



(10) **DE 10 2015 218 745 A1** 2017.03.30

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 218 745.4**

(22) Anmeldetag: **29.09.2015**

(43) Offenlegungstag: **30.03.2017**

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

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 101/10 (2006.01)

(71) Anmelder:

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

(72) Erfinder:

**Müller, Norbert, Dr., 29336 Nienhagen, DE;
Pavon Sierra, Viktoria, 30419 Hannover, DE; Sá,
Catarina, 30165 Hannover, DE**

(74) Vertreter:

Finger, Karsten, Dipl.-Phys., 30165 Hannover, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Kautschukmischung und Fahrzeugreifen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbar Kautschukmischung, insbesondere für Laufstreifen von Fahrzeugreifen, und einen Fahrzeugreifen.

Die schwefelvernetzbar Kautschukmischung enthält:

– 20 bis 100 phr zumindest eines funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers A, wobei das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer pro Polymerkette an wenigstens einem Kettenende mit einer Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe und wenigstens einer weiteren Alkoxysilyl-Gruppe(n) und/oder wenigstens einer weiteren Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe(n) funktionalisiert ist, und

– 1 bis 40 phr zumindest eines flüssigen Polybutadiens, welches endständig organosilicium-modifiziert ist, und ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 500 bis 12000 g/mol aufweist, und

– 20 bis 300 phr Kieselsäure und/oder Ruß.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für Laufstreifen von Fahrzeugreifen, und einen Fahrzeugreifen.

[0002] Die Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens bestimmt in hohem Maße die Fahreigenschaften eines Fahrzeugreifens, insbesondere eines Fahrzeugluftreifens. Ebenso sind die Kautschukmischungen, die in Riemen, Schläuchen und Gurten Verwendung vor allem in den mechanisch stark belasteten Stellen finden, für Stabilität und Langlebigkeit dieser Gummiartikel im Wesentlichen verantwortlich. Daher werden an diese Kautschukmischungen für Fahrzeugreifen, Gurte, Riemen und Schläuche sehr hohe Anforderungen gestellt. Durch den teilweisen oder vollständigen Ersatz des Füllstoffes Ruß durch Kieselsäure in Kautschukmischungen wurden z.B. die Fahreigenschaften eines Reifens in den vergangenen Jahren insgesamt auf ein höheres Niveau gebracht. Die bekannten Zielkonflikte der sich gegensätzlich verhaltenden Reifeneigenschaften, bestehen allerdings auch bei kieselsäurehaltigen Laufstreifenmischungen weiterhin. So zieht eine Verbesserung des Nassgriffs und des Trockenbremsens weiterhin in der Regel eine Verschlechterung des Rollwiderstandes, der Wintereigenschaften und des Abriebverhaltens nach sich. Diese Eigenschaften sind auch bei technischen Gummiartikeln, wie Gurte, Riemen und Schläuche, ein wichtiges Qualitätskriterium. Insbesondere bei Fahrzeugreifen wurden vielfältige Versuche unternommen, die Eigenschaften des Reifens durch die Variation der Polymerkomponenten, der Füllstoffe und der sonstigen Zuschlagstoffe vor allem in der Laufstreifenmischung positiv zu beeinflussen. Im Focus stehen hier vor allem die Eigenschaften Rollwiderstand und Abrieb. Dabei muss man berücksichtigen, dass eine Verbesserung in der einen Reifeneigenschaft oft eine Verschlechterung einer anderen Eigenschaft mit sich bringt. In einem gegebenen Mischungssystem existieren zum Beispiel verschiedene, bekannte Möglichkeiten den Rollwiderstand zu optimieren. Zu erwähnen sind hier die Senkung der Glasübergangstemperatur der Kautschukmischung, die Reduzierung des Füllgrades und der Wechsel des Polymersystems. Alle genannten Maßnahmen führen dabei zwangsläufig zu einer Verschlechterung wenigstens einer weiteren der anderen Reifeneigenschaften, wie dem Abriebverhalten und/oder dem Nassgriff und/oder den Reißigenschaften und/oder dem Handling-Verhalten, der gegebenen Mischung.

[0003] Für die Optimierung des Rollwiderstandsverhaltens oder eine Optimierung diverser anderer für den Einsatz im Reifen relevanter Eigenschaften von Kautschukmischungen ohne eine Verschlechterung des Rollwiderstandsverhaltens ist bekannt, den eingesetzten Dienkautschuk derart zu funktionalisieren, dass eine Anbindung an den oder die Füllstoff(e) erfolgt.

[0004] So wird beispielsweise in der EP 2357211 A1 eine Kautschukmischung offenbart, die zumindest ein aliphatisches und/oder aromatisches Kohlenwasserstoffharz, zumindest einen Füllstoff und zumindest einen funktionalisierten Dienkautschuk enthält, dessen Funktionalisierung entlang der Polymerkette und/oder am Ende vorliegt und eine Anbindung an Füllstoffe ermöglicht. Als Funktionalisierungen werden Hydroxy-Gruppen in der Tabelle 1 für eine Anbindung der Polymere an Kieselsäure offenbart. Wie aus den Beispielen hervorgeht, sind für die gewünschte Verbesserung des Abriebverhaltens und der Nassgriffeigenschaften 20 phr eines Kohlenwasserstoffharzes als Weichmacher notwendig, wobei sich das Rollwiderstandsverhalten verschlechtert.

[0005] Auch in der EP 0806452 A1 wird eine Kautschukmischung beschrieben, die einen funktionalisierten Dienkautschuk enthält, der für die Anbindung an Kieselsäure als funktionelle Gruppen u.a. Hydroxy-Gruppen trägt.

[0006] Aus der EP 1052270 A sind z. B. Laufstreifenmischungen auf Basis von Ruß als Füllstoff bekannt, die für einen guten Griff auf Eis unter anderem ein flüssiges Polymer, z. B. Polybutadien, enthalten.

[0007] Aus der DE 3804908 A1 sind ebenfalls Laufstreifenmischungen auf Basis von Ruß als Füllstoff bekannt, die für gute Wintereigenschaften flüssiges Polybutadien enthalten. Flüssiges Polybutadien mit hohem Vinylgehalt und einer hohen Glasübergangstemperatur (T_g) wird in der EP 1035164 A für Reifenlaufstreifen als Ersatz für herkömmliche Weichmacheröle vorgeschlagen.

[0008] Die Verwendung von flüssigem Polybutadien in herkömmlichen Mischungen wirkt sich allerdings sehr negativ auf das Trockenbremsen und Trockenhandling von Reifen aus.

[0009] Die DE 10 2008 058 996 A1 und die DE 10 2008 058 991 A1 offenbaren als Ersatz für übliche Weichmacheröle endständig amin-modifizierte flüssige Polybutadiene bzw. carboxyl-endständig modifizierte flüssige Polybutadiene in Laufstreifenmischungen mit einer hohen Menge an unfunktionalisiertem Synthetikgummi. Die Reifen sollen sich durch eine sehr gute Ausgewogenheit zwischen niedrigem Kraftstoffverbrauch und gu-

ten Hafteigenschaften und die Fähigkeit zur Unterdrückung der Rissbildung am Boden von Profilrillen unter gleichzeitiger Wahrung der Verschleißfestigkeit auszeichnen.

[0010] Die EP 2060604 B1 offenbart eine Kautschukmischung enthaltend ein funktionalisiertes Polymer mit einem Mw von 20000 g/mol sowie Ruß als Füllstoff in Kombination mit 60 phr Naturkautschuk.

[0011] In der US 20020082333 A1 wird zur Verbesserung der Prozessierbarkeit ein mit Triethoxysilan modifiziertes Polybutadien anstelle eines Silans in einer NR-freien Kautschukmischung auf Basis von unfunktionalisiertem Synthesekautschuk und Kieselsäure als Füllstoff eingesetzt.

[0012] In der EP 1535948 B1 wird ein Styrol-Butadien-Kautschuk offenbart, der als Funktionalisierung Polyorganosiloxan-Gruppen enthaltend Epoxy-Gruppen trägt, wobei drei oder mehr Polymerketten an eine Polyorganosiloxan-Gruppe geknüpft sind. Bei der Kombination dieses Polymers mit einem unfunktionalisierten Butadienkautschuk in einer kieselsäurehaltigen Kautschukmischung sollen sich verbesserte Rollwiderstands-, Abrieb- und Nassgriffeigenschaften ergeben.

[0013] In der EP 1457501 A1 wird ein funktionalisiertes Styrol-Butadien-Copolymer offenbart, das pro Styrol-Butadien-Copolymer-Kette als funktionelle Gruppen eine primäre Amino-Gruppe und eine Alkoxysilyl-Gruppe trägt. Ferner werden in der EP 1457501 A1 Kautschukmischungen mit diesem Styrol-Butadien-Copolymer sowie Reifen, deren Laufstreifen aus dieser Kautschukmischung bestehen, offenbart. Die Reifen sollen sich durch eine gute Balance zwischen Abriebwiderstand, Haltbarkeit, Hystereseverlust und Nassgriffverhalten auszeichnen. Auch aus der EP 1837370 A1 geht eine Kautschukmischung hervor, in der ein solches funktionalisiertes Styrol-Butadien-Copolymer offenbart, das pro Styrol-Butadien-Copolymer-Kette als funktionelle Gruppen eine primäre Amino-Gruppe und eine Alkoxysilyl-Gruppe trägt, enthalten ist. Hierbei zeigt die Kautschukmischung in Kombination mit einem bestimmten Rußtypen verbesserte Reifeneigenschaften, wie Nassbremsen, Abrieb und Rollwiderstandsverhalten. Auch in der EP 2098384 B1 wird eine Kautschukmischung offenbart, die ein lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer enthält, welches als funktionelle Gruppen eine Amino-Gruppe und eine Alkoxysilyl-Gruppe (Amino-Siloxan-Gruppe) trägt. Hiermit wird eine Verbesserung im Trockenbremsen, Handling, Nassbremsen und dem Abriebverhalten erzielt, wobei der Einfluss auf den Rollwiderstand im Zielkonflikt nicht offenbart wird. In der US 20070185267 A1 wird eine Kautschukmischung offenbart, die ein konjugiertes Dien-basiertes Copolymer enthalten kann, welches mit einer Alkoxysilyl-Gruppe und zwei Amino-Gruppen funktionalisiert sein kann.

[0014] In der DE 10 2013 105 193 A1 wird eine Kautschukmischung beschrieben, die sich durch eine weitere Verbesserung im Rollwiderstandsverhalten auszeichnet, wobei die weiteren physikalischen Eigenschaften auf gleichem Niveau verbleiben bzw. insbesondere das Abriebverhalten und/oder die Nassgriffeigenschaften ebenfalls weiter optimiert werden. Hierzu enthält die Kautschukmischung funktionalisiertes Styrol-Butadien-Copolymer, welches pro Polymerkette an wenigstens einem Kettenende mit einer Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe und wenigstens einer weiteren Amino-Gruppe(n) und/oder wenigstens einer weiteren Alkoxysilyl-Gruppe(n) und/oder wenigstens einer weiteren Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe(n) funktionalisiert ist.

[0015] Ausgehend von dem genannten Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung nun die Aufgabe zu Grunde, eine Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugreifen, Gurte, Riemen und Schläuche, bereitzustellen, die eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit, insbesondere der Mischbarkeit durch eine optimierte Viskosität und Extrudierbarkeit aufweist. Hierbei soll insbesondere ein erhöhter Extrusionsdurchsatz ermöglicht werden. Dabei sollen zudem die Heizzeiten eine moderate Zeit zum Ausheizen des Reifens ohne eine gleichzeitige Scorch-Anfälligkeit ermöglichen. Zudem sollen die Rollwiderstandsindikatoren, insbesondere der Vulkanisate der Kautschukmischung, zumindest auf gleichem Niveau verbleiben oder sogar verbessert werden.

[0016] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthaltend:

- 20 bis 100 phr zumindest eines funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers A, wobei das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer pro Polymerkette an wenigstens einem Kettenende mit einer Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe und wenigstens einer weiteren Alkoxysilyl-Gruppe(n) und/oder wenigstens einer weiteren Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe(n) funktionalisiert ist, und
- 1 bis 40 phr zumindest eines flüssigen Polybutadiens, welches endständig organosilicium-modifiziert ist, und ein Gewichtsmittel Mw des Molekulargewichts gemäß GPC von 500 bis 12000 g/mol aufweist, und
- 20 bis 300 phr Kieselsäure und/oder Ruß.

[0017] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Kombination zumindest eines funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers (A) mit den oben genannten Merkmalen mit wenigstens einem flüssigen funktionalisierten Polybutadien und 20 bis 300 phr Kieselsäure und/oder Ruß in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung eine unerwartete Verbesserung der Verarbeitbarkeit, insbesondere einen erhöhten Extrusionsdurchsatz, bewirkt. Zudem weist die erfindungsgemäße Kautschukmischung überraschenderweise eine verringerte Ausvulkanisationszeit t_{90} auf, ohne dass die Anvulkanisationszeit t_{10} in einem unerwünschten Maß verringert wird. Somit ist es möglich, mit der Kautschukmischung Erzeugnisse wie z.B. Fahrzeugluftreifen herzustellen, die kostengünstig ausgeheizt werden können ohne die Gefahr des Überheizens anderer Bauteile in Kauf nehmen zu müssen. Die Bauteile des Fahrzeugreifens, die die erfindungsgemäße Kautschukmischung aufweisen, können mit einem höheren Durchsatz extrudiert und somit energiesparend bereitgestellt werden. Dies ermöglicht eine ökonomisch sinnvolle Verarbeitung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung bei gleichzeitiger Prozesssicherheit, da die Kautschukmischung keine Scorch-Anfälligkeit zeigt. Die erfindungsgemäße Kautschukmischung zeigt zudem überraschenderweise verbesserte Rollwiderstandsindikatoren.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Fahrzeugreifen, der wenigstens in einem Bauteil, insbesondere wenigstens im Laufstreifen, wenigstens ein Vulkanisat wenigstens einer schwefelvernetzbaren Kautschukmischung mit oben genannten Merkmalen aufweist. Bei Laufstreifen mit einer Cap/Base-Konstruktion handelt es sich bevorzugt wenigstens um die Cap. Fahrzeugreifen, die die erfindungsgemäße Kautschukmischung wenigstens im Laufstreifen enthalten, lassen sich wie oben beschrieben auf eine einfachere sowie Energie- und kostensparende Weise herstellen und weisen einen optimierten Rollwiderstand auf.

[0019] Unter Fahrzeugreifen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle dem Fachmann bekannten Fahrzeugreifen, wie insbesondere Fahrzeugluftreifen und Vollgummireifen, inklusive Reifen für Industrie- und Baustellenfahrzeuge, LKW-, PKW- sowie Zweiradreifen, verstanden.

[0020] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist ferner auch für andere Bauteile von Fahrzeugreifen geeignet, wie z.B. insbesondere Seitenwand, Hornprofil, sowie innere Reifenbauteile.

[0021] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist ferner auch für andere technische Gummiartikel, wie Bälge, Förderbänder, Luftfedern, Gurte, Riemen oder Schläuche, sowie Schuhsohlen geeignet, wobei sie aufgrund des Anforderungsprofils insbesondere für Förderbänder geeignet ist.

[0022] Im Folgenden werden die Bestandteile der erfindungsgemäßen schwefelvernetzbaren Kautschukmischung näher beschrieben. Sämtliche Ausführungen gelten auch für den erfindungsgemäßen Fahrzeugreifen, der die erfindungsgemäße Kautschukmischung in wenigstens einem Bauteil aufweist.

[0023] Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred parts of rubber by weight) ist dabei die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungsrezepturen. Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird in dieser Schrift auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen hochmolekularen (Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 5000000 g/mol) und dadurch festen Kautschuke bezogen. Das erfindungsgemäß enthaltene Polybutadien mit einem M_w von 500 bis 12000 g/mol geht daher nicht als Kautschuk in die hundert Teile der phr-Berechnung ein.

[0024] Die Bestimmung des Gewichtsmittels M_w und des Zahlenmittels M_n des Molekulargewichtes der Polymere erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC mit Tetrahydrofuran (THF) als Elutionsmittel bei 40 °C, Apparat PPS, kalibriert mit Polystyrol-Standard; Größenausschlusschromatographie; engl. SEC = size exclusion chromatography in Anlehnung an BS ISO 11344:2004). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Abkürzung M_w für das Gewichtsmittel des Molekulargewichts verwendet.

[0025] Unter dem Begriff „funktionalisiertes Styrol-Butadien-Copolymer“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass der Funktionalisierungsgrad der gesamten Styrol-Butadien-Copolymer-Menge 30 bis 100 mol-% beträgt, d.h. dass 30 bis 100 mol-%, bevorzugt 70 bis 100 mol-% der Polymerketten funktionalisiert sind.

[0026] Erfindungswesentlich ist der funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer pro Polymerkette an wenigstens einem Kettenende mit einer Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe und wenigstens einer weiteren Alkoxysilyl-Gruppe(n) und/oder wenigstens einer weiteren Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe(n) funktionalisiert. Zu der zwangsweise vorhandenen Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe ist also wenigstens eine weitere funktionelle Gruppe an das Kettenende des funktionalisierten Styrol-Butadien-

Copolymer geknüpft, die insbesondere mit Kieselsäure in Wechselwirkung treten kann. Hierbei sind alle möglichen Kombinationen der genannten funktionellen Gruppen denkbar. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist zusätzlich zu der zwangsweise vorhandenen Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe eine weitere Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoxysilyl-Gruppen und Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppen an das Kettenende jeweils einer Polymerkette des funktionalisierten Styrol-Butadien-Kautschuks geknüpft. Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung der Erfindung sind zusätzlich zu der zwangsweise vorhandenen Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe zwei weitere Gruppen ausgewählt aus Alkoxysilyl-Gruppen und Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppen an das Kettenende jeweils einer Polymerkette des funktionalisierten Styrol-Butadien-Kautschuks geknüpft.

[0027] Die funktionellen Gruppen des funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers können also Amino-Gruppen-enthaltende Alkoxysilyl-Gruppe(n) und Alkoxysilyl-Gruppe(n) sein. Sämtliche Amino-Gruppen des funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers können mit oder ohne Spacer an das Kettenende der Polymerkette gebunden sein. Die Anbindung mit Spacer bedeutet, dass zwischen dem Kohlenstoffatom des Kettenendes der Polymerkette und dem Stickstoffatom der Amino-Gruppe keine direkte Verknüpfung besteht, sondern eine Gruppe eines oder mehrerer Atome dazwischen angeordnet ist. Beispielsweise könnte eine organische Gruppe, die auch die Alkoxysilyl-Gruppe trägt, als Spacer zwischen Polymerkettenende und Amino-Gruppe fungieren.

[0028] Die Amino-Gruppen-enthaltende Alkoxysilyl-Gruppe(n) sowie die Alkoxysilyl-Gruppe(n) können zudem Schutzgruppen tragen.

[0029] Derartige funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymere werden durch folgendes Verfahren erhalten:

- Anionische Polymerisation von Styrol- und Butadien-Monomeren zu einer Styrol-Butadien-Copolymerkette mittels eines Alkali- oder Erdalkali-Metalls und
- Reaktion des lebenden, über Alkali- oder Erdalkali-Metall aktivierten Endes der Polymerkette mit einem Alkoxysilan, wobei wenigstens eine Alkoxysilyl-Gruppe des Alkoxysilans mit einer Amino-Gruppen-enthaltenden Schutzgruppe geschützt ist, und
- Reaktion der Alkoxysilyl-funktionalisierten Polymerkette mit einem weiteren Alkoxysilan zu einer Polymerkette, die mit einer Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe und wenigstens einer weiteren Alkoxysilyl-Gruppe funktionalisiert ist.

[0030] Bei diesem Herstellungsverfahren des funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers kann die weitere Alkoxysilyl-Gruppe beispielsweise ebenfalls eine Amino-Gruppen-enthaltende Schutzgruppe tragen, sodass das Polymer in diesem Fall mit zwei Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppen funktionalisiert ist. Die Amino-Gruppen können ebenfalls Schutzgruppen tragen.

[0031] Das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer A kann lösungspolymerisiert oder emulsionspolymerisiert sein. Bevorzugt handelt es sich um lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (SSBR) A.

[0032] Das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als „funktionalisierter Styrol-Butadien-Kautschuk A“ bezeichnet. Bei dem genannten Copolymer bzw. Kautschuk handelt es sich um einen Dienkautschuk.

[0033] Das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer A weist bevorzugt ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 300000 bis 500000 g/mol, besonders bevorzugt 300000 bis 400000 g/mol, auf und kann damit auch als zumindest bei Raumtemperatur fester Kautschuk bezeichnet werden.

[0034] Das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer A weist im unvulkanisierten Zustand bevorzugt einen Styrol-Gehalt von 5 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt einen Styrol-Gehalt von 5 bis 30 Gew.-%, und einen Vinyl-Anteil bezogen auf den Butadien-Anteil von 5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt einen Vinyl-Anteil von 10 bis 70 Gew.-%, auf. Die Glasübergangstemperatur T_g des funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers beträgt im unvulkanisierten Zustand bevorzugt -10 °C bis -80 °C , besonders bevorzugt -15 bis -70 °C . Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer A bevorzugt einen Styrol-Gehalt von 5 bis 15 Gew.-% und einen Vinyl-Anteil von 30 bis 50 Gew.-% sowie eine T_g von -50 °C bis -70 °C auf. Mit einer derartigen bevorzugten und insbesondere besonders bevorzugten Mikrostruktur des funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers lassen sich in der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen gegenüber dem Stand der Technik Vorteile hinsichtlich des Zielkonfliktes aus Rollwiderstandsverhalten und Nassgriff sowie den Handling-Prediktoren erzielen.

[0035] Die Bestimmung des Styrol-Gehaltes und des Vinyl-Anteils der im Rahmen der vorliegenden Erfindung diskutierten Polymere erfolgt mittels ^{13}C -NMR (Lösungsmittel Deuteriochloroform CDCl_3 ; NMR: engl. „nuclear magnetic resonance“) und Abgleich mit Daten aus der Infrarot-Spektrometrie (IR; FT-IR Spektrometer der Firma Nicolet, KBr-Fenster 25 mm Durchmesser \times 5 mm, 80 mg Probe in 5 mL 1,2-Dichlorbenzol). Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur (T_g) erfolgt anhand von Dynamischer Differenz-Kalorimetrie (engl. Dynamic Scanning Calorimetry, DSC gemäß DIN 53765: 1994-03 bzw. ISO 11357-2: 1999-03, Kalibrierte DSC mit Tieftemperatureinrichtung, Kalibrierung nach Gerätetyp und Herstellerangaben, Probe im Aluminiumtiegel mit Aluminiumdeckel, Abkühlung auf Temperaturen niedriger als $-120\text{ }^\circ\text{C}$ mit $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

[0036] Das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer (A) ist in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Mengen von 20 bis 100 phr enthalten. Somit ist in den Ausführungsformen, in denen die erfindungsgemäße Kautschukmischung weniger als 100 phr des Styrol-Butadien-Copolymers A enthält, wenigstens ein weiterer Dienkautschuk mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichtes M_w gemäß GPC von 250000 bis 500000 g/mol enthalten.

[0037] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die schwefelvernetzbar Kautschukmischung wenigstens einen weiteren Dienkautschuk. Als Dienkautschuke werden Kautschuke bezeichnet, die durch Polymerisation oder Copolymerisation von Dienen und/oder Cycloalkenen entstehen und somit entweder in der Hauptkette oder in den Seitengruppen $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen aufweisen. Bei dem weiteren Dienkautschuk kann es sich um natürliches Polyisopren und/oder synthetisches Polyisopren und/oder epoxidiertes Polyisopren und/oder Butadien-Kautschuk (BR, Polybutadien) und/oder Styrol-Isopren-Kautschuk und/oder Halobutyl-Kautschuk und/oder Polynorbornen und/oder Isopren-Isobutyl-Copolymer und/oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und/oder Nitril-Kautschuk und/oder Chloropren-Kautschuk und/oder Acrylat-Kautschuk und/oder Fluor-Kautschuk und/oder Silikon-Kautschuk und/oder Polysulfid-Kautschuk und/oder Epichlorhydrin-Kautschuk und/oder Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer und/oder hydrierten Acrylnitrilbutadien-Kautschuk und/oder hydrierten Styrol-Butadien-Kautschuk und/oder Butadien-Isopren-Kautschuk handeln. Insbesondere Nitrilkautschuk, hydrierter Acrylnitrilbutadienkautschuk, Chloroprenkautschuk, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk kommen bei der Herstellung von technischen Gummiartikeln, wie Gurte, Riemen und Schläuche, und/oder Schuhsohlen zum Einsatz.

[0038] Bevorzugt ist der weitere Dienkautschuk ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichem Polyisopren, synthetischem Polyisopren und Butadien-Kautschuk. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der weitere Dienkautschuk ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichem Polyisopren und synthetischem Polyisopren. Besonders bevorzugt ist der weitere Dienkautschuk natürliches Polyisopren. Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Kautschukmischung 3 bis 30 phr natürliches Polyisopren. Hiermit ergibt sich eine optimierte Prozessierbarkeit der erfindungsgemäßen Kautschukmischung, insbesondere ein optimiertes Mischverhalten, eine verbesserte Grünfestigkeit und ein verbessertes Extrusionsverhalten.

[0039] Bei dem natürlichen und/oder synthetischen Polyisopren sämtlicher Ausführungsformen kann es sich sowohl um cis-1,4-Polyisopren als auch um 3,4-Polyisopren handeln. Bevorzugt ist allerdings die Verwendung von cis-1,4-Polyisoprenen mit einem cis 1,4 Anteil $> 90\text{ Gew.}\%$. Zum einen kann solch ein Polyisopren durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von fein verteilten Lithiumalkylen erhalten werden. Zum anderen handelt es sich bei Naturkautschuk (NR) um ein solches cis-1,4 Polyisopren, der cis-1,4-Anteil im Naturkautschuk ist größer $99\text{ Gew.}\%$. Ferner ist auch ein Gemisch eines oder mehrerer natürlicher Polyisoprene mit einem oder mehreren synthetischen Polyisopren(en) denkbar.

[0040] Bei dem Butadien-Kautschuk (= BR, Polybutadien) kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Typen handeln. Darunter fallen u.a. die sogenannten high-cis- und low-cis-Typen, wobei Polybutadien mit einem cis-Anteil größer oder gleich $90\text{ Gew.}\%$ als high-cis-Typ und Polybutadien mit einem cis-Anteil kleiner als $90\text{ Gew.}\%$ als low-cis-Typ bezeichnet wird. Ein low-cis-Polybutadien ist z.B. Li-BR (Lithium-katalysierter Butadien-Kautschuk) mit einem cis-Anteil von 20 bis $50\text{ Gew.}\%$. Mit einem high-cis BR werden besonders gute Abriebeigenschaften sowie eine niedrige Hysterese der Kautschukmischung erzielt.

[0041] Das oder die eingesetzte(n) Polybutadiene kann/können mit Modifizierungen und Funktionalisierungen 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, Modifizierungen, auch als Funktionalisierungen bezeichnet, in Frage. Bestandteil solcher Funktionalisierungen können Metallatome sein.

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer (A) in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Mengen von 40 bis 100 phr, bevorzugt 50 bis 100 phr, besonders bevorzugt 70 bis 100 phr enthalten.

[0043] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer (A) in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Mengen von 40 bis 97 phr, bevorzugt 50 bis 97 phr, besonders bevorzugt 70 bis 90 phr enthalten und der wenigstens eine weitere Dienkautschuk in Mengen von 3 bis 60 phr, bevorzugt 3 bis 50 phr, besonders bevorzugt 10 bis 30 phr enthalten, wobei auch ein Gemisch mehrerer weiterer Dienkautschuke denkbar ist. Bevorzugt ist der weitere Dienkautschuk auch in dieser Ausführungsform wenigstens ein natürliches Polyisopren mit den oben genannten Vorteilen.

[0044] In einer wiederum ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Menge des in der Kautschukmischung enthaltenen funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers (A) 70 bis 90 phr und die Menge an enthaltenem natürlichem Polyisopren 10 bis 30 phr.

[0045] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält 20 bis 300 phr Kieselsäure und/oder Ruß. Bevorzugt enthält die Kautschukmischung wenigstens eine Kieselsäure.

[0046] Die Begriffe „Kieselsäure“ und „Silika“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wie auch in der Fachwelt üblich, synonym verwendet.

[0047] Die Kautschukmischung kann 0 bis 270 phr, bevorzugt 0 bis 200 phr, besonders bevorzugt 0 bis 150 phr, Kieselsäure enthalten. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung wenigstens aber 0,1 phr, besonders bevorzugt wenigstens aber 0,5 phr, Kieselsäure. Besonders bevorzugt enthält die Kautschukmischung in dieser Ausführungsform 20 bis 150 phr, ganz besonders bevorzugt 60 bis 150 phr Kieselsäure, wiederum besonders bevorzugt 70 bis 90 phr Kieselsäure. Hierdurch ergeben sich besonders gute Rollwiderstandseigenschaften bei gleichzeitig guten Abriebeigenschaften. In dieser bevorzugten Ausführungsform sind bevorzugt 2 bis 20 phr, besonders bevorzugt 10 bis 17 phr Ruß in der Kautschukmischung enthalten.

[0048] Bei den Kieselsäuren kann es sich um die dem Fachmann bekannten Kieselsäuren, die als Füllstoff für Reifenkautschukmischungen geeignet sind, handeln. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn eine fein verteilte, gefällte Kieselsäure verwendet wird, die eine Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN ISO 9277 und DIN 66132) von 35 bis 400 m²/g, bevorzugt von 60 bis 350 m²/g, besonders bevorzugt von 120 bis 320 m²/g, und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 380 m²/g, bevorzugt von 50 bis 330 m²/g, besonders bevorzugt von 110 bis 300 m²/g, aufweist. Derartige Kieselsäuren führen z. B. in Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen zu besonders guten physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate. Außerdem können sich dabei Vorteile in der Mischungsverarbeitung durch eine Verringerung der Mischzeit bei gleichbleibenden Produkteigenschaften ergeben, die zu einer verbesserten Produktivität führen. Als Kieselsäuren können somit z. B. sowohl jene des Typs Ultrasil® VN3 (Handelsname) der Firma Evonik als auch hoch dispergierbare Kieselsäuren, so genannte HD-Kieselsäuren (z.B. Zeosil® 1165 MP der Firma Solvay), zum Einsatz kommen.

[0049] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind alle dem Fachmann bekannten Ruß-Typen denkbar. Bevorzugt wird jedoch ein Ruß eingesetzt, der eine Jodadsorptionszahl gemäß ASTM D 1510 von 20 bis 180 g/kg, besonders bevorzugt 30 bis 140 g/kg, und eine DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 von 30 bis 200 ml/100 g, bevorzugt 90 bis 180 ml/100g, besonders bevorzugt 90 bis 150 ml/100g, aufweist. Ein besonders geeigneter Ruß im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist beispielsweise ein Ruß des ASTM-Typs N339 mit einer Jodadsorptionszahl von 90 g/kg und einer DBP-Zahl von 120 ml/100g. Hiermit werden für die Anwendung im Fahrzeugreifen, insbesondere im Laufstreifen, besonders gute Eigenschaften im Hinblick auf die technische Aufgabe erzielt.

[0050] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann, bevorzugt möglichst geringe Mengen d.h. bevorzugt 0 bis 2 phr, weitere Füllstoffe enthalten. Zu den weiteren (nicht verstärkenden) Füllstoffen zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Alumosilicate, Kaolin, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele sowie Fasern (wie zum Beispiel Aramidfasern, Glasfasern, Carbonfasern, Cellulosefasern). Weitere ggf. verstärkende Füllstoffe sind z.B. Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes (CNT) inklusive diskreter CNTs,

sogenannte hollow carbon fibers (HCF) und modifizierte CNT enthaltend eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie Hydroxy-, Carboxy und Carbonyl-Gruppen), Graphit und Graphene und sogenannte „carbon-silica dual-phase filler“. Zinkoxid gehört im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht zu den Füllstoffen.

[0051] Erfindungswesentlich enthält die schwefelvernetzbar Kautschukmischung wenigstens ein flüssiges Polybutadien, welches endständig organosilicium-modifiziert ist und ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 500 bis 12000 g/mol aufweist. Hierbei beinhaltet der Wertebereich des M_w , dass es sich bei Raumtemperatur um ein flüssiges Polybutadien handelt. Der Einfachheit halber wird deshalb im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch der kurze Ausdruck „flüssiges Polybutadien“ verwendet. Die Angabe des M_w bezieht sich hierbei auf das Polybutadien inklusive der Organosilicium-Modifizierung.

[0052] Bevorzugt ist das flüssige Polybutadien mit zumindest einem Rest gemäß Formel I) modifiziert:



wobei R^1 , R^2 , R^3 in den Strukturen gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sein können aus linearen oder verzweigten Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und wobei der Rest gemäß Formel I) direkt oder über eine Brücke an die Polymerkette des Polybutadiens angebunden ist und wobei die Brücke aus einer gesättigten oder ungesättigten Kohlenstoffkette besteht, die auch cyclische und/oder aliphatische und/oder aromatische Elemente sowie in oder an der Kette Heteroatome enthalten kann.

[0053] Mit einer derartigen Modifizierung ergeben sich besonders gute Rollwiderstandsindikatoren.

[0054] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind alle Gruppen R^1 , R^2 , R^3 Alkoxygruppen. Besonders bevorzugt ist wenigstens eine der drei Gruppen R^1 , R^2 , R^3 eine Ethoxygruppe. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei allen drei Gruppen R^1 , R^2 , R^3 um jeweils eine Ethoxygruppe (abgekürzt mit OEt). Dies gilt für alle genannten Ausführungsformen der Erfindung inkl. den Formeln II) und III).

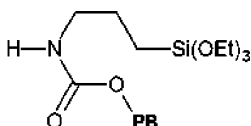
[0055] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Rest gemäß Formel I) nicht direkt, sondern über eine Brücke angebunden. Bevorzugt ist damit ein Rest inkl. Brücke gemäß Formel II) an die Polymerkette des Polybutadiens angebunden.



wobei in Formel II) Y eine Alkylkette $(-CH_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 8 ist und X eine funktionelle Gruppe, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ester, Ether, Urethan, Harnstoff, Amin, Amid, Thioether, Thioester, ist. Hierbei ist Y-X- die Brücke und $(R^1R^2R^3)Si-$ der Molekülteil, der auch schon in Formel I) vorhanden ist.

[0056] Unter Urethan wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Gruppierung $-N(H)-C(O)-O-$ verstanden.

[0057] Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist das flüssige Polybutadien mit einem Rest gemäß Formel II) modifiziert, bei dem $X = \text{Propyl}$ ($n = 3$) und $Y = \text{Urethan}$ $(-N(H)-C(O)-O-)$ und die Reste R^1 , R^2 und R^3 alle eine Ethoxygruppe (OEt) sind. Hiermit ergibt sich als bevorzugte Strukturformel des organosilicium-modifizierten flüssigen Polybutadiens die Formel III)



III)

[0058] Hierbei ist PB = Polybutadien und stellt damit die Polymerkette der Monomere dar.

[0059] Das flüssige Polybutadien weist ein M_w von 500 bis 12000 g/mol auf. Hiermit ergeben sich sehr gute Eigenschaften hinsichtlich des Rollwiderstandes sowie der Verarbeitbarkeit, da M_w unter 12000 eine Flüssigdosierung aufgrund der niedrigen Viskositäten erlauben. Besonders bevorzugt weist das flüssige Polybutadien ein M_w von 1000 bis 9000 g/mol auf. Hiermit ergeben sich wiederum besonders gute Eigenschaften hinsichtlich des Rollwiderstandes sowie der Verarbeitbarkeit.

[0060] Das flüssige Polybutadien weist bevorzugt eine Glasübergangstemperatur T_g gemäß DSC (Apparat Mettler Toledo; Messung von +70 °C bis -150 °C, Temperaturänderung von 10 K/min; Bestimmung des Glasübergangspunktes analog ISO-FDIS 11357-2) von -85 bis -30 °C, besonders bevorzugt -60 bis -40 °C auf. Hiermit ergeben sich besonders gute Rollwiderstandsindikatoren.

[0061] Das flüssige Polybutadien weist bevorzugt einen Vinyl-Gehalt (Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien, bezogen auf die Monomere der Polymerkette des Polybutadiens) von 40 bis 75 % auf, besonders bevorzugt 50 bis 75 %, ganz besonders bevorzugt 55 bis 70 %.

[0062] Das flüssige Polybutadien weist bevorzugt einen 1,4-trans-Anteil von 5 bis 30 % (bezogen auf die Monomere der Polymerkette des Polybutadiens), besonders bevorzugt von 10 bis 25 %, auf. Der cis-Anteil des flüssigen Polybutadiens beträgt bevorzugt 5 bis 30 % (bezogen auf die Monomere der Polymerkette des Polybutadiens), besonders bevorzugt 10 bis 25 %. Die Merkmale der Mikrostruktur wie 1,4-trans-Anteil, Vinyl-Gehalt, cis-Anteil werden nach erfolgter Synthese des flüssigen Polybutadiens (s. unten) mittels ^{13}C -NMR (90, 5628 MHz; Relaxationsagens $\text{Cr}(\text{acac})_3$; Lösungsmittel CDCl_3 , Bruker 360 MHz) bestimmt.

[0063] Das flüssige Polybutadien kann beispielsweise durch Reaktion von 3-Isocyanat-n-Propyl-Triethoxysilan mit endständig Hydroxy-funktionalisiertem Polybutadien (z.B. Krasol LBH-P3000) wie in der US 2002/0082333 A1 beschrieben hergestellt werden.

[0064] Die Menge des flüssigen Polybutadiens beträgt 1 bis 40 phr, bevorzugt 10 bis 40 phr, besonders bevorzugt 20 bis 40 phr.

[0065] Insbesondere mit einer Menge von 20 bis 40 phr wird die Aufgabe der Verbesserung der Verarbeitbarkeit, insbesondere der Extrudierbarkeit, besonders gut gelöst.

[0066] Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zur Anbindung der Kieselsäure und anderer ggf. vorhandener polarer Füllstoffe an den Dienkautschuk können Silan-Kupplungsagenzien in Kautschukmischungen eingesetzt werden. Hierbei können ein oder mehrere verschiedene Silan-Kupplungsagenzien in Kombination miteinander eingesetzt werden. Die Kautschukmischung kann somit ein Gemisch verschiedener Silane enthalten. 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). 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 Siliciumatom 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 die folgenden chemischen Gruppen handeln: -SCN, -SH, -NH₂ oder -S_x- (mit x = 2 bis 8).

[0067] 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 bis 100 Gew.-% Disulfide, besonders bevorzugt 55 bis 85 Gew.-% Disulfide und ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% Disulfide enthält. Ein solches Gemisch ist z.B. unter dem Handelsnamen Si 261® der Firma Evonik erhältlich, welches z.B. in der DE 10 2006 004 062 A1 beschrieben ist. 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 dem Namen NXT (z.B. 3-(Octanoylthio)-1-Propyl-Triethoxysilan) in verschiedenen Varianten von der Firma Momentive, USA, oder solche, die unter dem Namen VP Si 363® von der Firma Evonik Industries vertrieben werden. Ferner ist es denkbar, dass eines der oben genannten Mercaptosilane, insbesondere 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln (die unten aufgeführt sind), insbesondere PEG-Carbonsäureester, eingesetzt werden. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung eine Kombination aus 3-Mercaptopropyltriethoxysilan und PEG-Carbonsäureester, wodurch besonders gute Eigenschaften ergeben, und zwar insbesondere im Hinblick auf die zu lösende technische Aufgabe sowie insgesamt

ein gutes Eigenschaftsniveau hinsichtlich der sonstigen Eigenschaften. Weiterhin kann die Kautschukmischung weitere Aktivatoren und/oder Agenzien für die Anbindung von Füllstoffen, insbesondere Ruß, enthalten. Hierbei kann es sich beispielsweise um die z.B. in der EP 2589619 A1 offenbarte Verbindung S-(3-Aminopropyl) Thioschwefelsäure und/oder deren Metallsalze handeln, wodurch sich insbesondere bei der Kombination mit wenigstens einem Ruß als Füllstoff sehr gute physikalische Eigenschaften der Kautschukmischung ergeben.

[0068] Die genannten Silane und Aktivatoren werden bei der Herstellung der Kautschukmischung bevorzugt in wenigstens einer Grundmischstufe zugegeben.

[0069] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Kautschukmischung wenigstens ein Silan-Kupplungsagens wie oben beschrieben, wobei das Organosilicium-modifizierte flüssige Polybutadien im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht hierzu zählt. Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung somit das Organosilicium-modifizierte flüssige Polybutadien und wenigstens ein Silan-Kupplungsagens, welches bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend 3-(Octanoylthio)-1-Propyl-Triethoxysilan und 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT) und 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (TESPD). Bei den Triethoxysilylpropylsulfiden ist wie oben beschrieben auch ein Gemisch mit anderen Sulfiden denkbar, wobei ein Anteil von S₂-Silan (Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid) von 40 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Silan bevorzugt ist. Hiermit ergeben sich besonders gute Rollwiderstandsindikatoren in Kombination mit sehr guten sonstigen Reifeneigenschaften sowie eine gute Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung.

[0070] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Kautschukmischung wenigstens einen Weichmacher, wobei die Gesamtmenge an Weichmacher bevorzugt 1 bis 50 phr, besonders bevorzugt 10 bis 50 phr, beträgt.

[0071] Hierdurch ergibt sich insbesondere in Kombination mit den oben genannten Bestandteilen eine besonders gute Prozessierbarkeit der Kautschukmischung, insbesondere der Extrudate vor der Vernetzung, bei gleichzeitig guten Rollwiderstandsindikatoren und gutem (und damit geringem) Wärmearaufbau. Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Weichmachern gehören alle dem Fachmann bekannten Weichmacher wie aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher, wie z.B. MES (mild extraction solvate) oder RAE (Residual Aromatic Extract) oder TDAE (treated distillate aromatic extract), oder Rubber-to-Liquid-Öle (RTL) oder Biomass-to-Liquid-Öle (BTL) bevorzugt mit einem Gehalt an polyzyklischen Aromaten von weniger als 3 Gew.-% gemäß Methode IP 346 oder Rapsöl oder Faktisse oder Weichmacherharze oder Flüssig-Polymere, deren mittleres Molekulargewicht (Bestimmung per GPC = gel permeation chromatography, in Anlehnung an BS ISO 11344:2004) zwischen 500 und 20000 g/mol liegt. Werden in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zusätzliche Flüssig-Polymere als Weichmacher eingesetzt, so gehen diese nicht als Kautschuk in die Berechnung der Zusammensetzung der Polymermatrix ein. Bei den Weichmacherharzen kann es sich insbesondere und bevorzugt um nicht modifizierte Phenolharze handeln. Der Weichmacher ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben genannten Weichmachern. Mineralöle sind als Weichmacher besonders bevorzugt. Bei der Verwendung von Mineralöl ist dieses bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus DAE (Distillated Aromatic Extracts) und/oder RAE (Residual Aromatic Extract) und/oder TDAE (Treated Distillated Aromatic Extracts) und/oder MES (Mild Extracted Solvents) und/oder naphthenische Öle. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung wenigstens ein Mineralölweichmacher, bevorzugt wenigstens TDAE und/oder RAE als Weichmacher. Hiermit ergeben sich besonders gute Prozessierbarkeiten, insbesondere eine gute Mischbarkeit der Kautschukmischung.

[0072] Der oder die Weichmacher werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung bevorzugt in wenigstens einer Grundmischstufe zugegeben.

[0073] Des Weiteren kann die Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten, die bei deren Herstellung bevorzugt in wenigstens einer Grundmischstufe zugegeben werden. Zu diesen Zusatzstoffen zählen

- a) Alterungsschutzmittel, wie 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, wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) und/oder sonstige Aktivatoren, wie Zinkkomplexe wie z.B. Zinkethylhexanoat,
- c) Wachse,

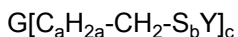
- d) Harze,
- e) Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD) und
- f) Prozesshilfsmittel, wie insbesondere Fettsäureester und Metallseifen, wie z.B. Zinkseifen und/oder Calciumseifen.

[0074] Der Mengenanteil der Gesamtmenge an weiteren Zusatzstoffen beträgt 3 bis 150 phr, bevorzugt 3 bis 100 phr und besonders bevorzugt 5 bis 80 phr. Im Gesamt mengenanteil der weiteren Zusatzstoffe kann Zinkoxid (ZnO) in den oben genannten Mengen enthalten sein. Hierbei kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Typen an Zinkoxid handeln, wie z.B. ZnO-Granulat oder -Pulver. Das herkömmlicherweise verwendete Zinkoxid weist in der Regel eine BET-Oberfläche von weniger als 10 m²/g auf. Es kann aber auch ein Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 100 m²/g, wie z.B. so genannte „nano-Zinkoxide“, verwendet werden.

[0075] Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen schwefelvernetzbaaren Kautschukmischung wird in Anwesenheit von Schwefel und/oder Schwefel spendern mit Hilfe von Vulkanisationsbeschleunigern durchgeführt, wobei einige Vulkanisationsbeschleuniger zugleich als Schwefel spenden wirken können. Dabei ist der Beschleuniger ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Thiazolbeschleunigern und/oder Mercaptobeschleunigern und/oder Sulfenamidbeschleunigern und/oder Thiocarbamatbeschleunigern und/oder Thiurambeschleunigern und/oder Thiophosphatbeschleunigern und/oder Thioharnstoffbeschleunigern und/oder Xanthogenat-Beschleunigern und/oder Guanidin-Beschleunigern. Bevorzugt ist die Verwendung eines Sulfenamidbeschleunigers, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS) und/oder N,N-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (DCBS) und/oder Benzothiazyl-2-sulfenmorpholid (MBS) und/oder N-tert-Butyl-2-benzothiazylsulfenamid (TBBS).

[0076] Als schwefel spendende Substanz können dabei alle dem Fachmann bekannten schwefel spendenden Substanzen verwendet werden. Enthält die Kautschukmischung eine schwefel spendende Substanz, ist diese bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend z.B. Thiuramdisulfide, wie z.B. Tetrabenzylthiuramdisulfid (TBzTD) und/oder Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) und/oder Tetraethylthiuramdisulfid (TETD), und/oder Thiuramtetrasulfide, wie z.B. Dipentamethylthiuramtetrasulfid (DPTT), und/oder Dithiophosphate, wie z.B. DipDis (Bis-(Diisopropyl)thiophosphoryldisulfid) und/oder Bis(O,O-2-ethylhexyl-thiophosphoryl)Polysulfid (z. B. Rhenocure SDT 50[®], Rheinchemie GmbH) und/oder Zinkdichloryldithiophosphat (z. B. Rhenocure ZDT/S[®], Rheinchemie GmbH) und/oder Zinkalkyldithiophosphat, und/oder 1,6-Bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyldithio)hexan und/oder Diarylpolysulfide und/oder Dialkylpolysulfide.

[0077] Auch weitere netzwerkbildende Systeme, wie sie beispielsweise unter den Handelsnamen Vulkuren[®], Duralink[®] oder Perkalink[®] erhältlich sind, oder netzwerkbildende Systeme, wie sie in der WO 2010/049216 A2 beschrieben sind, können in der Kautschukmischung eingesetzt werden. Dieses System enthält ein Vulkanisationsmittel, welches mit einer Funktionalität größer vier vernetzt und zumindest einen Vulkanisationsbeschleuniger. Das Vulkanisationsmittel, welches mit einer Funktionalität von größer vier vernetzt hat beispielsweise die allgemeine Formel D):



D)

wobei G eine polyvalente cyclische Kohlenwasserstoffgruppe und/oder eine polyvalente Heterokohlenwasserstoffgruppe und/oder eine polyvalente Siloxangruppe ist, die 1 bis 100 Atome enthält; wobei jedes Y unabhängig ausgewählt aus einer kautschukaktiven Gruppe, Schwefel-enthaltende Funktionalitäten enthält; und wobei a, b und c ganze Zahlen sind, für die unabhängig gilt: a gleich 0 bis 6; b gleich 0 bis 8; und c gleich 3 bis 5. Die kautschukaktive Gruppe ist bevorzugt ausgewählt ist aus einer Thiosulfonatgruppe, einer Dithiocarbamatgruppe, einer Thiocarbonylgruppe, einer Mercaptogruppe, einer Kohlenwasserstoffgruppe und einer Natriumthiosulfonatgruppe (Bunte-Salzgruppe). Hiermit werden sehr gute Abrieb- und Reißigenschaften der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erzielt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Schwefel und Schwefel spenden, inklusive schwefel spendende Silane wie TESPT, und Vulkanisationsbeschleuniger wie oben beschrieben und Vulkanisationsmittel, die mit einer Funktionalität größer vier vernetzen, wie in der WO 2010/049216 A2 beschrieben, wie z.B. ein Vulkanisationsmittel der Formel D), sowie die oben genannten Systeme Vulkuren[®], Duralink[®] und Perkalink[®] begrifflich als Vulkanisationsmittel zusammengefasst.

[0078] Der erfindungsgemäßen Kautschukmischung werden bei deren Herstellung bevorzugt wenigstens ein Vulkanisationsmittel ausgewählt aus der Gruppe enthaltend, besonders bevorzugt bestehend aus, Schwefel und/oder Schwefel spenden und/oder Vulkanisationsbeschleuniger und/oder Vulkanisationsmittel, die mit einer Funktionalität größer vier vernetzen, in der Fertigmischstufe zugegeben. Hierdurch lässt sich aus der gemisch-

ten Fertigmischung durch Vulkanisation eine schwefelvernetzte Kautschukmischung, insbesondere für die Anwendung im Fahrzeugreifen, herstellen.

[0079] Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Beschleuniger TBBS und/oder CBS und/oder Diphenylguanidin (DPG). Außerdem können in der Kautschukmischung Vulkanisationsverzögerer vorhanden sein.

[0080] Die Begriffe „vulkanisiert“ und „vernetzt“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung werden bei der Herstellung der schwefelvernetzten Kautschukmischung mehrere Beschleuniger in der Fertigmischstufe zugegeben. Die Herstellung der erfindungsgemäßen schwefelvernetzten Kautschukmischung erfolgt nach dem in der Kautschukindustrie üblichen Verfahren, bei dem zunächst in ein oder mehreren Mischstufen eine Grundmischung mit allen Bestandteilen außer dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) hergestellt wird. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in einer letzten Mischstufe wird die Fertigmischung erzeugt. Die Fertigmischung wird z.B. durch einen Extrusionsvorgang oder Kalandrieren weiterverarbeitet und in die entsprechende Form gebracht. Anschließend erfolgt die Weiterverarbeitung durch Vulkanisation, wobei aufgrund des im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugegebenen Vulkanisationssystems eine Schwefelvernetzung stattfindet.

[0081] Die oben beschriebene erfindungsgemäße Kautschukmischung ist besonders für die Verwendung in Fahrzeugreifen, insbesondere Fahrzeugluftreifen geeignet. Hierbei ist die Anwendung in allen Reifenbauteilen prinzipiell denkbar, insbesondere in einem Laufstreifen, insbesondere in der Cap eines Laufstreifens mit Cap/Base-Konstruktion. Die Cap ist hierbei der Teil des Laufstreifens des Fahrzeugreifens, der mit der Fahrbahn in Berührung kommt, während die Base der radial darunter befindliche innere Teil des Laufstreifens ist, der nicht mit der Fahrbahn in Berührung kommt. Zur Verwendung in Fahrzeugreifen wird die Mischung als Fertigmischung vor der Vulkanisation bevorzugt in die Form eines Laufstreifens gebracht und bei der Herstellung des Fahrzeugreifenrohlings wie bekannt aufgebracht.

[0082] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zur Verwendung als Body-Mischung in Fahrzeugreifen erfolgt wie bereits beschrieben. Der Unterschied liegt in der Formgebung nach dem Extrusionsvorgang bzw. dem Kalandrieren der Mischung. Die so erhaltenen Formen der noch unvulkanisierten Kautschukmischung für eine oder mehrere unterschiedliche Body-Mischungen dienen dann dem Aufbau eines Reifenrohlings. Als Body-Mischung werden hierbei die Kautschukmischungen für die sonstigen äußeren sowie inneren Bauteile eines Reifens bezeichnet, wie im Wesentlichen Squeegee, Seitenwand, Innenseele (Innenschicht), Kernprofil, Gürtel, Schulter, Gürtelprofil, Karkasse, Wulstverstärker, Wulstprofil, Hornprofil und Bandage. Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Riemen und Gurten, insbesondere in Fördergurten, wird die extrudierte noch unvulkanisierte Mischung in die entsprechende Form gebracht und dabei oder nachher häufig mit Festigkeitsträgern, z.B. synthetische Fasern oder Stahlcorde, versehen. Zumeist ergibt sich so ein mehrlagiger Aufbau, bestehend aus einer und/oder mehrerer Lagen Kautschukmischung, einer und/oder mehrerer Lagen gleicher und/oder verschiedener Festigkeitsträger und einer und/oder mehreren weiteren Lagen dergleichen und/oder einer anderen Kautschukmischung.

[0083] Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in der Tabelle 1 zusammengefasst sind, näher erläutert werden. Die Vergleichsmischungen sind mit V, die erfindungsgemäßen Mischungen sind mit E gekennzeichnet. Das endständig Organosilicium-modifizierte flüssige Polybutadien wurde durch Reaktion von 3-Isocyanat-n-Propyl-Triethoxysilan mit endständig Hydroxy-funktionalisiertem Polybutadien (Krasol LBH-P3000), analog zu der Beschreibung in der US 2002/0082333 A1, Absatz [0053], hergestellt, wobei 155 g 3-Isocyanat-n-Propyl-Triethoxysilan pro kg Krasol LBH-P3000 verwendet wurden. Die Reaktion wurde bei 80 °C in einem 5L (Liter) Reaktor durchgeführt. Die Mischungsherstellung erfolgte nach dem in der Kautschukindustrie üblichen Verfahren unter üblichen Bedingungen in drei Stufen in einem Labormischer bei dem zunächst in der ersten Mischstufe (Grundmischstufe) alle Bestandteile außer dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) vermischt wurden. In der zweiten Mischstufe wurde die Grundmischung nochmals durchmischt. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in der dritten Stufe (Fertigmischstufe) wurde die Fertigmischung erzeugt, wobei bei 90 bis 120 °C gemischt wurde. Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch Vulkanisation nach 20 Minuten unter Druck bei 160°C hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften mit den im Folgenden angegebenen Testverfahren ermittelt.

- Mooney-Viskosität ML1+3 bei 100 °C (Mooney-Einheiten M.E.) gemäß ASTM D1646
- Umsatzzeiten von 10% Umsatz (t_{10} Anvulkanisationszeit) und 90% Umsatz (t_{90} , Ausvulkanisationszeit) mittels rotorlosem Vulkameter (MDR = Moving Disc Rheometer) sowie Differenz aus Maximalwert MHF und Minimalwert ML der Rheometerkurven gemäß DIN 53 529
- Rückprallelastizität bei 70°C gemäß ISO 4662 oder ASTM D 1054

[0084] Verwendete Substanzen:

- SBR: SSBR, Nipol NS 612
- SBR: SSBR HPR 840, Fa. JSR Corporation: lösungspolymerisiertes funktionalisiertes Styrol-Butadien-Copolymer, welches pro Polymerkette an wenigstens einem Kettenende mit einer Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe und einer weiteren funktionellen Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoxysilyl-Gruppen und Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppen, funktionalisiert ist; Styrol-Gehalt: 10 Gew.-%, Vinylanteil ca. 40 %, $T_g = -60$ °C
- Kieselsäure VN3, Fa. Evonik
- TDAE
- flüssiges Polybutadien, organosilicium-modifiziert erhalten wie oben beschrieben, Vinyl-Gehalt = 63,3 %, trans-Anteil = 17,5 %, cis-Anteil = 19 %, $T_g = -56$ °C, $M_w = 7400$ g/mol $M_n = 6300$ g/mol, Polymer mit Modifizierung gemäß Formel III)
- Prozesshilfsmittel: Fettsäureester und Zinkseifen
- Silan 75 % S₂-Silan, Si75®, Fa. Evonik
- Alterungsschutzmittel: 6PPD, Ozonschutzwachs
- Vulkanisationsbeschleuniger: CBS, MBT (2-Mercaptobenzothiazol) sowie DPG

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	V1	V2	V3	E1
NR TSR	phr	20	20	20	20
SBR ^{a)}	phr	80	-	80	-
SBR ^{b)}	phr	-	80	-	80
Ruß N339	phr	14	14	14	14
Kieselsäure ^{c)}	phr	85	85	85	85
Öl ^{d)}	phr	48	48	48	48
fl. PB ^{e)}	phr	-	-	30	30
ZnO	phr	3	3	3	3
Stearinsäure	phr	2	2	2	2
Pro ^{f)} zesshilfsmittel	phr	5	5	5	5
Silan ^{g)}	phr	6	6	6	6
Alterungsschutz ^{h)}	phr	4	4	4	4
Beschleuniger ⁱ⁾	phr	3,8	3,8	3,8	3,8
Schwefel	phr	2,1	2,1	2,1	2,1
Physikalische Eigenschaften					
Mooney	M.E.	54	65	42	38
t_{10}	min	4,0	4,4	3,6	3,5
t_{90}	min	17,5	16,0	14,5	12,5
MHF-ML	dNm	11,8	11,2	12,9	15,4
Rückprall 70 °C	%	49	56	58	60

[0085] Wie an Tabelle 1 erkennbar ist, wird mit der erfindungsgemäßen Kautschukmischung E1 eine überraschend niedrige Mooney-Viskosität erzielt, was sich in einem besseren Extrusionsverhalten widerspiegelt.

Diese Verbesserung wäre anhand der Einzelmaßnahmen, nämlich wie in V2 funktionalisierter SBR (A) alleine oder wie in V3 flüssiges funktionalisiertes Polybutadien alleine, nicht zu erwarten gewesen, wie Tabelle 1 zeigt. Somit zeigt die Kombination der Bestandteile der erfindungsgemäßen Kautschukmischung einen unerwarteten synergistischen Effekt. Gleichzeitig zeigt die erfindungsgemäße Kautschukmischung E1 überraschend eine verringerte Ausvulkanisationszeit t_{90} bei einer überraschend geringen aber noch moderaten Anvulkanisationszeit t_{10} , was einen hohen Umsatz im Vulkanisationsbetrieb ermöglicht, wobei die notwendige Scorch-Sicherheit dennoch gegeben ist. Zudem zeigt E1 eine überraschend große Differenz aus Maximalwert MHF und Minimalwert ML der Rheometerkurven, was auf höhere Vernetzungsausbeuten und somit auf eine effiziente Vulkanisation hindeutet. Zudem zeigt die erfindungsgemäße Kautschukmischung E1 überraschend verbesserte Rollwiderstandsindikatoren, insbesondere Rückprallelastizität bei 70 °C. Auch dies ist ein unerwarteter synergistischer Effekt, wie an den Einzelmaßnahmen im Vergleich (V2 und V3) erkennbar. Ein Fahrzeugreifen, der die erfindungsgemäße Kautschukmischung in wenigstens einem Bauteil aufweist, bevorzugt wenigstens in dem Laufstreifen, wird im Vergleich zum Stand der Technik auf eine einfachere und kostengünstigere Weise hergestellt und weist einen optimierten Rollwiderstand auf.

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

- EP 2357211 A1 [0004]
- EP 0806452 A1 [0005]
- EP 1052270 A [0006]
- DE 3804908 A1 [0007]
- EP 1035164 A [0007]
- DE 102008058996 A1 [0009]
- DE 102008058991 A1 [0009]
- EP 2060604 B1 [0010]
- US 20020082333 A1 [0011]
- EP 1535948 B1 [0012]
- EP 1457501 A1 [0013, 0013]
- EP 1837370 A1 [0013]
- EP 2098384 B1 [0013]
- US 20070185267 A1 [0013]
- DE 102013105193 A1 [0014]
- US 2002/0082333 A1 [0063, 0083]
- DE 102006004062 A1 [0067]
- WO 99/09036 [0067]
- WO 2008/083241 A1 [0067]
- WO 2008/083242 A1 [0067]
- WO 2008/083243 A1 [0067]
- WO 2008/083244 A1 [0067]
- EP 2589619 A1 [0067]
- WO 2010/049216 A2 [0077, 0077]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- BS ISO 11344:2004 [0024]
- DIN 53765: 1994-03 [0035]
- ISO 11357-2: 1999-03 [0035]
- DIN ISO 9277 [0048]
- DIN 66132 [0048]
- ASTM D 3765 [0048]
- ASTM D 1510 [0049]
- ASTM D 2414 [0049]
- ASTM-Typs N339 [0049]
- ISO-FDIS 11357-2 [0060]
- BS ISO 11344:2004 [0071]
- ASTM D1646 [0083]
- DIN 53 529 [0083]
- ISO 4662 [0083]
- ASTM D 1054 [0083]

Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbares Kautschukmischung enthaltend
 – 20 bis 100 phr zumindest eines funktionalisierten Styrol-Butadien-Copolymers A, wobei das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer pro Polymerkette an wenigstens einem Kettenende mit einer Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe und wenigstens einer weiteren Alkoxysilyl-Gruppe(n) und/oder wenigstens einer weiteren Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppe(n) funktionalisiert ist, und
 – 1 bis 40 phr zumindest eines flüssigen Polybutadiens, welches endständig organosilicium-modifiziert ist, und ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 500 bis 12000 g/mol aufweist, und
 – 20 bis 300 phr Kieselsäure und/oder Ruß.

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer A ein lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer ist.

3. Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer A einen Styrol-Gehalt von 5 bis 30 Gew.-% aufweist.

4. Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer A eine Glasübergangstemperatur von -15 bis -70 °C aufweist.

5. Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das funktionalisierte Styrol-Butadien-Copolymer A eine weitere Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkoxysilyl-Gruppen und Amino-Gruppen-enthaltenden Alkoxysilyl-Gruppen aufweist.

6. Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das flüssige Polybutadien mit zumindest einem Rest gemäß Formel I) modifiziert ist:



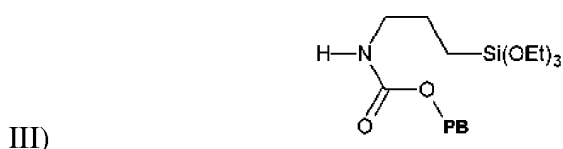
wobei R^1 , R^2 , R^3 in den Strukturen gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sein können aus linearen oder verzweigten Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und wobei der Rest gemäß Formel I) direkt oder über eine Brücke an die Polymerkette des Polybutadiens angebunden ist und wobei die Brücke aus einer gesättigten oder ungesättigten Kohlenstoffkette besteht, die auch oder cyclische aliphatische oder aromatische Elemente sowie in oder an der Kohlenstoffkette Heteroatome enthalten kann.

7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Rest gemäß Formel I) nicht direkt, sondern über eine Brücke gemäß Formel II) angebunden ist:



wobei in Formel II) Y eine Alkylkette $(-CH_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 8 ist und X eine funktionelle Gruppe, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ester, Ether, Urethan, Harnstoff, Amin, Amid, Thioether, Thioester, ist.

8. Kautschukmischung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das organosilicium-modifizierte flüssige Polybutadien eine Struktur gemäß Formel III) aufweist:



9. Fahrzeugreifen, der in wenigstens einem Bauteil wenigstens ein Vulkanisat wenigstens einer schwefelvernetzbares Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8 aufweist.

10. Fahrzeugreifen nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Bauteil wenigstens um den Laufstreifen handelt.

Es folgen keine Zeichnungen