBR-Kautschuk mit geringem Styrol-Gehalt“ bezeichnet wird.

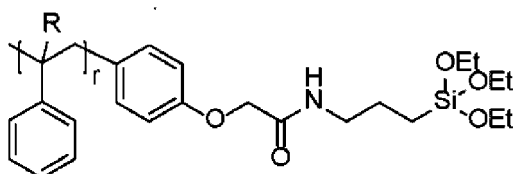
**[0038]** HPR 840 ist ein funktionalisiertes Styrol-Butadien-Copolymer, dessen Herstellung beispielsweise in der EP 2 703 416 A1 beschrieben ist. HPR 840 ist an einem Kettenende mit einer Aminogruppen- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden Silyl-Schutzgruppe funktionalisiert. Derartige Funktionalisierungen können durch Reaktion eines SBR-Kautschuks mit einer Aminogruppe enthaltenden Alkoxysilylverbindung, welche Schutzgruppen an der Aminogruppe aufweist, erhalten werden. Beispielsweise kann N,N-Bis(trimethylsilyl)aminopropylmethyldiethoxysilan eingesetzt werden. Weitere mögliche Substanzen für eine derartige Funktionalisierung sind in der EP 2 703 416 A1 beschrieben. Nach Entschützung (Abspalten der Schutzgruppe) wird HPR 840 erhalten. HPR 840 ist am anderen Kettenende mit einer Aminogruppe funktionalisiert, welche eine

primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe ist und ringförmig vorliegen kann. Die Funktionalisierung kann erreicht werden, indem bei der Polymerisation Lithiumamide, wie in der EP 2 703 416 A1 beschrieben, zugegeben werden oder die Amide in situ durch Zugabe von n-Butyllithium und Aminen, z. B. ringförmigen Aminen, wie Piperidin oder Piperazine, bei der Polymerisation erzeugt werden.

**[0039]** Ferner enthalten sämtliche Kautschukmischungen als Füllstoff eine Kieselsäure.

**[0040]** Darüber hinaus ist in der Vergleichs-Kautschukmischung V3 und in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung E1 ein endständig funktionalisiertes Harz a enthalten. Harz a ist ein Harz auf  $\alpha$ -Methylstyrol-Basis, bei welchem ein Stoffmengenanteil von 10% mit Silyl-Schutzgruppen funktionalisiert ist. Harz a wurde gemäß Beispiel 1.2 der WO 2018/191187 A1 (Absatz [0229] bis [0231]) synthetisiert und weist eine mittlere molare Masse  $M_n$  (Zahlenmittel der molaren Masse gemäß Gelpermeations-Chromatographie) von 699 g/mol auf.

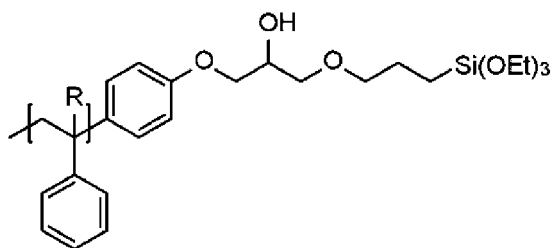
**[0041]** Formel I zeigt die Strukturformel von Harz a.



Formel I

**[0042]** Die Vergleichs-Kautschukmischung V4 und die erfindungsgemäße Kautschukmischung E2 enthalten ferner das endständig funktionalisierte Harz b, welches sich von Harz a in der Struktur seines Linkers unterscheidet. Harz b ist daher ebenfalls ein Harz auf  $\alpha$ -Methylstyrol-Basis, bei welchem ein Stoffmengenanteil von 10% mit Silyl-Schutzgruppen funktionalisiert ist. Harz b wurde gemäß Beispiel 1.9 der WO 2018/191187 A1 (Absatz [0248] bis [0249]) synthetisiert und weist eine mittlere molare Masse  $M_n$  von 775 g/mol auf.

**[0043]** Formel II zeigt die Strukturformel von Harz b.



Formel II

**[0044]** Zu den weiteren Mischungsbestandteilen gehören ein Alterungsschutz (N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin), ein Verarbeitungswirkstoff, zwei Aktivatoren (Zinkoxid, Stearinsäure), ein Silan-Kuppelungsagens (Bis(3Triethoxysilylpropyl)-disulfid), zwei Beschleuniger (1,3-Diphenylguanidin und N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid) und ein für die Schwefelvernetzung geeigneter Schwefel bzw. alternativ ein geeigneter Schwefelspender.

**[0045]** Tabelle 2.2 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Vulkanisatprüfungen für die Kautschukmischungen aus Tabelle 2.1. In der nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse werden zum leichtem Verständnis einige Mischungsbestandteile gemäß Tabelle 2.1 sowie einzelne Ergebnisse der Vulkanisatprüfungen gemäß Tabelle 2.2 in Klammern wiederholt.

Tabelle 2.2: 1.Versuchsreihe - Vulkanisatprüfungen

Vulkanisateigenschaft	V1	V2	V3	V4	E1	E2
Shore A-Härte (25°C) [ShA]	70,1	72,7	66,9	62,9	64,6	61,0
tan $\delta$ (0°C)	0,199	0,196	0,347	0,345	0,332	0,341

Vulkanisateigenschaft	V1	V2	V3	V4	E1	E2
tan $\delta$ (70°C)	0,089	0,094	0,161	0,124	0,123	0,105
$\Delta$ tan $\delta$	0,110	0,102	0,186	0,221	0,209	0,236
T (tan $\delta_{\max}$ ) [°C]	-43	-38	-30	-28	-28	-28
Abrieb [mm <sup>3</sup> ]	100	108	154	148	147	133

**[0046]** Vergleich des Vulkanisates aus V1 mit jenem aus V2 (Auswirkungen des SBR-Kautschuks mit geringem Styrol-Gehalt)

Das Vulkanisat aus V1 (SBR-Kautschuk mit hohem Styrol-Gehalt) und das Vulkanisat aus V2 (SBR-Kautschuk mit geringem Styrol-Gehalt) weisen im Hinblick auf ihre Härte und ihre Abriebfestigkeit vergleichbare Werte auf. Die Differenzen  $\Delta$  tan  $\delta$  (0,110 vs 0,102) sind ebenfalls ähnlich.

**[0047]** Ein aus V1 gefertigter Laufstreifen und ein aus V2 gefertigter Laufstreifen weisen daher eine vergleichbare Abriebfestigkeit auf und verhalten sich im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt ähnlich.

**[0048]** Durch den alleinigen Einsatz von SBR-Kautschuk mit geringerem Styrol-Gehalt (HPR 840, V2) lässt sich daher gegenüber dem alleinigen Einsatz von SBR-Kautschuk mit hohem Styrol-Gehalt (NIPOL NS 612, V1) keine Verbesserung im Hinblick auf den erwähnten Zielkonflikt erzielen.

**[0049]** Vergleich des Vulkanisates aus V1 mit jenem aus V3 (SBR-Kautschuk mit hohem Styrol-Gehalt, Auswirkungen von Harz a):

Das Vulkanisat aus V3 (Harz a) weist im Vergleich mit dem Vulkanisat aus V1 eine geringere Härte (66,9 vs 70,1) und eine deutliche geringere Abriebfestigkeit (154 vs 100) auf. Die Differenz  $\Delta$  tan  $\delta$  des Vulkanisates aus V3 ist gegenüber jenem aus V1 deutlich größer (0,186 vs 0,110).

**[0050]** Ein aus V3 gefertigter Laufstreifen ist gegenüber einem aus V1 gefertigten Laufstreifen im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt deutlich günstiger, weist ungünstiger Weise jedoch eine deutlich geringere Abriebfestigkeit auf.

**[0051]** Durch den alleinigen Einsatz von Harz a (V3) lässt sich daher eine Verbesserung im Hinblick auf den erwähnten Zielkonflikt erzielen, die Abriebfestigkeit ist jedoch sehr gering.

**[0052]** Vergleich des Vulkanisates aus V1 mit jenem aus V4 (SBR-Kautschuk mit hohem Styrol-Gehalt, Auswirkungen von Harz b):

Das Vulkanisat aus V4 (Harz b) weist im Vergleich mit dem Vulkanisat aus V1 eine geringere Härte (62,9 vs 70,1) und eine deutliche geringere Abriebfestigkeit (148 vs 100) auf. Die Differenz  $\Delta$  tan  $\delta$  des Vulkanisates aus V4 ist gegenüber jenem aus V1 deutlich größer (0,221 vs 0,110).

**[0053]** Ein aus V4 gefertigter Laufstreifen zeigt somit etwas günstigere Eigenschaften als jener aus V3 (vergl. oben).

**[0054]** Durch den alleinigen Einsatz von Harz b (V4) lässt sich daher ebenfalls eine Verbesserung im Hinblick auf den erwähnten Zielkonflikt erzielen.

**[0055]** Vergleich des Vulkanisates aus E1 mit jenem aus V3 (Harz a, Auswirkungen von SBR-Kautschuk mit geringem Styrol-Gehalt):

Das Vulkanisat aus E1 (SBR-Kautschuk mit geringerem Styrol-Gehalt) weist im Vergleich mit dem Vulkanisat aus V3 eine etwas geringere Härte (64,6 vs 66,9) und eine deutlich größere Abriebfestigkeit auf (147 vs 154) auf. Die Differenz  $\Delta$  tan  $\delta$  des Vulkanisates aus E1 ist gegenüber jedem aus V3 deutlich größer (0,209 vs 0,186).

**[0056]** Ein aus E1 gefertigter Laufstreifen ist gegenüber einem aus V3 gefertigten Laufstreifen im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt deutlich günstiger und weist gleichzeitig eine deutlich größere Abriebfestigkeit auf.



**[0057]** Der Einsatz von Harz a in Kombination mit dem SBR-Kautschuk mit geringerem Styrol-Gehalt wirkt sich daher sowohl im Hinblick auf den erwähnten Zielkonflikt als auch im Hinblick auf die Abriebfestigkeit günstig aus.

**[0058]** Vergleich des Vulkanisates aus E2 mit jenem aus V4 (Harz b, Auswirkungen von SBR-Kautschuk mit geringem Styrol-Gehalt):

Das Vulkanisat aus E2 (SBR-Kautschuk mit geringerem Styrol-Gehalt) weist im Vergleich mit dem Vulkanisat aus V4 eine etwas geringere Härte (61,0 vs 62,9) und eine deutlich größere Abriebfestigkeit auf (133 vs 148) auf. Die Differenz  $\Delta \tan \delta$  des Vulkanisates aus E2 ist gegenüber jenem aus V4 deutlich größer (0,236 vs 0,221).

**[0059]** Ein aus E2 gefertigter Laufstreifen ist gegenüber einem aus V4 gefertigten Laufstreifen im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt deutlich günstiger und weist gleichzeitig eine deutlich größere Abriebfestigkeit auf.

**[0060]** Der Einsatz von Harz b in Kombination mit dem SBR-Kautschuk mit geringerem Styrol-Gehalt wirkt sich daher sowohl im Hinblick auf den erwähnten Zielkonflikt als auch im Hinblick auf die Abriebfestigkeit günstig aus.

Schlussfolgerung aus der 1. Versuchsreihe:

**[0061]** Die aus den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen E1 und E2 gefertigten Laufstreifen sind im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt besonders günstig und weisen weiterhin eine gute Abriebfestigkeit auf.

2. Versuchsreihe - Kautschukmischungen auf Basis von SBR/NR-Kautschuk (Blend):

Tabelle 3.1: 2.Versuchsreihe - Zusammensetzung der Kautschukmischungen

Mischungsbestandteil	E1	E2	E3	E4
NR-Kautschuk (TSR dass 2)			20	20
SBR-Kautschuk (HPR 840)	100	100	80	80
Kieselsäure (ULTRASIL VN 3 GR)	60	60	60	60
Harz a, endständig funktionalisiert	30		30	
Harz b, endständig funktionalisiert		30		30
N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin	2	2	2	2
Verarbeitungswirkstoff (Wax)	2	2	2	2
Zinkoxid	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	2,5	2,5	2,5	2,5
Bis(3Triethoxysilylpropyl)disulfid	4,32	4,32	4,32	4,32
1,3-Diphenylguanidin	1	1	1	1
N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	2	2	2	2
Schwefel	2	2	2	2

**[0062]** In der zweiten Versuchsreihe wurden die Vulkanisate von zwei weiteren Kautschukmischungen (E3 und E4) getestet. Die Vulkanisate aus E1 und E2 wurden als Vergleichsmischungen herangezogen (siehe Tabelle 3.2).

**[0063]** Die Kautschukmischung E3 unterscheidet sich von der Kautschukmischung E1 dadurch, dass der Styrol-Gehalt - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - durch Verblendung mit Naturkautschuk (Verhältnis von SBR-Kautschuk : NR-Kautschuk = 80 : 20) weiter gesenkt ist. Gleiches trifft auf die Kautschukmischung E4 im Vergleich zur Kautschukmischung E2 zu. Der Styrol-Gehalt der Kautschukmischungen E3 und E4 - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - beträgt daher 8 Gew.% (=10 Gew.% x 0,8).

Tabelle 3.2: 2.Versuchsreihe - Vulkanisatprüfungen

Vulkanisateigenschaft	E1	E2	E3	E4
Shore A-Härte (T= 25°C) [ShA]	64,6	61,0	61,7	61,9
tan $\delta$ (0°C)	0,332	0,341	0,336	0,347
tan $\delta$ (70°C)	0,123	0,105	0,108	0,095
$\Delta$ tan $\delta$	0,209	0,236	0,228	0,252
T (bei tan d max) [°C]	-28	-28	-27	-28
Abrieb [mm <sup>3</sup> ]	147	133	126	130

**[0064]** Vergleich des Vulkanisates aus E3 mit jenem aus E1 (Harz a, Auswirkungen des weiter reduzierten Styrol-Gehalts):

Das Vulkanisat aus E3 (weiter reduzierter Styrol-Gehalt durch Blend) weist gegenüber dem Vulkanisat aus E1 (SBR-Kautschuk mit geringem Styrol-Gehalt) eine etwas geringere Härte (61,7 vs 64,6), eine deutlich größere Abriebfestigkeit (126 vs 147) und eine deutlich größere Differenz  $\Delta$  tan  $\delta$  (0,228 vs 0,209) auf.

**[0065]** Ein aus E3 gefertigter Laufstreifen ist gegenüber einem aus E1 gefertigten Laufstreifen sowohl im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt als auch im Hinblick auf die Abriebfestigkeit weiter verbessert.

**[0066]** Durch den Einsatz eines SBR/NR-Blends (E3) lässt sich daher eine weitere Verbesserung im Hinblick auf den erwähnten Zielkonflikt und die Abriebfestigkeit erzielen.

**[0067]** Vergleich des Vulkanisates aus E4 mit jenem aus E2 (Harz b, Auswirkungen des weiter reduzierten Styrol-Gehalts):

Das Vulkanisat aus E4 (weiter reduzierter Styrol-Gehalt durch Blend) weist gegenüber dem Vulkanisat aus E2 (SBR-Kautschuk mit geringem Styrol-Gehalt) eine sehr ähnliche Härte (61,4 vs 61,0), eine etwas größere Abriebfestigkeit (130 vs 133) und eine deutlich größere Differenz  $\Delta$  tan  $\delta$  (0,252 vs 0,236) auf.

**[0068]** Ein aus E4 gefertigter Laufstreifen ist gegenüber einem aus E1 gefertigten Laufstreifen im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt und die Abriebfestigkeit weiter verbessert.

### 3. Versuchsreihe - Kautschukmischungen auf Basis von Polybutadien

Tabelle 4.1: 3.Versuchsreihe - Zusammensetzung der Kautschukmischungen

Mischungsbestandteil	V5	E5
Polybutadien (Zeon BR1261)	100	100
Kieselsäure (ULTRASIL VN 3 GR)	60	60
Harz a, endständig funktionalisiert		30
N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin	2	2
Verarbeitungswirkstoff (Wax)	2	2
Zinkoxid	2,5	2,5
Stearinsäure	2,5	2,5
Bis(3Triethoxysilylpropyl)disulfid	4,32	4,32
1,3-Diphenylguanidin	1	1
N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid	2	2
Schwefel	2	2

**[0069]** In der dritten Versuchsreihe wurden Vulkanisate einer weiteren erfindungsgemäßen Kautschukmischung E5 getestet.

**[0070]** Die Kautschukmischung E5 unterscheidet sich von der Kautschukmischung E1 dadurch, dass sie anstelle des SBR-Kautschuks mit geringem Styrol-Gehalt ein Polybutadien enthält, also einen Kautschuk mit einem Styrol-Gehalt von 0%.

Tabelle 4.2: 3.Versuchsreihe - Vulkanisatprüfungen

Vulkanisateigenschaft	V5	E5
Shore A-Härte (T= 25°C) [ShA]	72,4	70,8
tan $\delta$ (0°C)	0,157	0,245
tan $\delta$ (70°C)	0,116	0,159
$\Delta$ tan $\delta$	0,041	0,086
T (bei tan $\delta$ max) [°C]	-73	-66
Abrieb [mm <sup>3</sup> ]	47	88

**[0071]** Das Vulkanisat aus E5 (Polybutadien in Kombination mit Harz a) weist im Vergleich mit dem Vulkanisat aus V5 eine etwas geringere Härte (70,8 vs 72,4) und eine deutlich größere Differenz  $\Delta$  tan  $\delta$  (0,086 vs 0,041) auf. Die Abriebfestigkeit (88) ist verglichen mit Vulkanisaten aus E1 bis E4 deutlich weiter verbessert (vergl. Tab. 2.2).

**[0072]** Ein aus E5 gefertigter Laufstreifen ist gegenüber einem aus V5 gefertigten Laufstreifen im Hinblick auf den zwischen den Nassgriffeigenschaften und dem Rollwiderstand bestehenden Zielkonflikt deutlich günstiger und weist gleichzeitig eine hohe Abriebfestigkeit auf.

**[0073]** Der Einsatz von Harz a in Kombination mit dem styrolfreien synthetischen Dien-Kautschuk (Polybutadien) wirkt sich daher sowohl im Hinblick auf den erwähnten Zielkonflikt als auch im Hinblick auf die Abriebfestigkeit günstig aus.

**[0074]** Die Erfindung ist auf die beschriebenen konkreten Ausführungsbeispiele nicht beschränkt.

**[0075]** Im Nachfolgenden werden zu den in den Versuchsreihen dargelegten Kautschukmischungen eine Vielzahl von alternativen Mischungsbestandteilen angeführt und die Mischungsbestandteile entsprechend verallgemeinert.

Mindestens ein synthetischer Dien-Kautschuk, wobei der Styrol-Gehalt 0% bis 13% beträgt:

**[0076]** Um einen auf die Gesamtmenge an Kautschuk in der Kautschukmischung bezogenen Styrol-Gehalt von bis zu 13% zu erhalten, kann insbesondere zumindest ein SBR-Kautschuk (SSBR und/oder ESBR) mit einem oder mehreren Kautschuken, insbesondere einem oder mehreren Dienkautschuk(en), kombiniert werden. Unter dem Begriff „Kautschuk“ wird dabei das Grundpolymere bzw. werden die Grundpolymere verstanden, welches bzw. welche insgesamt in einer Menge von 100 phr enthalten sind. Zu den Grundpolymeren zählen dabei jene Polymere die eine mittlere molare Masse  $M_w$  von größer als 20.000 g/mol aufweisen. Dienkautschuke sind bekannter Weise Kautschuke, welche durch Polymerisation oder Copolymerisation von Dienen und/oder Cycloalkenen entstehen und somit entweder in der Hauptkette oder in den Seitengruppen C=C-Doppelbindungen aufweisen.

**[0077]** Der bzw. die synthetischen Dienkautschuk(e) ist bzw. sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe synthetisches Polyisopren (IR), epoxidiertes Polyisopren, Polybutadien (BR), Butadien-Isopren-Kautschuk, lösungs- bzw. emulsionspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR bzw. ESBR), Styrol-Isopren-Kautschuk, Flüssigkautschuk mit einer molaren Masse  $M_w$  von größer als 20.000 g/mol, Butylkautschuk (IIR), Halobutyl-Kautschuk, Polynorbornen-Kautschuk, Isopren-Isobutyl-Copolymer, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), Acryl-Nitril-Kautschuk (NBR), Chloropren-Kautschuk (CR), Acrylat-Kautschuk (ACM), Fluor-Kautschuk, Silikon-Kautschuk, Polysulfid-Kautschuk (T), Epichlorhydrin-Kautschuk, Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer, hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) und hydriertem Styrol-Butadien-Kautschuk.

**[0078]** Vorzugsweise ist der bzw. sind die synthetische(n) Dienkautschuk(e) ausgewählt aus der Gruppe IR, BR, SSBR, ESBR, IIR und Halobutyl-Kautschuk.

**[0079]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Kautschukmischung zusätzlich zum zumindest einen synthetischen Dienkautschuk zumindest einen Naturkautschuk, wobei Naturkautschuk(e) in einer Menge (Gesamtmenge) von bis zu 30 phr, insbesondere von bis zu 20 phr, enthalten ist bzw. sind. Hiermit wird eine besonders gute Prozessierbarkeit der Kautschukmischung erzielt. Naturkautschuk wird verstanden als Kautschuk, der durch Ernte von Quellen wie Kautschukbäumen (*Hevea brasiliensis*) oder nicht-Kautschukbaumquellen (wie z. B. Guayule oder Löwenzahn (z. B. *Taraxacum koksaghyz*)) gewonnen werden kann.

**[0080]** Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform enthält die Kautschukmischung zumindest ein BR, wobei Polybutadien(e) in einer Menge (Gesamtmenge) von 2 phr bis 100 phr, insbesondere von 5 phr bis 75 phr, besonders bevorzugt von 10 phr bis 50 phr, enthalten ist bzw. sind. Hiermit werden besonders gute Abrieb- und Reißigenschaften und eine gute Prozessierbarkeit bei geringem Hystereseverlust erzielt.

**[0081]** Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausführungsform enthält die Kautschukmischung zumindest einen SBR, wobei Styrol-Butadien-Kautschuk(e) in Menge (Gesamtmenge) von 2 phr bis 100 phr, insbesondere von 25 phr bis 80 phr, besonders bevorzugt von 65 phr bis 85 phr, enthalten ist bzw. sind. Hiermit werden ebenfalls eine gute Prozessierbarkeit bei geringem Hystereseverlust sowie gute Abrieb- und Reißigenschaften erzielt. Bevorzugt ist der SBR ein SSBR, womit sich optimierte Eigenschaften ergeben.

**[0082]** Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausführungsform enthält die Kautschukmischung einen Kautschukblend (einen Polymerblend) aus IR, BR und SBR, bevorzugt SSBR, und zwar bevorzugt in den jeweils genannten Mengen in sämtlichen denkbaren Kombinationen. Eine weitere besonders vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, dass die Kautschukmischung IR in einer Gesamtmenge von 5 phr bis 30 phr, einen oder mehrere SBR in einer Gesamtmenge von 25 phr bis 80 phr und ein oder mehrere BR in einer Gesamtmenge von 5 phr bis 50 phr enthält. Bei IR kann es sich sowohl um cis-1,4-Polyisopren als auch um 3,4-Polyisopren handeln. Bevorzugt ist die Verwendung von cis-1,4-Polyisoprenen mit einem cis 1,4 Anteil > 90 Gew.-%. Zum einen kann solch ein Polyisopren durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von fein verteilten Lithiumalkylen erhalten werden.

**[0083]** Falls in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung BR enthalten ist, kann es sich um alle dem Fachmann bekannte Typen handeln. Darunter fallen u.a. die sogenannten high-cis-(cis-Anteil größer oder gleich 90 Gew.-%) und low-cis-Typen (cis-Anteil kleiner als 90 Gew.-%). Ein low-cis-BR ist z.B. Li-BR (Lithium-katalysiertes Polybutadien) mit einem cis-Anteil von 20 Gew. % bis 50 Gew.-%. Mit einem high-cis BR werden besonders gute Abriebeigenschaften sowie eine niedrige Hysterese der Kautschukmischung erzielt.

**[0084]** Das oder die eingesetzte(n) Polybutadien(e) (BR) sowie der oder die eingesetzten SBR-Kautschuk(e) kann bzw. können mit Funktionalisierungen (Modifizierungen) endgruppenmodifiziert und/oder entlang der Polymerketten funktionalisiert sein. Bei der Modifizierung kann es sich um solche mit Hydroxy-Gruppen und/oder Ethoxy-Gruppen und/oder Epoxy-Gruppen und/oder Siloxan-Gruppen und/oder Amino-Gruppen und/oder Aminosiloxan und/oder Carboxy-Gruppen und/oder Phthalocyanin-Gruppen und/oder Silan-Sulfid-Gruppen handeln. Es kommen aber auch weitere, der fachkundigen Person bekannte Funktionalisierungen in Frage. Bestandteil solcher Funktionalisierungen können Metallatome sein.

#### Füllstoff:

**[0085]** Es ist zumindest ein beliebiger Füllstoff enthalten. Insbesondere sind Ruße, Kieselsäuren, Alumosilicate, Kaolin, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele sowie Fasern (wie zum Beispiel Aramidfasern, Glasfasern, Carbonfasern, Cellulosefasern) in der Kautschukmischung enthalten, wobei die Füllstoffe in Kombination eingesetzt werden können. Ferner können als Füllstoffe Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes (CNT)), inklusive diskreter CNTs, sogenannte hollow carbon fibers (HCF) und modifizierte CNT enthaltend eine oder mehrere funktionelle Gruppe(n), wie Hydroxy-, Carboxy- und Carbonyl-Gruppen vorgesehen sein. Fernern können Graphite, Graphene sowie „carbonsilica dual-phase filler“ vorgesehen sein.

**[0086]** Es können demgemäß auch mehrere Kieselsäuren in der Mischung vorliegen. Bei den Kieselsäuren kann es sich um die der Fachperson bekannten Kieselsäuren, die als Füllstoff für Reifenkautschukmischungen geeignet sind, handeln. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn eine fein verteilte, gefällte Kiesel-

säure verwendet wird, die eine Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN ISO 9277 und DIN 66132) von 35 m<sup>2</sup>/g bis 400 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 35 m<sup>2</sup>/g bis 350 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt von 85 m<sup>2</sup>/g bis 320 m<sup>2</sup>/g und ganz besonders bevorzugt von 120 m<sup>2</sup>/g bis 275 m<sup>2</sup>/g, und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 m<sup>2</sup>/g bis 400 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 30 m<sup>2</sup>/g bis 330 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt von 80 m<sup>2</sup>/g bis 300 m<sup>2</sup>/g und ganz besonders bevorzugt von 115 m<sup>2</sup>/g bis 250 m<sup>2</sup>/g aufweist.

**[0087]** Als Kieselsäuren können somit z.B. sowohl jene des Typs Ultrasil® VN3 (Handelsname) der Firma Evonik als auch Kieselsäuren mit einer vergleichsweise niedrigen BET-Oberfläche (wie z. B. Zeosil® 1115 oder Zeosil® 1085 der Firma Solvay) als auch hoch dispergierbare Kieselsäuren, sogenannte HD-Kieselsäuren (z. B. Zeosil® 1165 MP der Firma Solvay), verwendet werden. Vorzugsweise weist die Kieselsäure eine CTAB-Zahl von mehr als 130 m<sup>2</sup>/g auf.

**[0088]** Die Menge der wenigstens einen Kieselsäure beträgt insbesondere 5 phr bis 300 phr, bevorzugt 10 phr bis 200 phr, besonders bevorzugt 20 phr bis 180 phr. Im Falle unterschiedlicher Kieselsäuren ist mit den angegebenen Mengen die Gesamtmenge an enthaltenen Kieselsäuren gemeint.

**[0089]** In einer Ausführungsform weist der Ruß bzw. weisen die Ruße eine Jodzahl gemäß ASTM D 1510 (Jodadsorptionszahl) von 30 g/kg und 250 g/kg, insbesondere von 30 g/kg bis 180 g/kg, bevorzugt 40 g/kg bis 180 g/kg, besonders bevorzugt von 40 g/kg bis 130 g/kg, und eine DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 von 80 ml/100g bis 200 ml/100 g, insbesondere von 100 ml/100g bis 200 ml/100g, bevorzugt von 115 ml/100g bis 200 ml/100g auf. Die DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 bestimmt das spezifische Absorptionsvolumen eines Rußes oder eines hellen Füllstoffes mittels Dibutylphthalat.

**[0090]** Die Verwendung eines solchen Rußtyps in der Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugreifen, gewährleistet einen bestmöglichen Kompromiss aus Abriebfestigkeit und Wärmeaufbau, der wiederum den ökologisch relevanten Rollwiderstand beeinflusst. Es ist bevorzugt, wenn ein einziger Rußtyp verwendet wird, es können aber auch verschiedene Rußtypen in Kombination eingesetzt werden. Ruß(e) ist bzw. sind in einer Gesamtmenge von bis zu 250 phr enthalten.

**[0091]** Poly- oder Oligomer mit einer mittleren molaren Masse  $M_n$  von kleiner 150.000 g/mol, welches mit einer füllstoffreaktiven funktionellen Gruppe funktionalisiert ist und eine Glasübergangstemperatur  $T_g > -15^\circ\text{C}$  aufweist:

Das in den Ausführungsbeispielen eingesetzte, endständig mit einer Silyl-Schutzgruppe funktionalisierte Harz ist ein beliebiges Poly- bzw. Oligomer mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g > -15^\circ\text{C}$ , insbesondere  $> -10^\circ\text{C}$ , welches an einer beliebigen Stelle mit einer füllstoffwechselwirkenden funktionellen Gruppe funktionalisiert ist.

**[0092]** Die mittlere molare Masse  $M_n$  der Poly- bzw. Oligomere beträgt insbesondere 200 g/mol bis 150.000 g/mol, bevorzugt 200 g/mol bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt 200 g/mol bis 30.000 g/mol. Die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) liegt insbesondere unter  $200^\circ\text{C}$ , bevorzugt unter  $180^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt unter  $160^\circ\text{C}$ .

**[0093]** Weiterhin können Kombinationen von Oligo- oder Polymeren mit unterschiedlichen molaren Massen eingesetzt werden.

**[0094]** Bei der Funktionalisierung kann es sich um solche mit Hydroxy-Gruppen und/oder Ethoxy-Gruppen und/oder Epoxy-Gruppen und/oder Siloxan-Gruppen und/oder Amino-Gruppen und/oder Aminosiloxan und/oder Carboxy-Gruppen und/oder Säureanhydride und/oder Phthalocyanin-Gruppen und/oder Silan-Sulfid-Gruppen handeln. Es kommen aber auch weitere, der fachkundigen Person bekannte Modifizierungen (Funktionalisierungen) in Frage. Bestandteil solcher Funktionalisierungen können Metallatome sein.

**[0095]** Bevorzugter Weise ist das Poly- bzw. Oligomer mit einer Silyl-Schutzgruppe der Formel III funktionalisiert, wie in WO 2015/153055 für Dicyclopentadiene (DCPD) beschrieben. Alternativ ist es bevorzugt, wenn es mit einer Silyl-Schutzgruppe gemäß der Formel IV funktionalisiert ist.



Formel III

**[0096]** In Formel III gilt:

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe linearer oder verzweigter Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

wobei die Silyl-Schutzgruppe gemäß Formel III direkt oder über einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, welcher Heteroatome enthalten kann, an die Polymerkette des genannten Poly- bzw. Oligomers angebunden ist.



Formel IV

**[0097]** In Formel IV gilt:

- Z ist eine aromatische oder aliphatische Gruppe ggf. mit einem oder mehreren Heteroatom(en),
- X ist ein Linker, enthaltend Schwefel und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder eine Carbonylgruppe,
- R<sup>4</sup> ist bzw. sind eine oder mehrere aliphatische Gruppe(n) mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder eine Verbindungsgruppe mit zumindest einem Heteroatom, insbesondere mit Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel,
- R<sup>5</sup> ist eine verzweigte oder unverzweigte Alkoxy-, Aryloxy-, Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe, wobei zumindest ein R<sup>5</sup> eine Alkoxy- oder eine Aryloxygruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder einer Hydroxygruppe ist, wobei R<sup>5</sup> innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann,
- q ist eine ganze Zahl  $\geq 1$ ,
- k ist 0 oder 1,
- n ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 10,
- m ist eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 und
- p ist 1, 2 oder 3.

**[0098]** Die Funktionalisierung kann eine der oben beschriebenen sein und einen Grad der Funktionalisierung von beispielsweise 0,0006 mol% bis 100 mol% der Monomere, insbesondere 0,05 mol% bis 70 mol% der Monomere, bevorzugt 0,1 mol% bis 50 mol% der Monomere aufweisen, wobei die Funktionalisierung am Ende oder innerhalb der Kette erfolgen kann.

**[0099]** Das mit einer füllstoffwechselwirkenden Gruppe funktionalisierte Poly- oder Oligomer kann bevorzugt in Mengen von 5 phr bis 200 phr, insbesondere von 10 phr bis 150 phr, besonders bevorzugt von 10 phr bis 100 phr eingesetzt werden.

**[0100]** Weiterhin können unfunktionalisierte Poly- oder Oligomere in die Mischung eingemischt werden oder eine Kombination von funktionalisierten und unfunktionalisierten Poly- oder Oligomeren in die Mischung eingemischt werden. Die Gesamtmenge an eingemischten Poly- oder Oligomeren beträgt insbesondere 2 phr bis 200 phr, bevorzugt 5 phr bis 150 phr, besonders bevorzugt 10 phr bis 100 phr.

**[0101]** Das bevorzugt eingesetzte Poly- oder Oligomere basiert insbesondere auf der Polymerisation oder Co-Polymerisation von zwei oder mehr ungesättigten aliphatischen Monomeren, ungesättigten aromatischen Monomeren, Terpenen, Terpenphenolen, Rosinsäuren, Kollophonium, ungesättigten cycloaromatischen Monomeren, ungesättigten cycloaliphatischen Monomeren, ungesättigten Fettsäuren, Methacrylaten und/oder vinylaromatischen Monomeren oder einer Mischung aus aliphatischen und aromatischen Monomeren. Das aliphatische Monomer kann ausgewählt sein aus C<sub>5</sub> 1,3-Pentadien, Benzofuran (Coumaron), Inden, Indan, wie in WO2018118855A1 beschrieben, und Dicyclopentadien. Die aromatischen Monomere und/oder vinylaromatischen Monomere können beispielsweise ausgewählt sein aus Styrol, Vinyltoluen, Alpha-Methylstyrol und Diisopropylbenzol.

**[0102]** Bei den Monomeren der Terpene kann es sich um mono- und/oder bitykliche Terpene handeln.

**[0103]** Das Oligo- oder Polymer kann ferner ausgewählt sein aus der Gruppe Polyolefine, Polyester, Polyether, Polythioether, Polyketone, Polyphthalate, Polyterephthalate, Polyakrylamide, Polylactate, Polycarbonate, Polyacetate, Polyketone, Polymethakrylate, Polyakrylate, Polymethakrylonitrile und Polyakrylonitrile oder Polyamide.

**[0104]** Insbesondere gehören hierzu Alpha-Methylstyrol, Styrol, Vinyltoluen, Diisopropylbenzol, 1,3-Pentadien, Benzofuran (Coumaron), Inden, Indan, Dicyclopentadien, Terpene, Ethyl-Vinyl-Acetat, Ethyl-Butyl-Acetat und Styrol-Blockcopolymer.

**[0105]** Weiterhin können Kombinationen von funktionalisierten Poly- oder Oligomeren verwendet werden. Insbesondere können Kombinationen aus endgruppen- und seitengruppenfunktionalisierten Oligo- oder Polymeren verwendet werden.

Silan:

**[0106]** Silane kommen in der erfindungsgemäßen Mischung optional zum Einsatz, insbesondere dann, wenn durch die Auswahl der Dienkautschuke und der genannten Poly- bzw. Oligomere mit  $T_g > -15^\circ\text{C}$  noch keine optimale Vernetzung, d.h. keine optimale Anbindung des Dienkautschukes an den Füllstoff, möglich ist.

**[0107]** Bevorzugt ist in der Kautschukmischung ein Kupplungsagens in Form eines Silans oder einer siliziumorganischen Verbindung vorhanden. Es kann ein einziges Silan oder es können verschiedene Silane in Kombination miteinander eingesetzt werden. In Frage kommende Silane sind beispielsweise in der WO 2018/191187 A1, Absatz [0094], genannt. Silan-Kupplungsreagenzien können als Haftvermittler für anorganische Materialien, zum Beispiel Glaskugeln, Glassplittern, Glasoberflächen, Glasfasern, für oxidische Füllstoffe, bevorzugt Kieselsäuren, und für organische Polymere, zum Beispiel Duroplaste, Thermoplaste oder Elastomere, beziehungsweise als Vernetzungsmittel und als Oberflächenmodifizierungsmittel für oxidische Oberflächen verwendet werden.

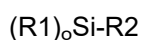
**[0108]** Die Silan-Kupplungsagenzien reagieren mit den oberflächlichen Silanolgruppen der Kieselsäure oder anderen polaren Gruppen während des Mischens des Kautschuks bzw. der Kautschukmischung (in situ) oder bereits vor der Zugabe des Füllstoffes zum Kautschuk im Sinne einer Vorbehandlung (Vormodifizierung).

**[0109]** Als Silan-Kupplungsagenzien können dabei alle dem Fachmann für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten Silan-Kupplungsagenzien verwendet werden. Solche aus dem Stand der Technik bekannten Kupplungsagenzien sind bifunktionelle Organosilane, die am Siliziumatom mindestens eine Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Phenoxygruppe als Abgangsgruppe besitzen und die als andere Funktionalität eine Gruppe aufweisen, die gegebenenfalls nach Spaltung eine chemische Reaktion mit den Doppelbindungen des Polymers eingehen kann. Bei der letztgenannten Gruppe kann es sich z.B. um eine der folgenden chemischen Gruppen handeln:  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$  oder  $-\text{Sx}$  (mit  $x = 2$  bis  $8$ ).

**[0110]** So können als Silan-Kupplungsagenzien z. B. 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanato-propyltrimethoxysilan oder 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl) polysulfide mit 2 bis 8 Schwefelatomen, wie z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), das entsprechende Disulfid (TESPD) oder auch Gemische aus den Sulfiden mit 1 bis 8 Schwefelatomen mit unterschiedlichen Gehalten an den verschiedenen Sulfiden verwendet werden. TESPT kann dabei beispielsweise auch als Gemisch mit Industrieruß (Handelsname X50S® der Firma Evonik) zugesetzt werden. Bevorzugt wird ein Silan-Gemisch eingesetzt, welches zu 40 Gew.% bis 100 Gew.% Disulfide, besonders bevorzugt 55 Gew.% bis 85 Gew.% Disulfide, und ganz besonders bevorzugt 60 Gew.% bis 80 Gew.% Disulfide enthält.

**[0111]** Auch geblockte Mercaptosilane, wie sie z. B. aus der WO 99/09036 bekannt sind, können als Silan-Kupplungsagens eingesetzt werden. Auch Silane, wie sie in der WO 2008/083241 A1, der WO 2008/083242 A1, der WO 2008/083243 A1 und der WO 2008/083244 A1 beschrieben sind, können eingesetzt werden. Verwendbar sind z. B. Silane, die unter der Bezeichnung NXT in verschiedenen Varianten von der Firma Momentive, USA, oder solche, die unter der Bezeichnung VP Si 363® von der Firma Evonik Industries vertrieben werden. Die Menge des Silan-Kupplungsagens beträgt bevorzugt 0,1 phf bis 20 phf, besonders bevorzugt 1 phf bis 15 phf.

**[0112]** Beschreibung der hydrolysierbaren Gruppen eines Silans:



wobei Folgendes gilt:

o ist 1, 2 oder 3.

**[0113]** Die Reste R1 sind gleich oder verschieden und sind ausgewählt aus der Gruppe Alkoxygruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cycloalkoxygruppen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenoxygruppen, Arylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aralkylgruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkylpolyethergruppe  $-O-(R3-O)_r-R5$  (wobei die Reste R3 gleich oder verschieden sind und verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatisch/aromatische zweibindige  $C_1-C_{30}$  Kohlenwasserstoffgruppe sind, vorzugsweise  $-CH_2-CH_2-$ , und wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 10, und R5 unsubstituierte oder substituierte, verzweigte oder unverzweigte, einbindige Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen, vorzugsweise  $-C_{13}H_{27}$  Alkyl-Gruppe oder Halogenide sind).

**[0114]** Dabei können zwei R1 eine cyclische Dialkoxygruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bilden oder es können zwei R1 von je einem anderen Molekül ein verbrückendes Sauerstoffatom darstellen, wobei jeweils ein R1 pro Molekül eine Alkoxy- oder Halogenidgruppe ist.

**[0115]** Der Rest R2 steht für lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, Arylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, Aralkylgruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

**[0116]** Das Silan kann auf einem Träger, beispielsweise Wachs, Polymer oder Ruß, aufgebracht sein und in dieser Form der Kautschukmischung zugegeben werden. Das Silan kann auf einer Kieselsäure aufgebracht sein, wobei die Anbindung physikalisch oder chemisch erfolgt sein kann.

#### Weichmacher/Prozesshilfsmittel:

**[0117]** Unter Prozesshilfsmittel werden Öle und andere viskositätssenkende Substanzen verstanden. Es kann sich bei diesen Prozesshilfsmitteln beispielsweise um Weichmacheröle oder Weichmacherharze handeln.

**[0118]** Beispielsweise handelt es sich um aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher, wie z.B. RAE (Residual Aromatic Extract), TDAE (Treated Distillated Aromatic Extracts), MES (Mild Extracted Solvents) oder naphthenische Öle, Rubber-to-Liquid-Öle (RTL), Biomass-to-Liquid-Öle (BTL), Faktisse, Weichmacherharze oder Flüssigpolymere (wie Flüssig-BR), deren mittlere molare Masse (Bestimmung per GPC = Gelpermeationschromatographie, in Anlehnung an BS ISO 11344:2004) zwischen 500 g/mol und 20.000 g/mol liegt. Werden in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung Flüssigpolymere als Weichmacher eingesetzt, so gehen diese nicht als Kautschuk in die Berechnung der Zusammensetzung der Polymermatrix ein.

**[0119]** Dem Fachmann ist klar, dass Kohlenwasserstoffharze Polymere sind, die aus Monomeren aufgebaut sind, wobei das Kohlenwasserstoffharz durch die Verknüpfung der Monomere zueinander formal aus Derivaten der Monomere aufgebaut ist. Diese Kohlenwasserstoffharze zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch nicht zu den Kautschuken. Der Begriff „Kohlenwasserstoffharze“ umfasst im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Harze, die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome aufweisen sowie optional Heteroatome, wie insbesondere Sauerstoffatome, aufweisen. Das Kohlenwasserstoffharz kann ein Homopolymer oder ein Copolymer sein. Unter Homopolymer wird in der vorliegenden Anmeldung ein Polymer verstanden, welches gemäß Römpf Online Version 3.28 „aus Monomeren nur einer Art entstanden ist“.

**[0120]** Bei den Monomeren kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Monomere von Kohlenwasserstoffharzen handeln, wie aliphatische C5-Monomere, weitere ungesättigte Verbindungen, die kationisch polymerisiert werden können, enthaltend Aromaten und/oder Terpene, Terpenphenole und/oder Alkene und/oder Cycloalkene.

**[0121]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Kohlenwasserstoffharz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C5-Harzen, alpha-Methylstyrol und Styrol.

**[0122]** Bevorzugt weist das Kohlenwasserstoffharz einen Erweichungspunkt gemäß ASTM E 28 (Ring und Ball) von 10°C bis 180°C, insbesondere von 60°C bis 150°C, besonders bevorzugt von 80°C bis 99°C auf.

**[0123]** Weiterhin weist das Kohlenwasserstoffharz bevorzugt eine molare Masse  $M_w$  von 500 g/mol bis 4000 g/mol, bevorzugt von 1300 g/mol bis 2500 g/mol auf.



## Vernetzungsmittel (Vulkanisationsmittel):

**[0124]** Als Vernetzungsmittel wird bevorzugter Weise zumindest ein Schwefel oder zumindest ein Schwefel-spender oder ein peroxidischer Vernetzer eingesetzt. Als peroxidischer Vernetzer eignen sich beispielsweise organische Peroxide, wie Dicumylperoxid, Di-(2,4-dichlorobenzoyl)-peroxid, tert-Butyl peroxybenzoat, 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, Butyl-4,4-di-(tert-butylperoxy)valerat, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tertbutylperoxy)-hexin, Di-tert-butylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexan, Di-(2-tert.-butylperoxyisopropyl)-benzen oder tert-Butylcumylperoxid, wobei diese Vernetzer auch in beliebiger Kombination miteinander eingesetzt werden können. Als weitere Alternativen können beispielsweise die in WO 2018/191187 A1, Absatz [0094], genannten Vernetzungsmitteln eingesetzt werden.

## Beschleuniger und Aktivatoren:

**[0125]** Die Beschleuniger und die Aktivatoren sind optionale Mischungsbestandteile, sie sind insbesondere Bestandteile eines Schwefel-Beschleuniger-Vernetzungssystems und werden daher bevorzugt in Kombination mit Schwefel oder einem Schwefel-spender eingesetzt. Mögliche Beschleuniger sind beispielsweise der WO 2018/191187 A1, Absatz [0094], zu entnehmen.

**[0126]** Schwefel oder Schwefel-spender sowie ein oder mehrere Beschleuniger werden im letzten Mischungsschritt der Kautschukmischung zugesetzt.

**[0127]** Dabei ist der Beschleuniger bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe Thiazolbeschleuniger, Mercapto-beschleuniger, Sulfenamidbeschleuniger, Thiocarbamatbeschleuniger, Thiurambeschleuniger, Thiophosphat-beschleuniger, Thioharnstoffbeschleuniger, Xanthogenat-Beschleunigern und/oder Guanidin-Beschleunigern. Beispiele sind N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS), N,N-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (DCBS), N-tert-Butyl-2-benzothiazylsulfenamid (TBBS) oder Diphenylguanidin (DPG).

**[0128]** Auch weitere netzwerkbildende Systeme, wie sie beispielsweise unter den Handelsnamen Vulkanen®, Duralink® oder Perkalink® erhältlich sind oder wie sie in der WO 2010/049261 A2 beschrieben sind, können in der Kautschukmischung eingesetzt werden.

## Weitere optionale Mischungsbestandteile:

a) Alterungsschutzmittel:

z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin (6PPD), N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD), N,N'-Ditolyl-p-phenylendiamin (DTPD), N-Isopropyl-N'phenyl-p-phenylendiamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ).

b) Aktivatoren:

z. B. Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) und/oder Zinkoxid (ZnO-Granulat oder -Pulver). Das herkömmlicherweise verwendete Zinkoxid weist in der Regel eine BET-Oberfläche von weniger als 10 m<sup>2</sup>/g auf. Es kann aber auch sogenanntes nano-Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 m<sup>2</sup>/g bis 60 m<sup>2</sup>/g verwendet werden.

c) Wachse

d) Harze, insbesondere Klebharze

e) Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD)

f) Verarbeitungshilfsmittel, wie z.B. Fettsäuresalze (z.B. Zinkseifen), Fettsäureester und deren Derivate sowie Lipide und Phospholipide, insbesondere Lecithine, wie beispielsweise Sojalecithin

g) Cobaltsalze und Weiteres:

Zur Verbesserung der Gummi-Metall-Haftung ist es bekannt, Cobaltsalze und/oder ein Resorcin-Formaldehyd-Kieselsäuresystem oder ein Resorcin-Formaldehydsystem als Zusätze für Kautschukmischungen zu verwenden. Als Resorcin-Harze können auch die Vorkondensate eingesetzt werden. Kautschukmischungen mit Cobaltsalzen und einem Resorcin-Formaldehyd-Kieselsäuresystem sind z. B. aus KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe Nr. 5/99, S. 322-328, aus GAK 8/1995, S. 536 und der EP 1 260 384 A2 bekannt.

**[0129]** Cobaltsalze sind vorzugsweise im Rahmen eines Stahlcordhaftsystems auf der Basis von organischen Cobaltsalzen und Verstärkerharzen und mehr als 2,5 phr Schwefel vorhanden. Die organischen Cobaltsalze werden üblicherweise in Mengen von 0,2 bis 2 phr eingesetzt. Als Cobaltsalze können z. B. Cobaltstearat, -borat, -borat-alkanoate, -naphthenat, -rhodinat, -octoat, -adipat usw. verwendet werden.

h) Verstärkerharze:

**[0130]** Die Verstärkerharze können beispielsweise auf einem Methylendonator, z.B. Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) oder Hexamethylentetramin (HMT), und einem Methylenakzeptor, z.B. auf Resorcin, Phenol oder einem Resorcin-, Phenol- oder Acetonderviat, basieren. Es können beispielsweise Methylenakzeptoren basierend auf einem Resorcin-Formaldehyd-Novolak-Harz, einem Resorcin-Formaldehyd-Styrol-Novolak-Harz, einem Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harz, beispielsweise Alnovol®-Typen, einem Phenol-Formaldehyd-Styrol-Novolak-Harz, einem Phenol-Formaldehyd-Urethan-Novolak-Harz oder einem Aceton-Novolak-Harz verwendet werden. Die Verstärkerharze enthalten vorzugsweise einen Anteil an unangebundenem Resorcin von unter 0,1% und einen Anteil an unangebundenem Phenol von unter 1%.

**[0131]** Die Verstärkerharze können auch ausschließlich auf einem Methylendonator, z.B. Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) oder Hexamethylentetramin (HMT), basieren.

**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**

- WO 2018/191187 A1 [0004, 0040, 0042, 0107, 0124, 0125]
- EP 3150401 A1 [0037]
- EP 2703416 A1 [0038]
- WO 2015/153055 [0095]
- WO 2018118855 A1 [0101]
- WO 9909036 [0111]
- WO 2008/083241 A1 [0111]
- WO 2008/083242 A1 [0111]
- WO 2008/083243 A1 [0111]
- WO 2008/083244 A1 [0111]
- WO 2010/049261 A2 [0128]
- EP 1260384 A2 [0128]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- DIN ISO 9277 [0086]
- DIN 66132 [0086]

### Patentansprüche

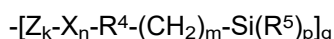
1. Vernetzungsfähige Kautschukmischung enthaltend:
  - a) Mindestens einen synthetischen Dien-Kautschuk, wobei der Styrol-Gehalt des Kautschuks bzw. der Kautschuke - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - 0% bis 13% beträgt,
  - b) einen Füllstoff,
  - c) ein Poly- oder Oligomer mit einer mittleren molaren Masse  $M_n$  von kleiner 150.000 g/mol, welches mit einer füllstoffreaktiven funktionellen Gruppe funktionalisiert ist und eine Glasübergangstemperatur  $T_g > -15^\circ\text{C}$  aufweist.
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der bzw. die synthetische(n) Dien-Kautschuk(e) einen Styrol-Gehalt - bezogen auf die Gesamtmenge an Kautschuk - von bis zu 10%, insbesondere von bis zu 8%, aufweist bzw. aufweisen.
3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie frei von Naturkautschuk ist.
4. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie höchstens 30 phr, insbesondere höchstens 20 phr, Naturkautschuk enthält.
5. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als synthetischen Dien-Kautschuk einen Styrol-Butadien-Kautschuk enthält.
6. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als synthetischen Dien-Kautschuk ein Polybutadien enthält.
7. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie zumindest einen weiteren Kautschuk, insbesondere Naturkautschuk und/oder synthetisches Polyisopren, enthält.
8. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie als Füllstoff Kieselsäure und/oder Ruß enthält.
9. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Poly- oder Oligomer gemäß Merkmal c) als füllstoffreaktive funktionelle Gruppe eine Silyl-Schutzgruppe der Formel III aufweist:



Formel III

wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe linearer oder verzweigter Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und wobei die Silyl-Schutzgruppe gemäß Formel III direkt oder über einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest, welcher Heteroatome enthalten kann, an die Polymerkette des genannten Poly- bzw. Oligomers angebunden ist.

10. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Poly- oder Oligomer gemäß Merkmal c) als füllstoffreaktive funktionelle Gruppe eine Silyl-Schutzgruppe der Formel IV aufweist:



Formel IV

wobei

- Z für eine aromatische oder aliphatische Gruppe ggf. mit einem oder mehreren Heteroatom(en),
- X für einen Linker, enthaltend Schwefel und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder eine Carbonylgruppe,
- $\text{R}^4$  für eine oder mehrere aliphatische Gruppe(n) mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder eine Verbindungsgruppe mit zumindest einem Heteroatom, insbesondere mit Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel,
- $\text{R}^5$  für eine verzweigte oder unverzweigte Alkoxy-, Aryloxy-, Alkyl- oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe, wobei zumindest ein  $\text{R}^5$  eine Alkoxy- oder eine Aryloxygruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, ein Wasserstoffatom oder einer Hydroxygruppe ist, wobei  $\text{R}^5$  innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden ist,

- q für eine ganze Zahl  $\geq 1$ ,
- k für 0 oder 1,
- n für eine ganze Zahl zwischen 1 und 10,
- m für eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 und
- p für 1, 2 oder 3, steht.

11. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Poly- oder Oligomer gemäß Merkmal c) eine mittlere molare Masse  $M_n$  von 200 g/mol bis 150.000 g/mol, bevorzugt 200 g/mol bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt 200 g/mol bis 30.000 g/mol, aufweist.

12. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Poly- oder Oligomer gemäß Merkmal c) ein Harz ist, welches auf ungesättigten aliphatischen Monomeren, ungesättigten aromatischen Monomeren, Terpenen, Kollophonium, ungesättigten cycloaromatischen Monomeren, ungesättigten cycloaliphatischen Monomeren, ungesättigten Fettsäuren, Methacrylaten und/oder vinylaromatischen Monomeren basiert.

13. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 enthaltend zumindest einen der folgenden Bestandteile:

- d) Ein Vernetzungsagens, insbesondere einen Schwefel,
- e) ein Verarbeitungsöl,
- f) eine Zinkverbindung,
- g) ein Wachs,
- h) einen Vulkanisationsverzögerer und
- i) ein Alterungsschutzmittel.

14. Fahrzeugluftreifen, welcher zumindest einen aus Gummi bestehenden Reifenbauteil, insbesondere einen Laufstreifen, aufweist, der zumindest zum Teil aus einer Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 gefertigt ist.

Es folgen keine Zeichnungen