



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 044 456 A1** 2007.03.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 044 456.3**

(22) Anmeldetag: **17.09.2005**

(43) Offenlegungstag: **22.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 21/00** (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Continental Aktiengesellschaft, 30165 Hannover, DE

(72) Erfinder:

Mergell, Boris, Dr., 30169 Hannover, DE; Recker, Carla, Dr., 30167 Hannover, DE; Fey, Thomas, Dr., 30519 Hannover, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

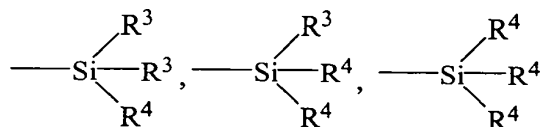
(54) Bezeichnung: **Kautschukmischung und Reifen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung für die Herstellung von Laufstreifen für Reifen, die zumindest einen Dienkautschuk, zumindest ein Silan-Kupplungsagens, zumindest einen mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkenden Füllstoff sowie weitere übliche Zusatzstoffe enthält.

Die Kautschukmischung enthält für einen verringerten Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 55°C als Silan-Kupplungsagens zumindest eine Substanz der folgenden Struktur:

$Z-R^2-X-R^1-S_n-R^1-X-R^2-Z$,

wobei Z ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus,



worin R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest ist, wobei die R^3 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, R^4 eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkoxygruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine Phenoxygruppe ist, wobei die R^4 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können,

wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkylengruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind,

wobei X ausgewählt ist aus Schwefel oder Sauerstoff und mit $n = 2$ bis 8.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbar Kautschukmischung für die Herstellung von Laufstreifen für Reifen, die zumindest einen Dienkautschuk, zumindest ein Silan-Kupplungsagens, zumindest einen mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkenden Füllstoff sowie weitere übliche Zusatzstoffe enthält. Ferner betrifft die Erfindung Reifen, insbesondere Fahrzeugluftreifen, deren Laufstreifen zumindest zum Teil auf der mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung basieren.

[0002] Da die Fahreigenschaften eines Reifens in einem großen Umfang von der Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens abhängig sind, werden besonders hohe Anforderungen an die Zusammensetzung der Laufstreifenmischung gestellt. So wurden vielfältige Versuche durchgeführt, die Laufstreifenmischungen hinsichtlich ihrer Polymerkomponenten und ihrer Füllstoffe zu variieren. Es ist beispielsweise bekannt, der Kautschukmischung als Füllstoffe Ruß und/oder Kieselsäure zuzusetzen.

[0003] Kieselsäure enthaltende Mischung zeigen gegenüber Mischungen, die nur Ruß enthalten, Vorteile im Nassrutschverhalten. Des Weiteren verleihen die Kieselsäure enthaltenden Laufstreifenmischungen dem Reifen einen geringen Rollwiderstand, was einen verminderten Kraftstoffverbrauch mit sich bringt. Aufgrund der steigenden Kraftstoffpreise und der Verknappung fossiler Brennstoffe, ist man heute bestrebt, den Rollwiderstand von Reifen noch weiter zu reduzieren.

Stand der Technik

[0004] Die Verwendung von Kieselsäure in Kautschukmischungen führt aber durch die große spezifische hydrophile Oberfläche der Kieselsäure zu einer hohen Viskosität der Rohmischungen und damit zu schwieriger Verarbeitbarkeit. Es ist seit langem bekannt, dass durch die Verwendung von Silan-Kupplungsagenzien, auch Verstärkungsadditive genannt, diesem Effekt entgegengewirkt werden kann. Als Silan-Kupplungsagenzien werden in der Regel bifunktionelle Organosilane eingesetzt. Dabei reagiert das Silan in einer ersten Stufe unter Abspaltung von Alkoholen mit den oberflächlichen Silanolgruppen der Kieselsäureoberfläche. Diese Reaktion wird Hydrophobierung genannt. In der zweiten Stufe während der Vulkanisation ermöglicht die zweite reaktive Gruppe des Silans, z. B. eine eingebaute Tetrasulfid-Gruppierung nach Aufspaltung, eine chemische Anbindung an den Kautschuk. Mit Silan als Silan-Kupplungsagens wird demnach eine direkte chemische Bindung zwischen Füllstoff und Kautschuk erreicht. Das Organosilan bewirkt infolge der Hydrophobierung eine Verringerung der Viskosität unvulkanisierter kieselsäurehaltiger Mischungen sowie durch die Anbindung an die Kautschukmoleküle einen Verstärkungseffekt in den Vulkanisaten. Mischungen mit Silan-Kupplungsagenzien zeichnen sich durch eine hohe Reversionsbeständigkeit und einen niedrigen Wärmeaufbau bei dynamischer Wechselbeanspruchung (Heat-build-up) aus.

[0005] Eine Vielzahl von Silan-Kupplungsagenzien wird für die Kupplung zwischen Kieselsäure und Kautschuk im Stand der Technik vorgeschlagen. Dabei finden vor allem die Organosilanpolysulfide mit 2 bis 8 Schwefelatomen in der Schwefelbrücke bei der Verstärkung von schwefelvulkanisierbaren Kautschukmischungen Verwendung. Die Schwefelbrücke wird dabei zur Anbindung an den Kautschuk gespalten und über die Schwefelatome erfolgt dann die Anbindung an den Kautschuk. So sind z. B. aus der DE 25 36 674 C3 und der DE 22 55 577 C3 vulkanisierbare Kautschukmischungen bekannt, die als Verstärkungsadditive Organosilane der allgemeinen Formel $Z\text{-Alk-S}_n\text{-Alk-Z}$ enthalten, wobei n eine Zahl von 2 bis 6 darstellt. Damit beide Gruppen Z eines Moleküls für die Kupplung zwischen Kieselsäure und Kautschuk genutzt werden können und eine Anbindung an den Kautschuk überhaupt stattfinden kann, müssen für ein als Kupplungsagens wirksames Organosilanpolysulfid mindestens zwei Schwefelatome die Brücke bilden. Diese genannten Additive beeinflussen die Herstellung der Kautschukmischung und die Eigenschaften der Vulkanisate günstig. Zusätzlich ist mit solchen Organosilanpolysulfiden die 3 oder mehr Schwefelatome in der Brücke aufweisen eine Vernetzung ohne Zusatz von elementarem Schwefel möglich, da diese Verbindungen bei erhöhten Temperaturen als Schwefel-spender wirken.

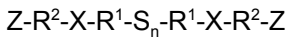
Aufgabenstellung

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine schwefelvernetzbar Kautschukmischung, insbesondere für die Laufstreifen von Fahrzeugreifen, bereitzustellen, deren Vulkanisate sich durch einen verringerten Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 55 °C auszeichnen.

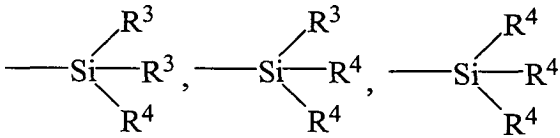
[0007] In der Reifenindustrie gilt bei Reifenlaufstreifenmischungen der Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 55 °C als Maß für den Rollwiderstand. Wird die Kautschukmischung mit einem verringerten Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 55 °C mit

den vorgenannten Eigenschaften für den Laufstreifen eines Fahrzeugluftreifens verwendet, so weist der Reifen einen reduzierten Rollwiderstand auf.

[0008] Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass die Kautschukmischung als Silan-Kupplungsagens zumindest eine Substanz der folgenden Struktur aufweist:



wobei Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:



worin R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest ist, wobei die R^3 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, R^4 eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkoxygruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenoxygruppe ist, wobei die R^4 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, wobei X ausgewählt ist aus Schwefel oder Sauerstoff, und mit $n = 2$ bis 8.

[0009] Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Verwendung der vorgenannten Substanzklasse als Silan-Kupplungsagens der Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 55 °C noch weiter reduziert werden kann, was in einer Rollwiderstandsverringerung bei Reifen mit einem Laufstreifen aus der Mischung resultiert. Der Spacer zwischen der Triethoxysilyl-Gruppe und der $-S_n$ -Gruppe in der Mitte des Moleküls scheint die Wahrscheinlichkeit zur Ankopplung des Silan-Kupplungsagens an die Kautschukmoleküle zu erhöhen. Die Kopplungseffizienz kann scheinbar erhöht werden. Der Payne-Effekt, d. h., die Erhöhung der Hysterese durch Abbau von Füllstoffstrukturen, wird reduziert.

[0010] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen weisen zusätzlich den Vorteil einer erhöhten Härte bei Raumtemperatur auf, was bei Verwendung als Reifenlaufstreifen zu einem verbesserten Handlingverhalten führt. Ferner zeigen die Mischungen verkürzte Heizzeiten.

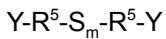
[0011] Für eine besonders effektive Reduktion des Rollwiderstandes hat es sich als sinnvoll erwiesen, wenn die Kautschukmischung 3 bis 20 phf (= Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile des mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkenden Füllstoffs, parts per hundred parts by weight of filler) Silan-Kupplungsagens enthält. Bei der Dosierung ist zu berücksichtigen, dass bei länger werdendem Spacer das Molekulargewicht steigt, ohne dass die Anzahl der kopplungsaktiven Gruppen im Molekül steigt, so dass bei Molekülen mit höherem Molekulargewicht das Gewichtsverhältnis von Silan-Kupplungsagens zu Füllstoff entsprechend erhöht werden muss.

[0012] Bei den X im Silan-Kupplungsagens kann es sich unabhängig voneinander um ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom handeln. Vorteilhaft ist, wenn beide X im Molekül Schwefelatome sind. Alternativ dazu können auch beide X im Molekül Sauerstoffatome sein. Letztere Silan-Kupplungsagenzien lassen sich einfacher synthetisieren.

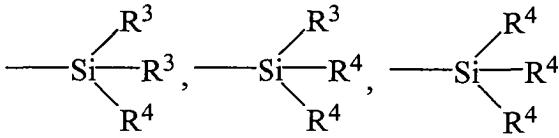
[0013] Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist R^1 eine Propylengruppe und R^2 eine Alkylengruppe mit 5 bis 14 Kohlenstoffatomen. Durch den größeren Abstand zwischen der Triethoxysilyl-Gruppe und der $-S_n$ -Gruppe in der Mitte des Moleküls und damit zunehmende Erhöhung des hydrophoben Anteils im Molekül kann der Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 55 °C besonders stark reduziert werden.

[0014] Die Kautschukmischung kann ein oder mehrere Silan-Kupplungsagenzien mit der Struktur gemäß Anspruch 1 enthalten. Die Kautschukmischung kann aber außerdem noch weitere Silan-Kupplungsagenzien anderer Struktur aufweisen. Bei Verwendung von zumindest zwei verschiedenen Silan-Kupplungsagenzien kann man im Hinblick auf typische gewünschte Reifeneigenschaften positive Effekte erzielen.

[0015] Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn neben den Silan-Kupplungsagenzien mit der Struktur gemäß Anspruch 1 noch ein Silan-Kupplungsagens der folgenden Struktur eingesetzt wird:



wobei Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:



worin R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest ist, wobei die R^3 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, R^4 eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkoxygruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenoxygruppe ist, wobei die R^4 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, wobei R^5 eine Alkylengruppe mit insgesamt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wobei die R^1 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, und mit $m = 1$ bis 8.

[0016] Dabei kann es sich beispielsweise um 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide mit 2 bis 8 Schwefelatomen, wie z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), handeln. Durch die Verwendung dieses weiteren Silan-Kupplungsagens kann der Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 0 °C, der bei Reifenlaufstreifen als Maß für den Nassgriff gilt, erhöht werden, ohne den Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 55 °C negativ zu beeinflussen. Der Konflikt zwischen den sich üblicherweise konträr verhaltenden Eigenschaften Nassgriff und Rollwiderstand kann auf diese Weise gelöst werden.

[0017] Als besonders vorteilhaft im Hinblick auf die Lösung des Konfliktes zwischen Rollwiderstand und Nassgriff hat es sich erwiesen, wenn als Silan-Kupplungsagenzien

- $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ und/oder
- $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_{10}-Si(OC_2H_5)_3$, vorzugsweise mit Schwefelatomen für beide X, in Kombination mit
- $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_m-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ eingesetzt wird bzw. werden.

[0018] Das molare Verhältnis von a) und/oder b) zu c) beträgt vorzugsweise 5:1 bis 1:5 mol%, insbesondere 3:1 bis 1:3 mol%, besonders bevorzugt 2:1 bis 1:2 mol%. Das in üblichen Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen verwendete Organosilan des Typs

$(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_m-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ wird in den Mischungen molar gegen $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_6-Si(OC_2H_5)_3$ und/oder $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-X-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_6-X-(CH_2)_{10}-Si(OC_2H_5)_3$ ausgetauscht.

[0019] Die schwefelvernetzbar Kautschukmischung gemäß der Erfindung enthält zumindest einen Dienkautschuk. Zu den Dienkautschuken zählen alle Kautschuke mit einer ungesättigten Kohlenstoffkette, die sich zumindest teilweise von konjugierten Dienen ableiten. Besonders bevorzugt ist, wenn der Dienkautschuk oder die Dienkautschuke ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe, bestehend aus Naturkautschuk (NR), synthetischem Polyisopren (IR), Polybutadien (BR) und Styrol-Butadien-Copolymer (SBR). Diese Dienelastomere lassen sich gut zu der erfindungsgemäßen Kautschukmischung verarbeiten und ergeben in den vulkanisierten Reifen gute Reifeneigenschaften.

[0020] Die Kautschukmischung kann als Dienkautschuk Polyisopren (IR, NR) enthalten. Dabei 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.-%.

[0021] Enthält die Kautschukmischung als Dienkautschuk Polybutadien (BR), kann es sich dabei sowohl um cis-1,4- als auch um Vinyl-Polybutadien (10–90 Gew.-% Vinyl-Anteil) handeln. Cis-1,4-Polybutadien mit einem cis-1,4-Anteil größer 90 Gew.-%, kann z. B. durch Lösungspolymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren vom Typ der seltenen Erden hergestellt werden.

[0022] Bei dem Styrol-Butadien-Copolymer kann es sich um lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (S-SBR) mit einem Styrolgehalt, bezogen auf das Polymer, von ca. 10 bis 45 Gew.-% und einem Vinylgehalt (Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien, bezogen auf das gesamte Polymer) von 10 bis 70 Gew.-% handeln,

welches zum Beispiel unter Verwendung von Lithiumalkylen in organischem Lösungsmittel hergestellt werden kann. Die S-SBR können auch gekoppelt und/oder endgruppenmodifiziert sein. Es können aber auch emulsionspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (E-SBR) sowie Mischungen aus E-SBR und S-SBR eingesetzt werden. Der Styrolgehalt des E-SBR beträgt ca. 15 bis 50 Gew.-% und es können die aus dem Stand der Technik bekannten Typen, die durch Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien in wässriger Emulsion erhalten wurden, verwendet werden.

[0023] Zusätzlich zu den genannten Dienkautschuken kann die Mischung aber auch noch andere Kautschuktypen, wie z. B. Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer, Butylkautschuk, Isopren-Butadien-Kautschuk, Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), enthalten.

[0024] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält zumindest einen mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkenden Füllstoff. Dabei kann es sich um polare Füllstoffe, wie Aluminiumoxide oder -hydroxide, Schichtsilikate, Alumosilikate oder mit Kieselsäure dotierte Ruße, handeln. Vorzugsweise wird als mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkender Füllstoff jedoch Kieselsäure eingesetzt. Vorzugsweise wird eine fein verteilte, gefällte Kieselsäure verwendet, die eine Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN 66131 und 66132) von 35 bis 350 m²/g, vorzugsweise von 145 bis 270 m²/g und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 350 m²/g, vorzugsweise von 120 bis 285 m²/g, aufweist. Derartige Kieselsäuren führen z. B. in Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen zu besonders guten physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate. Außerdem können sich 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 VN3 (Handelsname) der Firma Degussa als auch hoch dispergierbare Kieselsäuren, so genannte HD-Kieselsäuren (z. B. Ultrasil 7000 der Firma Degussa), zum Einsatz kommen. Auch so genannte HDRS-Typen (high dispersible reactive silica) können verwendet werden.

[0025] Der wechselwirkende Füllstoff wird bevorzugt in Mengen von 10 bis 140 phr in der Kautschukmischung verwendet.

[0026] 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 dabei stets auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke bezogen.

[0027] Neben dem mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkenden Füllstoff kann die Kautschukmischung weitere Füllstoffe, beispielsweise Ruß, enthalten.

[0028] Die verwendbaren Ruße weisen bevorzugt folgende Charakteristika auf: DBP-Zahl (gemäß ASTM D 2414) 90 bis 200 mL/100 g, CTAB-Zahl (gemäß ASTM D 3765) 80 bis 170 m²/g und Iodadsorptionszahl (gemäß ASTM D 1510) 10 bis 250 g/kg.

[0029] Die Kautschukmischung kann außer den genannten Substanzen noch andere Zusatzstoffe, wie z. B. Weichmacher (z. B. aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher, MES (mild extraction solvate), TDAE (treated distillate aromatic extract), RAE (residual aromatic extract), Rapsöl oder flüssige Polymere, beispielsweise flüssiges Butadien-Styrol-Random-Copolymere oder flüssiges Polybutadien) aufweisen.

[0030] Des Weiteren kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung weitere übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten. Zu diesen Zusatzstoffen zählen Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin (6PPD), N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ) und andere Substanzen, wie sie beispielsweise aus J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, S. 42-48 bekannt sind, Aktivatoren, wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren (z. B. Stearinsäure), Wachse, Harze und Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD).

[0031] Die Vulkanisation wird in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefel spendern durchgeführt, wobei einige Schwefel spenden zugleich als Vulkanisationsbeschleuniger wirken können. Schwefel oder Schwefel spenden werden zusammen mit den Beschleunigern im letzten Mischungsschritt in den vom Fachmann gebräuchlichen Mengen (0,4 bis 6 phr, Schwefel bevorzugt in Mengen von 1,0 bis 2,5 phr) der Kautschukmischung zugesetzt.

[0032] Ferner kann die Kautschukmischung vulkanisationsbeeinflussende Substanzen wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren in üblichen Mengen enthalten, um die erforderliche Zeit und/oder die erforderliche Temperatur der Vulkanisation zu kontrollieren und die Vulkanisateigenschaften zu verbessern. Die Vulkanisationsbeschleuniger können dabei zum Beispiel ausgewählt sein aus folgenden Beschleunigergruppen: Thiazolbeschleuniger wie z. B. 2-Mercaptobenzothiazol, Sulfenamidbeschleuniger wie z. B. Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid (CBS), Guanidinbeschleuniger wie z. B. N,N'-Diphenylguanidin (DPG), Dithiocarbamatbeschleuniger wie z. B. Zinkdibenzylidithiocarbamat, Disulfide, Dithiophosphate. Die Beschleuniger können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, wobei sich synergistische Effekte ergeben können.

[0033] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erfolgt auf herkömmliche Art und Weise, wobei zunächst in der Regel eine Grundmischung, die sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems enthält, in einer oder mehreren Mischstufe(n) hergestellt wird und im Anschluss durch Zugabe des Vulkanisationssystems die Fertigmischung erzeugt wird. Anschließend wird die Mischung weiterverarbeitet, z. B. durch einen Extrusionsvorgang, und in die entsprechende Form gebracht.

[0034] Die Kautschukmischung kann z. B. für verschiedene Reifenbauteile, beispielsweise als Mischung im Kern- und/oder Gürtelbereich oder als mondsichelförmige Notlaufeinlage im Seitenwandbereich eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Mischung jedoch als Laufstreifen eingesetzt und zu diesem Zweck in die Form eines Laufstreifens gebracht. Ein so erzeugter Laufstreifenmischungsrohling wird bei der Herstellung des Reifenrohlings, insbesondere des Fahrzeugluftreifenrohlings, wie bekannt, aufgelegt. Der Laufstreifen kann aber auch auf einen Reifenrohling, der bereits alle Reifenteile bis auf den Laufstreifen enthält, in Form eines schmalen Kautschukmischungsstreifens aufgewickelt werden.

[0035] Nach der Vulkanisation weisen die Vulkanisate einen verringerten Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 55 °C auf. Fahrzeugluftreifen mit einem Laufstreifen aus einer solchen Mischung weisen einen verringerten Rollwiderstand auf.

Ausführungsbeispiel

[0036] Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in den Tabellen 1 zusammengefasst sind, näher erläutert werden.

[0037] Bei sämtlichen in der Tabelle 1 enthaltenen Mischungsbeispielen sind die angegebenen Mengenangaben Gewichtsteile, die auf 100 Gewichtsteile Gesamtkautschuk bezogen sind (phr). Die Vergleichsmischung ist mit V gekennzeichnet, die erfindungsgemäßen Mischungen sind mit E gekennzeichnet. Die Mischungen in der Tabelle 1 unterscheiden sich nur in Art und Menge der verwendeten Silan-Kupplungsagenzien, die übrigen Mischungsbestandteile bleiben unverändert.

[0038] Die Mischungsherstellung erfolgte unter üblichen Bedingungen in zwei Stufen in einem Labortangentialhischer. Es wurden die Umsatzzeiten bis zum Erreichen der relativen Vernetzungsgrade von 5 und 90 % (t_5 , t_{90}) über ein rotorloses Vulkameter (MDR = Moving Disc Rheometer) gemäß DIN 53 529 ermittelt. Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch optimale Vulkanisation 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 und 70 °C gemäß DIN 53 505
- Rückprallelastizität bei Raumtemperatur und 70 °C gemäß DIN 53 512
- Zugfestigkeit bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Reißdehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Spannungswerte bei 50, 100, 200 und 300 % Dehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Bruchenergiedichte bestimmt im Zugversuch nach DIN 53 504, wobei die Bruchenergiedichte die bis zum Bruch erforderliche Arbeit, bezogen auf das Volumen der Probe, ist
- Dynamischer Elastizitätsmodul E' bei 8 % dynamischer Verformungsamplitude gemäß DIN 53 513 aus Messung bei konstanter Temperatur von 55 °C und einer Vorverformung von 20 % in Kompression mit 10 Hz dynamischer Verformungsfrequenz
- Dynamischer Elastizitätsmodul E' bei -10 °C DIN 53 513 aus Messung mit konstanter Verformungsamplitude von 0,2 % bei 10 % Vorverformung in Kompression mit 10 Hz dynamischer Verformungsfrequenz
- Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 0 und 55 °C gemäß DIN 53 513 aus Messung mit konstanter Verformungsamplitude von 0,2 % bei 10 % Vorverformung in Kompression mit 10 Hz dynamischer Verformungsfrequenz
- Abrieb bei Raumtemperatur gemäß DIN 53516

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	1(V)	2(E)	3(E)	4(E)	5(E)
BR ^a	phr	23	23	23	23	23
S-SBR ^b	phr	77	77	77	77	77
Kieselsäure ^c	phr	95	95	95	95	95
Weichmacheröl	phr	35	35	35	35	35
Alterungsschutzmittel	phr	4	4	4	4	4
Ozonschutzwachs	phr	2	2	2	2	2
Zinkoxid	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Silan-Kupplungsagens A ^d	phr	-	12,03	-	4,01	-
Silan-Kupplungsagens B ^e	phr	-	-	13,94	-	4,65
Silan-Kupplungsagens C ^f	phr	8,08	-	-	5,38	5,38
DPG	phr	2	2	2	2	2
CBS	phr	2	2	2	2	2
Schwefel	phr	2	2	2	2	2
Eigenschaften						
t ₅	min	1,58	1,19	0,72	1,41	1,34
t ₉₀	min	23,31	14,59	17,79	15,65	16,26
Härte bei RT	Shore A	73,6	77,1	74,2	74,7	74,6
Härte bei 70 °C	Shore A	71	74,9	71,3	72,6	71,8
Rückprallelast. bei RT	%	24,7	29	29,8	26	26,3
Rückprallelast. bei 70 °C	%	43,6	46,9	48,2	46	47,5
(Rüpra 70°C – Rüpra RT)	-	18,9	17,9	18,4	20	21,2
Zugfestigkeit bei RT	MPa	14,6	13	14,8	14,2	15,1
Reißdehnung bei RT	%	428	362	422	407	422

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Spannungswert 50 %	MPa	1,71	2,13	1,7	1,81	1,79
Spannungswert 100 %	MPa	3,04	3,64	2,87	3,21	3,18
Spannungswert 200 %	MPa	6,1	7,02	6,13	6,43	6,48
Spannungswert 300 %	MPa	10,21	11,44	10,52	10,72	10,87
Bruchenergiedichte	J/cm ³	26,3	20,9	25,8	24,6	26,9
E' 8 %	MPa	6,454	7,918	6,476	6,669	6,702
E' -10 °C	MPa	88,442	101,088	74,542	72,662	77,344
tan δ 0 °C	-	0,414	0,373	0,369	0,429	0,417
tan δ 55 °C	-	0,189	0,157	0,158	0,179	0,173
(tan δ 0 °C - tan δ 55 °C)	-	0,225	0,216	0,211	0,250	0,244
Abrieb	mm ³	125,76	119,98	136,06	129,88	129,47

^a High-cis Polybutadien

^b lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer, Styrolgehalt: 21 Gew.-%, Vinylanteil 61 %, endgruppenmodifiziert und zinngekoppelt

^c Ultrasil® VN3, Firma Degussa, Deutschland

^d $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_6-S_2-(CH_2)_6-S-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$

^e $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S-(CH_2)_{10}-S_2-(CH_2)_6-S-(CH_2)_{10}-Si(OC_2H_5)_3$

^f $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-S_2-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$

[0039] Aus der Tabelle 1 wird ersichtlich, dass durch den Einsatz der speziellen Silan-Kupplungsagenzien (Mischungen 2 bis 5) der Verlustfaktor tan δ bei 55 °C überraschenderweise im Vergleich zur Mischung 1 mit einem herkömmlichen Silan-Kupplungsagens verringert werden kann, was bei Reifenlaufflächenmischungen gleichbedeutend mit einer Reduktion des Rollwiderstandes ist. Auch die erhöhte Rückprallelastizität bei 70 °C gilt als Indiz für einen verringerten Rollwiderstand. Zusätzlich zeigt sich bei den Mischungen 2 bis 5, dass sie als Reifenlaufstreifenmischung ein leicht verbessertes Handling aufweisen, da die Härte bei Raumtemperatur und der E' bei 8 %, die als Indiz für das Handling gelten, erhöht sind. Bei den erfindungsgemäßen Mischungen ist ferner die Heizzeit t₉₀ verkürzt.

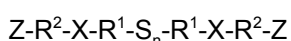
[0040] Werden die Silan-Kupplungsagenzien A oder B mit dem Silan-Kupplungsagens C kombiniert (Mischungen 4 und 5), so kann zusätzlich der Nassgriff gemessen am Verlustfaktor tan δ bei 0 °C (höherer Verlustfaktor tan δ bei 0 °C = verbesserter Nassgriff) im Vergleich zu den Mischungen 2 und 3 auf ein höheres Niveau gebracht werden. Der Konflikt zwischen Rollwiderstand und Nassgriff wird dadurch entschärft. Die Mischungen 4 und 5 zeichnen sich außerdem durch einen verbesserten Eisgriff, sichtbar am verringertem E' bei -10 °C, aus.

Patentansprüche

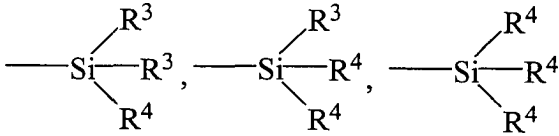
1. Schwefelvernetzbares Kautschukmischung für die Herstellung von Laufstreifen für Reifen, die zumindest einen Dienkautschuk, zumindest ein Silan-Kupplungsagens, zumindest einen mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkenden Füllstoff sowie weitere übliche Zusatzstoffe enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass

sie als Silan-Kupplungsagens zumindest eine Substanz der folgenden Struktur aufweist:



wobei Z ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:



worin R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest ist, wobei die R^3 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, R^4 eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkoxygruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenoxygruppe ist, wobei die R^4 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind, wobei X ausgewählt ist aus Schwefel oder Sauerstoff, und mit $n = 2$ bis 8.

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 3 bis 20 phf (Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile des mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkenden Füllstoffs) Silan-Kupplungsagens enthält.

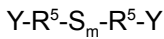
3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die X im Silan-Kupplungsagens Schwefelatome sind.

4. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die X im Silan-Kupplungsagens Sauerstoffatome sind.

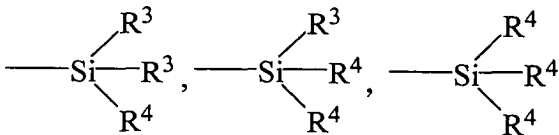
5. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 eine Propylengruppe und R^2 eine Alkylengruppe mit 5 bis 14 Kohlenstoffatomen ist.

6. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie zumindest zwei verschiedene Silan-Kupplungsagenzien enthält.

7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als weiteres Silan-Kupplungsagens eine Substanz der folgenden Struktur enthält:



wobei Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:



worin R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest ist, wobei die R^3 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, R^4 eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkoxygruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenoxygruppe ist, wobei die R^4 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, wobei R^5 eine Alkylengruppe mit insgesamt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wobei die R^1 in einem Molekül gleich oder verschieden sein können, und mit $m = 1$ bis 8.

8. Kautschukmischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Silan-Kupplungsagenzien a) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-X}-(\text{CH}_2)_6\text{-S}_2-(\text{CH}_2)_6\text{-X}-(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ und/oder b) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-X}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-S}_2-(\text{CH}_2)_6\text{-X}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in Kombination mit c) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-S}_m\text{-(CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ enthält.

9. Kautschukmischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von a) und/oder b) zu c) 5:1 bis 1:5 mol% beträgt.

10. Kautschukmischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von a) und/oder b) zu c) 3:1 bis 1:3, vorzugsweise 2:1 bis 1:2 mol%, beträgt.

11. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkende Füllstoff Kieselsäure ist.

12. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 10 bis 140 phr (Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile der gesamten Kautschukkomponenten) mit dem Silan-Kupplungsagens wechselwirkenden Füllstoff enthält.

13. Reifen, insbesondere Fahrzeugluftreifen, dessen Laufstreifen zumindest zum Teil auf einer mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 basiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen