



(10) **DE 10 2015 210 422 A1** 2016.12.08

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 210 422.2**

(22) Anmeldetag: **08.06.2015**

(43) Offenlegungstag: **08.12.2016**

(51) Int Cl.: **C08L 15/00** (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 101/10 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

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

(74) Vertreter:

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

(72) Erfinder:

**Pavon Sierra, Viktoria, 30419 Hannover, DE;
Müller, Norbert, Dr., 29336 Nienhagen, DE;
Sá, Catarina, 30165 Hannover, DE; Torbrügge,
Thorsten, Dr., 30855 Langenhagen, DE; Vatterott,
Christoph, 30926 Seelze, DE; Stark, Anette, Dr.,
30451 Hannover, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

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

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

Die Kautschukmischung enthält:

- 30 bis 100 phr wenigstens eines Styrol-Butadien-Kautschuks, welcher ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 650000 g/mol aufweist und mit wenigstens einer funktionellen Gruppe zumindest endständig funktionalisiert ist, und
- wenigstens eine Kieselsäure 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.

Beschreibung

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

[0002] Da die Fahreigenschaften eines Reifens, insbesondere eines Fahrzeugluftreifens, in einem großen Umfang von der Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens abhängig sind, werden besonders hohe Anforderungen an die Zusammensetzung der Laufstreifenmischung gestellt. Durch den teilweisen oder vollständigen Ersatz des Füllstoffes Ruß durch Kieselsäure in Kautschukmischungen wurden die Fahreigenschaften 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.

[0003] Um die Zielkonflikte im Laufstreifen zu lösen, sind schon vielfältige Ansätze verfolgt worden. So hat man beispielsweise unterschiedlichste, auch modifizierte Polymere, Harze, Weichmacher und hochdisperse Füllstoffe für Kautschukmischungen eingesetzt und man hat versucht, die Vulkanisateigenschaften durch Modifikation der Mischungsherstellung zu beeinflussen.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] Die Verwendung von flüssigem Polybutadien in herkömmlichen Mischungen wirkt sich allerdings sehr negativ auf das Trockenbremsen und Trockenhandling von Reifen aus.

[0007] 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 guten Hafeigenschaften und die Fähigkeit zur Unterdrückung der Rissbildung am Boden von Profilrillen unter gleichzeitiger Wahrung der Verschleißfestigkeit auszeichnen.

[0008] 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.

[0009] 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 Synthetikgummi und Kieselsäure als Füllstoff eingesetzt.

[0010] 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.

[0011] In der EP 2289990 A1 wird eine Kautschukmischung offenbart, die gleiche Mengen an Kieselsäure und Ruß sowie funktionalisierte Polymere anstelle von unfunktionalisiertem Polybutadien offenbart enthält. Eine solche Kautschukmischung zeigt verbesserte Rollwiderstandsindikatoren (Rebound 100 °C) während sich die Nassgriffeigenschaften (Rebound 23 °C) und teilweise die Abriebeeigenschaften verschlechtern.

[0012] Der Erfindung liegt daher nun auf Basis des Standes der Technik die Aufgabe zu Grunde, eine Kautschukmischung bereitzustellen, die sich durch eine weitere Verbesserung im Rollwiderstandsverhalten und im Abriebverhalten auszeichnet, wobei die weiteren physikalischen Eigenschaften auf gleichem Niveau verbleiben

bzw. insbesondere die Reißigenschaften und/oder die Nassgriffeigenschaften in den bestehenden Zielkonflikten ebenfalls weiter optimiert werden und dabei zumindest nicht signifikant negativ beeinträchtigt werden.

[0013] Gelöst wird diese Aufgabe durch eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthaltend:

- 30 bis 100 phr wenigstens eines Styrol-Butadien-Kautschuks, welcher ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 650000 g/mol aufweist und mit wenigstens einer funktionellen Gruppe zumindest endständig funktionalisiert ist, und
- wenigstens eine Kieselsäure 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.

[0014] Überraschenderweise weist die erfindungsgemäße Kautschukmischung durch die Kombination der Bestandteile ein verbessertes Rollwiderstandsverhalten und ein verbessertes Abriebverhalten, insbesondere eine höhere Abriebresistenz, bei erhöhten Zugfestigkeiten und gleichbleibenden sonstigen Reifeneigenschaften auf.

[0015] Eine weitere Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, besteht darin einen Fahrzeugreifen bereitzustellen, der einen geringeren (und damit verbesserten) Rollwiderstand bei aufweist und gleichzeitig eine höhere Abriebresistenz aufweist. Gelöst wird die Aufgabe dadurch, dass der Fahrzeugreifen in wenigstens einem Bauteil wenigstens ein Vulkanisat wenigstens einer schwefelvernetzbaren Kautschukmischung mit oben genannten Merkmalen aufweist. Bevorzugt weist der Fahrzeugreifen die Kautschukmischung wenigstens im Laufstreifen auf, und hierbei bevorzugt in der Cap im Falle eines Laufstreifens mit einer Cap/Base-Konstruktion. Unter „Cap“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der mit der Fahrbahn in Berührung kommende Teil des Laufstreifens zu verstehen, der radial außen angeordnet ist (Laufstreifenoberteil oder Laufstreifencap). Unter „Base“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Teil des Laufstreifens zu verstehen, der radial innen angeordnet ist, und somit im Fahrbetrieb nicht oder nur am Ende des Reifenlebens mit der Fahrbahn in Berührung kommt (Laufstreifenunterteil oder Laufstreifenbase).

[0016] Unter Fahrzeugreifen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fahrzeugluftreifen und Vollgummireifen, inklusive Reifen für Industrie- und Baustellenfahrzeuge, LKW-, PKW- sowie Zweiradreifen verstanden.

[0017] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist ferner auch für Laufstreifen geeignet, die aus verschiedenen nebeneinander und/oder untereinander angeordneten Laufstreifenmischungen bestehen (Multikomponentenlaufstreifen).

[0018] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist ferner auch für andere technische Gummiartikel, wie Bälge, Förderbänder, Luftfedern, Gurte, Riemen oder Schläuche, sowie Schuhsohlen geeignet.

[0019] 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.

[0020] 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 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. Die in dieser Schrift verwendete Angabe phf (parts per hundred parts of filler by weight) ist dabei die in der Kautschukindustrie gebräuchliche Mengenangabe für Kupplungsagenzien für Füllstoffe.

[0021] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung bezieht sich phf auf die vorhandene Kieselsäure, das heißt, dass andere eventuell vorhandene Füllstoffe wie Ruß nicht in die Berechnung der Silanmenge mit eingehen.

[0022] 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.

[0023] Erfindungswesentlich enthält die schwefelvernetzbare 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.

[0024] 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.

[0025] Mit einer derartigen Modifizierung ergeben sich besonders gute Rollwiderstandsindikatoren.

[0026] 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).

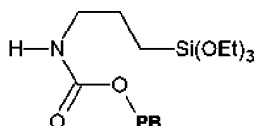
[0027] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Rest gemäß Formel I) nicht direkt, sondern über eine Brücke angebunden. Bevorzugt ist damit ein Rest inkl. Brücke gemäß Formel II) an die Polymerkette des Polybutadiens angebunden.



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.

[0028] Unter Urethan wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Gruppierung $-N(H)-C(O)-O-$ verstanden.

[0029] 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)

[0030] Hierbei ist PB = Polybutadien und stellt damit die Polymerkette der Monomere dar.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] 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 Glas-

übergangspunktes analog ISO-FDIS 11357-2) von -85 bis -30 °C, besonders bevorzugt -60 bis -40 °C auf. Hiermit ergeben sich besonders gute Rollwiderstandsindikatoren.

[0034] 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 %.

[0035] 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.

[0036] 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.

[0037] Die Menge des flüssigen Polybutadiens beträgt 1 bis 40 phr, bevorzugt 2 bis 17 phr, besonders bevorzugt 5 bis 15 phr. Insbesondere mit einer Menge von 2 bis 17 phr, besonders bevorzugt 5 bis 15 phr, wird die Aufgabe der Verbesserung des Rollwiderstands und der Abriebresistenz bei sonstigen guten Eigenschaften, wie insbesondere der Zugfestigkeit, besonders gut gelöst.

[0038] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält 30 bis 100 phr, bevorzugt 50 bis 100 phr, besonders bevorzugt 60 bis 100 phr, wenigstens eines Styrol-Butadien-Kautschuks, welcher ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 650000 g/mol aufweist und mit wenigstens einer funktionellen Gruppe zumindest endständig funktionalisiert ist.

[0039] Bei dem Styrol-Butadien-Kautschuk (Styrol-Butadien-Copolymer) kann es sich sowohl um lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) als auch um emulsionspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuk (ESBR) handeln, wobei auch ein Gemisch aus wenigstens einem SSBR und wenigstens einem ESBR eingesetzt werden kann. Die Begriffe „Styrol-Butadien-Kautschuk“ und „Styrol-Butadien-Copolymer“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet. Bevorzugt sind in jedem Fall Styrol-Butadien-Copolymere mit einem M_w von 250000 bis 650000 g/mol (zweihundertfünfzigtausend bis sechshunderttausend Gramm pro Mol).

[0040] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Styrol-Butadien-Kautschuk ein lösungspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR). Hiermit ergeben sich besonders gute Eigenschaften im Hinblick auf die zu lösende Aufgabe, insbesondere verbesserte Indikatoren im Zielkonflikt aus Rollwiderstand und Nassgriff.

[0041] Das oder die eingesetzte(n) Styrol-Butadien-Copolymere sind zumindest endständig mit wenigstens einer funktionellen Gruppe funktionalisiert, bevorzugt mit wenigstens einer Hydroxy-Gruppe und/oder Ethoxy-Gruppe und/oder Epoxy-Gruppe und/oder Siloxan-Gruppe und/oder Amino-Gruppe und/oder Aminosiloxan und/oder Carboxy-Gruppe und/oder Phthalocyanin-Gruppe und/oder Silan-Sulfid-Gruppe und/oder Alkoxysilan-Gruppe und einem primären Amin und/oder einer Alkoxysilan-Gruppe und einem Thiol.

[0042] Besonders bevorzugt ist das oder die eingesetzte(n) Styrol-Butadien-Copolymere mit einer funktionellen Gruppe funktionalisiert, die an Kieselsäure anbinden kann, womit das oder die eingesetzte(n) Styrol-Butadien-Copolymere „für Kieselsäure funktionalisiert sind“. Bevorzugt handelt es sich hierbei um eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-Gruppe und/oder Ethoxy-Gruppe und/oder Epoxy-Gruppe und/oder Siloxan-Gruppe und/oder Aminosiloxan und/oder Carboxy-Gruppe und/oder Silan-Sulfid-Gruppe und/oder Alkoxysilan-Gruppe und einem primären Amin und/oder einer Alkoxysilan-Gruppe und einem Thiol

[0043] Der Ausdruck „zumindest endständig funktionalisiert“ bedeutet, dass das oder die Styrol-Butadien-Copolymer(e) an deren Polymerkettenende jeweils wenigstens eine funktionelle Gruppe tragen. Optional können die Polymere auch entlang der Polymerkette eine oder mehrere der Gruppen tragen.

[0044] Besonders bevorzugt ist das Styrol-Butadien-Kautschuk mit wenigstens einer a) Hydroxy-Gruppe und/oder b) einer Alkoxysilan-Gruppe und einem primären Amin und/oder c) einer Alkoxysilan-Gruppe und einem Thiol funktionalisiert. Besonders bevorzugt ist auch in diesem Fall der funktionalisierte Styrol-Butadien-Kautschuk ein lösungspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) Ein Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit wenigstens einer Hydroxy-Gruppe funktionalisiert ist, ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Nipol® NS 616 der Firma Nippon Zeon erhältlich, wie beispielsweise aus der EP 2357211 A1 hervorgeht. Mit einem Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit wenigstens einer Hydroxy-Gruppe funktionalisiert ist, ergeben sich besonders gute Eigenschaften im Hinblick auf die zu lösende Aufgabe, insbesondere überraschenderweise eine Verbesserung der Rollwiderstandsindikatoren bei gleicher Zugfestigkeit.

[0045] Ganz besonders bevorzugt ist das Styrol-Butadien-Kautschuk mit wenigstens einer b) Alkoxysilan-Gruppe und einem primären Amin und/oder c) einer Alkoxysilan-Gruppe und einem Thiol funktionalisiert.

[0046] Ein Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit wenigstens einer Alkoxysilan-Gruppe und einem primären Amin funktionalisiert ist, ist beispielsweise unter dem Handelsnamen HPR 355 der Firma Japan Synthetic Rubber (JSR) erhältlich, wie beispielsweise aus der EP 2455232 A1 hervorgeht. Mit einem Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit wenigstens einer Alkoxysilan-Gruppe und einem primären Amin funktionalisiert ist, ergeben sich besonders gute Eigenschaften im Hinblick auf die zu lösende Aufgabe, insbesondere überraschenderweise eine Abriebverbesserung in Kombination mit einer Verbesserung der Rollwiderstandsindikatoren und einer erhöhten Zugfestigkeit bei gleichen oder sogar leicht verbesserten Nassgriffindikatoren. Ein Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit wenigstens einer Alkoxysilan-Gruppe und einem Thiol funktionalisiert ist, ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Sprintan SLR-4602 der Firma Trinseo ehemals Styron erhältlich, wie beispielsweise aus der EP 2455232 A1 hervorgeht. Mit einem Styrol-Butadien-Kautschuk, der mit wenigstens einer Alkoxysilan-Gruppe und einem Thiol funktionalisiert ist, ergeben sich besonders gute Eigenschaften im Hinblick auf die zu lösende Aufgabe, insbesondere überraschenderweise eine Abriebverbesserung in Kombination mit einer Verbesserung der Rollwiderstandsindikatoren und einer erhöhten Zugfestigkeit.

[0047] Der Gewichtsanteil von funktionalisierten Polymerketten (inkl. ggf. funktionellen Gruppen an der Kette) beträgt dabei bevorzugt 30 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 70 bis 100 Gew.-%. Der genannte lösungspolymerisierte Styrol-Butadien-Kautschuk weist bevorzugt im unvulkanisierten Zustand eine Glasübergangstemperatur von -15 °C bis -80 °C (minus fünfzehn bis minus achtzig °C) auf. Für den Fall, dass die Kautschukmischung weniger als 100 phr des funktionalisierten Styrol-Butadien-Kautschuks enthält, enthält sie wenigstens einen weiteren Dienkautschuk mit einem im Gegensatz zum flüssigen Polybutadien vergleichsweise hohen Molekulargewicht und zwar einem Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 5000000 g/mol. Der oben beschriebene funktionalisierte Styrol-Butadien-Kautschuk zählt ebenfalls zu den Dienkautschuken und insbesondere zu der hochmolekulare Kautschukkomponente, die die Hundert Teile bei der Berechnung der phr-Bezugsgröße darstellt.

[0048] 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 C=C-Doppelbindungen aufweisen. Bei dem wenigstens einen weiteren Dienkautschuk handelt es sich um natürliches Polyisopren und/oder synthetisches Polyisopren und/oder Polybutadien (Butadien-Kautschuk) und/oder unfunktionalisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (Styrol-Butadien-Kautschuk) und/oder epoxidisiertes Polyisopren und/oder Styrol-Isopren-Kautschuk und/oder Halobutyl-Kautschuk und/oder Polynorboren 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.

[0049] 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.

[0050] Bevorzugt handelt es sich bei dem oder den weiteren Dienkautschuk(en) jedoch um natürliches Polyisopren (NR) und/oder synthetisches Polyisopren (IR) und/oder Polybutadien (BR, Butadien-Kautschuk) und/oder unfunktionalisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (SBR, Styrol-Butadien-Kautschuk).

[0051] Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung als weiteren Dienkautschuk natürliches Polyisopren (NR). Bevorzugt sind hierbei Mengen von 1 bis 50 phr,

besonders bevorzugt 5 bis 35 phr NR, ganz besonders bevorzugt 20 bis 35 phr NR, und entsprechend 50 bis 99 phr des funktionalisierten SBR, besonders bevorzugt 65 bis 95 phr des funktionalisierten SBR, ganz besonders bevorzugt 65 bis 80 phr des funktionalisierten SBR. Hiermit ergeben sich besonders gute Eigenschaften hinsichtlich der zu lösenden Aufgabe und zudem eine verbesserte Prozessierbarkeit, insbesondere Mischbarkeit und Extrusionsverhalten, der Kautschukmischung.

[0052] Bei dem natürlichen und/oder synthetischen Polyisopren 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 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 Gew.-%. Ferner ist auch ein Gemisch eines oder mehrerer natürlichen Polyisoprene mit einem oder mehreren synthetischen Polyisoprene denkbar. Das natürliche und/oder synthetische Polyisopren weisen bevorzugt ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 5000000 g/mol auf und gehören erfindungsgemäß somit zu den hochmolekularen Kautschuken, die in die Hundert Teile bei der Berechnung der phr-Bezugsgröße eingehen.

[0053] Für den Fall, dass Butadien-Kautschuk (= BR, Polybutadien) enthalten ist, kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Typen handeln mit einem M_w von 250000 bis 5000000 g/mol. Darunter fallen u.a. die sogenannten high-cis- und low-cis-Typen, wobei Polybutadien mit einem cis-Anteil größer oder gleich 90 Gew.-% als high-cis-Typ und Polybutadien mit einem cis-Anteil kleiner als 90 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 Gew.-%. Mit einem high-cis BR werden besonders gute Abriebeigenschaften sowie eine niedrige Hysterese der Kautschukmischung erzielt. Das eingesetzte Polybutadien kann mit den oben beim Styrol-Butadien-Kautschuk genannten Modifizierungen und Funktionalisierungen endgruppenmodifiziert und/oder entlang der Polymerketten funktionalisiert sein.

[0054] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält wenigstens eine Kieselsäure. Bevorzugt enthält die Kautschukmischung 20 bis 200 phr, besonders bevorzugt 40 bis 165 phr, zumindest einer Kieselsäure. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung 70 bis 100 phr zumindest einer Kieselsäure.

[0055] Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung 90 bis 120 phr zumindest einer Kieselsäure. Die Begriffe „Kieselsäure“ und „Silika“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wie auch in der Fachwelt üblich, synonym verwendet.

[0056] 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 350 m^2/g , bevorzugt von 60 bis 260 m^2/g , besonders bevorzugt von 120 bis 230 m^2/g , und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 400 m^2/g , bevorzugt von 60 bis 250 m^2/g , besonders bevorzugt von 120 bis 230 m^2/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.

[0057] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform frei von Ruß, d.h. sie enthält 0 phr Ruß. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann sie ferner wenigstens einen Ruß in Mengen von 0,1 bis 30 phr, bevorzugt 0,1 bis 20 phr, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 phr, enthalten. Falls Ruß enthalten ist, ist eine geringe Menge von 0,1 bis 10 phr zwecks verbesserter Rollwiderstandsindikatoren besonders bevorzugt

[0058] Enthält die Kautschukmischung Ruß, sind alle dem Fachmann bekannten Ruß-Typen denkbar. Bevorzugt wird jedoch ein Ruß eingesetzt, der eine Jodadsorptionszahl gemäß ASTM D 1510 von 30 bis 180 g/kg, bevorzugt 30 bis 130 g/kg, und eine DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 von 80 bis 200 ml/100 g, bevorzugt 100 bis 200 ml/100g, besonders bevorzugt 100 bis 180 ml/100g, aufweist. Hiermit werden für die Anwendung im

Fahrzeugreifen besonders gute Rollwiderstandsindikatoren (Rückprallelastizität bei 70 °C) bei guten sonstigen Reifeneigenschaften erzielt.

[0059] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann neben Kieselsäure und ggf. Ruß noch weitere bekannte polare und/oder unpolare Füllstoffe, wie Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele, enthalten. Weiterhin sind 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) denkbar. Auch Graphit und Graphene sowie sogenannte „carbon-silica dual-phase filler“ sind als Füllstoff denkbar. Zinkoxid gehört im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht zu den Füllstoffen.

[0060] 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.

[0061] 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).

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] Die genannten Silane und Aktivatoren werden bei der Herstellung der Kautschukmischung bevorzugt in wenigstens einer Grundmischstufe zugegeben.

[0065] 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 Erfin-

ung 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.

[0066] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorteilhaft, wenn die Kautschukmischung wenigstens einen Weichmacher (zusätzlich zu dem genannten flüssigen Polybutadien) enthält, wobei die Gesamtmenge an Weichmacher bevorzugt 1 bis 90 phr, besonders bevorzugt 5 bis 70 phr, ganz besonders bevorzugt 15 bis 60 phr, beträgt. 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. 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, die nicht dem oben beschriebenen modifizierten flüssigen Polybutadien entsprechen und 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 ebenfalls nicht als Kautschuk in die Berechnung der Zusammensetzung der Polymermatrix ein. 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 (Destillated Aromatic Extracts) und/oder RAE (Residual Aromatic Extract) und/oder TDAE (Treated Destillated Aromatic Extracts) und/oder MES (Mild Extracted Solvents) und/oder naphthenische Öle.

[0067] Der oder die Weichmacher werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung bevorzugt in wenigstens einer Grundmischstufe zugegeben.

[0068] 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) oder Zinkkomplexe wie z.B. Zinkethylhexanoat,
- c) Wachse,
- d) Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenylsulfid (DBD) und
- e) Verarbeitungshilfsmittel, wie z.B. Fettsäuresalze, wie z.B. Zinkseifen, und Fettsäureester und deren Derivate.

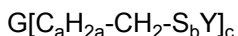
[0069] Der Mengenanteil der Gesamtmenge an weiteren Zusatzstoffen beträgt 3 bis 150 phr, bevorzugt 3 bis 100 phr und besonders bevorzugt 5 bis 80 phr. Im Gesamt mengenanteil der weiteren Zusatzstoffe finden sich noch 0,1 bis 10 phr, bevorzugt 1 bis 8 phr, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 phr, Zinkoxid (ZnO). 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. Es ist üblich, einer Kautschukmischung für die Schwefelvernetzung mit Vulkanisationsbeschleunigern Zinkoxid als Aktivator meist in Kombination mit Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) zuzusetzen. Der Schwefel wird dann durch Komplexbildung für die Vulkanisation aktiviert.

[0070] Die Kautschukmischung kann auch Haftsysteme wie z.B. Cobalt-Salze und Verstärkerhärze (z.B. Resorcin-HMMM/HMT) zum Einsatz in Body-Mischungen, insbesondere Gummierungsmischungen, enthalten.

[0071] 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 Schwefelspender 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).

[0072] 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.

[0073] 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 A):



A)

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 Schwefelspender, inklusive schwefel spendende Silane wie TESPT, und Vulkanisationsbeschleuniger wie oben beschrieben und Vulkanisationsmittel, die mit einer Funktionalität größer vier

[0074] vernetzen, wie in der WO 2010/049216 A2 beschrieben, wie z.B. ein Vulkanisationsmittel der Formel A), sowie die oben genannten Systeme Vulkuren®, Duralink® und Perkalink® begrifflich als Vulkanisationsmittel zusammengefasst.

[0075] Der erfindungsgemäßen Kautschukmischung werden bei deren Herstellung bevorzugt wenigstens ein Vulkanisationsmittel ausgewählt aus der Gruppe enthaltend, besonders bevorzugt bestehend aus, Schwefel und/oder Schwefelspender und/oder Vulkanisationsbeschleuniger und/oder Vulkanisationsmittel, die mit einer Funktionalität größer vier vernetzen, in der Fertigmischstufe zugegeben. Hierdurch lässt sich aus der gemischten Fertigmischung durch Vulkanisation eine schwefelvernetzte Kautschukmischung, insbesondere für die Anwendung im Fahrzeugaufbau, herstellen.

[0076] Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Beschleuniger TBBS und/oder CBS und/oder Diphenylguanidin (DPG).

[0077] Außerdem können in der Kautschukmischung Vulkanisationsverzögerer vorhanden sein.

[0078] Die Begriffe „vulkanisiert“ und „vernetzt“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet.

[0079] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung werden bei der Herstellung der schwefelvernetzbar Kautschukmischung mehrere Beschleuniger in der Fertigmischstufe zugegeben. Die Herstellung der erfindungsgemäßen schwefelvernetzbar 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 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.

[0080] Die oben beschriebene erfindungsgemäße Kautschukmischung ist besonders für die Verwendung in Fahrzeugreifen, insbesondere Fahrzeugluftreifen geeignet. Hierbei ist die Anwendung in allen Reifenbauteilen prinzipiell denkbar, wie dem Laufstreifen und/oder der Seitenwand und/oder in wenigstens einem inneren Bauteil. Als Body-Mischung werden hierbei die Kautschukmischungen für die inneren Bauteile eines Reifens bezeichnet. Als innere Reifenbauteile werden im Wesentlichen Squeegee, Seitenwand, Innenseele (Innenschicht), Kernprofil, Gürtel, Schulter, Gürtelprofil, Karkasse, Wulstverstärker, Wulstprofil, Hornprofil und Bandage bezeichnet. Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Kautschukmischung jedoch in Laufstreifen von Fahrzeugreifen verwendet, bevorzugt hierbei wenigstens in der Cap von Laufstreifen mit Cap/Base-Konstruktion.

[0081] Zur Verwendung in Fahrzeugreifen wird die Mischung als Fertigmischung vor der Vulkanisation bevorzugt in die Form eines Laufstreifens, bevorzugt wenigstens in die Form einer Laufstreifencap, gebracht und bei der Herstellung des Fahrzeugreifenrohlings wie bekannt aufgebracht. Der Laufstreifen, bevorzugt wenigstens die Laufstreifencap, kann aber auch in Form eines schmalen Kautschukmischungsstreifens auf einen Reifenrohling aufgewickelt werden. Bei zweigeteilten Laufstreifen (oberer Teil: Cap und unterer Teil: Base) kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung sowohl für die Cap als auch für die Base verwendet werden. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zur Verwendung als Body-Mischung in Fahrzeugreifen erfolgt wie bereits für den Laufstreifen 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. 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.

[0082] Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind, näher erläutert werden. Die Vergleichsmischungen sind mit V, die erfindungsgemäßen Mischungen sind mit E gekennzeichnet.

[0083] 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.

[0084] 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.

[0085] 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.

- Shore-A-Härte bei Raumtemperatur (RT) und bei 70 °C gemäß DIN ISO 7619-1
- Rückprallelastizität (Rückpr.) bei 70 °C gemäß DIN 53 512
- Zugfestigkeit bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Abrieb bei Raumtemperatur gemäß DIN/ISO 4649 („DIN-Abrieb“)

[0086] Verwendete Substanzen

- a) NR: Naturkautschuk TSR
 b) SBR: SBR, SLR-4601, Fa. Trinseo, für Ruß (nicht für Kieselsäure) funktionalisiert, Mw = 390000 g/mol
 c) SBR: SBR Sprintan SLR-4602, Fa. Trinseo, ehemals Styron, mit einer Alkoxysilan-Gruppe und einem Thiol funktionalisiert; Mw = 420000 g/mol
 d) SBR: SBR HPR 355 der Firma Japan Synthetic Rubber (JSR), mit einer Alkoxysilan-Gruppe und einem primären Amin funktionalisiert, Mw = 430000 g/mol
 e) Kieselsäure Ultrasil® VN3, Fa. Evonik
 f) flüssiges Polybutadien, organosilicium-modifiziert erhalten wie oben beschrieben, Vinyl-Gehalt = 63,3 %, trans-Anteil = 17,5 %, cis-Anteil = 19 %, $T_g = -56$ °C, Mw = 7400 g/mol Mn = 6300 g/mol, Polymer mit Modifizierung gemäß Formel III)
 g) Weichmacher: 5 phr Rapsöl + 20 phr MES
 h) Zusatzstoffe: 5,2 phr Alterungsschutzmittel (DTPD, 6PPD, TMQ), 2 phr Ozonschutzwachs, 2 phr Zinkoxid (ZnO), 1 phr Stearinsäure, 4 phr Verarbeitungshilfsmittel (Fettsäureester und Zinkseifen)
 i) S₂-Silan: TESP, JH-S75, Fa. Jingzhou Jianghan Fine Chemical
 j) Beschleuniger: 2 phr DPG, 2 phr CBS
 k) löslicher Schwefel

[0087] Wie Tabelle 1 und 2 zu entnehmen ist, werden mit den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen E1 und E2 durch die Kombination von organosilicium-modifiziertem flüssigem Polybutadien und funktionalisierten Styrol-Butadien-Kautschuken eine Verbesserung der Rollwiderstandsindikatoren (möglichst hohe Rückprallelastizität bei 70 °C) und eine erhöhte Abriebresistenz (möglichst geringer Materialabtrag im DIN-Abrieb) bei überraschenderweise erhöhten Zugfestigkeiten. Wie an dem Vergleich der Vergleichsmischungen V1 und V2 untereinander zu erkennen ist, führt die Zugabe von organosilicium-modifiziertem flüssigem Polybutadien in einer Mischung mit unfunktionalisiertem SBR zu einer Verschlechterung der Zugfestigkeit und der Abriebresistenz. Erst durch die genannte Kombination (E1 und E2) wird dieser negative Effekt überraschenderweise aufgehoben.

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	V1	V2	V3	E1	V4	E2
NR ^{a)}	phr	30	30	30	30	30	30
SBR ^{b)}	phr	70	70	-	-	-	-
SBR ^{c)}	phr	-	-	70	70	-	-
SBR ^{d)}	phr	-	-	-	-	70	70
Ruß N339	phr	5	5	5	5	5	5
Kieselsäure ^{e)}	phr	86	86	86	86	86	86
fl. PB ^{f)}	phr	-	15	-	15	-	15
Weichmacher ^{g)}	phr	25	25	25	25	25	25
Zusatzstoffe ^{h)}	phr	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2
Silan ⁱ⁾	phf	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Beschl ^{j)}	phr	4	4	4	4	4	4
S ^{k)}	phr	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Physikalische Eigenschaften							
Härte RT	Shore A	67	66	67	62	68	63
Härte 70°C	Shore A	61	60	62	58	63	58
Rückpr. 70°C	%	46,9	49,6	49,7	53,6	47,3	52,4
Zugfestigkeit	MPa	15,0	12,6	15,4	16,1	16,0	16,2
DIN-Abrieb	mm ³	152	159	144	144	143	141

ZITATE ENHALTEN 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 1052270 A [0004]
- DE 3804908 A1 [0005]
- EP 1035164 A [0005]
- DE 102008058996 A1 [0007]
- DE 102008058991 A1 [0007]
- EP 2060604 B1 [0008]
- US 20020082333 A1 [0009]
- EP 1535948 B1 [0010]
- EP 2289990 A1 [0011]
- US 2002/0082333 A1 [0036, 0083]
- EP 2357211 A1 [0044]
- EP 2455232 A1 [0046, 0046]
- DE 102006004062 A1 [0062]
- WO 99/09036 [0063]
- WO 2008/083241 A1 [0063]
- WO 2008/083242 [0063]
- WO 2008/083243 A1 [0063]
- WO 2008/083244 A1 [0063]
- EP 2589619 A1 [0063]
- WO 2010/049216 A2 [0073, 0074]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- BS ISO 11344: 2004 [0022]
- ISO-FDIS 11357-2 [0033]
- DIN ISO 9277 [0056]
- DIN 66132 [0056]
- ASTM D 3765 [0056]
- ASTM D 1510 [0058]
- ASTM D 2414 [0058]
- BS ISO 11344:2004 [0066]
- DIN ISO 7619-1 [0085]
- DIN 53 512 [0085]
- DIN 53 504 [0085]
- DIN/ISO 4649 [0085]

Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthaltend
- 30 bis 100 phr wenigstens eines Styrol-Butadien-Kautschuks, welcher ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 650000 g/mol aufweist und mit wenigstens einer funktionellen Gruppe zumindest endständig funktionalisiert ist, und
 - wenigstens eine Kieselsäure 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.

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das flüssige Polybutadien mit zumindest einem Rest gemäß Formel I) modifiziert ist:



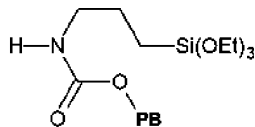
wobei R^1 , R^2 , R^3 in den Strukturen gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sein können aus linearen oder verzweigten Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, und wobei der Rest gemäß Formel I) direkt oder über eine Brücke an die Polymerkette 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.

3. Kautschukmischung nach Anspruch 2, **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.

4. Kautschukmischung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das organosilicium-modifizierte flüssige Polybutadien eine Struktur gemäß Formel III) aufweist:



III)

5. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das flüssige Polybutadien mit endständiger Organosilicium-Modifizierung eine Glasumwandlungstemperatur T_g gemäß DSC von -85 bis -30°C aufweist.

6. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie 2 bis 17 phr des flüssigen Polybutadiens, welches endständig organosilicium-modifiziert ist, enthält.

7. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Styrol-Butadien-Kautschuk ein lösungspolymerisierter Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) ist.

8. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Styrol-Butadien-Kautschuk mit wenigstens einer a) Hydroxy-Gruppe und/oder b) einer Alkoxysilan-Gruppe und einem primären Amin und/oder c) einer Alkoxysilan-Gruppe und einem Thiol funktionalisiert ist.

9. Fahrzeugreifen, der wenigstens ein Bauteil aufweist, welches zumindest zum Teil aus einer mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8 besteht.

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

Es folgen keine Zeichnungen