



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 27 980 T2** 2008.01.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 320 569 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 27 980.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/10511**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 965 275.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/022728**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.09.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **21.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.06.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **18.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.01.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08K 5/544** (2006.01)

**C08L 9/00** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**0011904 15.09.2000 FR**

(73) Patentinhaber:

**Société de Technologie Michelin,  
Clermont-Ferrand, FR; Michelin Recherche et  
Technique S.A., Granges-Paccot, CH**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**BELIN, Laure, F-63200 Riom, FR; BLANCHARD,  
Christiane, F-63200 Riom, FR; PAGANO,  
Salvatore, F-63400 Chamalieres, FR; THONIER,  
Christel, F-63200 Mozac, FR**

(54) Bezeichnung: **KAUTSCHUKZUSAMMENSETZUNG FÜR REIFEN DIE ALS KUPPLUNGSMITTEL EIN CITRACONI-  
MIDOALKOXYSILAN ENTHÄLT**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Dienkautschukmischungen, die mit einem anorganischen Füllstoff verstärkt sind und die insbesondere für die Herstellung von Luftreifen oder Halbfertigprodukten für Luftreifen, insbesondere Laufstreifen für Luftreifen, vorgesehen sind.

**[0002]** Es ist bekannt, dass zur Erzielung optimaler Verstärkungseigenschaften durch einen Füllstoff dieser Füllstoff ganz allgemein in der Elastomermatrix in einer endgültigen Form vorliegen muss, die einerseits der feinstmöglichen Verteilung und andererseits einer möglichst homogenen Verteilung entspricht. Solche Bedingungen können nur in dem Maße erfüllt werden, in dem der Füllstoff eine sehr gute Eignung zum Einbringen in die Matrix beim Mischen mit dem Elastomer und zur Desagglomeration aufweist und sich homogen im Elastomer verteilen lässt.

**[0003]** Ruß weist bekanntlich diese Eigenschaften auf, was im Allgemeinen bei anorganischen Füllstoffen nicht der Fall ist. Aus Gründen ihrer wechselseitigen Affinität haben die Partikel eines anorganischen Füllstoffs nämlich die ungünstige Tendenz, in der Elastomermatrix zu agglomerieren. Diese Wechselwirkungen führen zu der nachteiligen Konsequenz, dass die Dispersion des Füllstoffs und somit die Verstärkungseigenschaften auf ein Niveau begrenzt sind, das deutlich niedriger ist als theoretisch möglich wäre, wenn alle Bindungen (anorganischer Füllstoff/Elastomer), die während des Mischvorgangs erzeugt werden können, auch tatsächlich erhalten würden; durch diese Wechselwirkungen kann außerdem die Konsistenz der Kautschukmischungen im unvulkanisierten Zustand erhöht werden, wodurch ihr Einsatz ("Verarbeitbarkeit") erheblich schwieriger wird als der Einsatz von Ruß.

**[0004]** Nachdem die Kraftstoffeinsparung und die Notwendigkeit des Umweltschutzes Priorität erlangt haben, hat es sich als erforderlich erwiesen, Luftreifen mit einem niedrigeren Rollwiderstand herzustellen, ohne dass ihre Abriebfestigkeit verschlechtert wird. Dies wurde insbesondere aufgrund von neuen Kautschukmischungen möglich, die mit speziellen, als "verstärkend" eingestuften anorganischen Füllstoffen verstärkt sind, die hinsichtlich der Verstärkung mit einem herkömmlichen Ruß von Reifenqualität konkurrieren können und gleichzeitig den Mischungen eine kleinere Hysterese verleihen, die für einen niedrigeren Rollwiderstand an den Luftreifen, die sie enthalten, steht.

**[0005]** Solche Kautschukmischung, die anorganische verstärkende Füllstoffe vom Kieselsäuretyp oder Aluminiumoxidtyp enthalten, sind beispielsweise in den Patenten oder Patentanmeldungen EP-A-0501227 (oder US-A-5227425), EP-A-0735088 (oder US-A-5852099), EP-A-0810258 (oder US-A-5900449), EP-A-0881252, WO99/02590, WO99/02601, WO99/02602, WO99/28376, WO00/05300, WO00/05301 beschrieben worden.

**[0006]** Es sind insbesondere die Druckschriften EP-A-0501227, EP-A-0735088 oder EP-A-0881252 zu nennen, die Dienkautschukmischungen offenbaren, die mit hochdispergierbaren Fällungskieselsäuren verstärkt sind, wobei mit solchen Mischungen Laufstreifen hergestellt werden können, die einen deutlich besseren Rollwiderstand besitzen, ohne dass die anderen Eigenschaften und insbesondere die Haftung, die Dauerfestigkeit und die Abriebfestigkeit beeinträchtigt werden. Solche Mischungen, die einen Kompromiss gegensätzlicher Eigenschaften darstellen, sind auch in den Patentanmeldungen EP-A-0810258 und WO99/28376 beschrieben worden, mit speziellen Füllstoffen auf Aluminiumoxidbasis (Aluminiumoxide oder Aluminium(oxid)hydroxide) mit hoher Dispergierbarkeit als verstärkende anorganische Füllstoffe, oder in den Patentanmeldungen WO 00/73372 und WO 00/73373, die spezielle Titanoxide vom verstärkenden Typ beschreiben.

**[0007]** Die Verwendung solcher speziellen, hochdispergierbaren anorganischen Füllstoffe als verstärkende Füllstoffe in einem überwiegenden Anteil oder einem geringeren Anteil konnte zwar die Schwierigkeiten beim Einsatz der Kautschukmischungen, die sie enthalten, verkleinern, ihr Einsatz ist jedoch dennoch schwieriger als bei Kautschukmischungen, die herkömmlich mit Ruß verstärkt sind.

**[0008]** Es ist insbesondere erforderlich, ein Kupplungsmittel zu verwenden, das auch als Verknüpfungsmittel bezeichnet wird und dessen Funktion darin besteht, die Verbindung der Oberfläche der Partikel des anorganischen Füllstoffs und das Elastomers sicherzustellen und gleichzeitig die Dispersion des anorganischen Füllstoffs in der Elastomermatrix zu erleichtern.

**[0009]** Hier wird unter einem "Kupplungsmittel" (anorganischer Füllstoff/Elastomer) in bekannter Weise ein Stoff verstanden, der zwischen dem anorganischen Füllstoff und dem Dienelastomer eine ausreichende Verknüpfung chemischer und/oder physikalischer Art herstellen kann; ein solches zumindest bifunktionelles Kupplungsmittel hat beispielsweise die folgende vereinfachte Formel "Y-W-X", worin bedeuten:

- Y eine funktionelle Gruppe (Funktion "Y"), die befähigt ist, physikalisch und/oder chemisch an den anorganischen Füllstoff zu binden, wobei eine solche Verknüpfung beispielsweise zwischen einem Siliciumatom des Kupplungsmittels und den Hydroxygruppen (OH) an der Oberfläche des anorganischen Füllstoffs (beispielsweise Silanolen an der Oberfläche, wenn es sich um Kieselsäure handelt) erfolgen kann;
- X eine funktionelle Gruppe (Funktion "X"), die sich physikalisch und/oder chemisch an das Dienelastomer binden kann, beispielsweise über ein Schwefelatom;
- W eine zweiwertige Gruppe, die Y und X verbinden kann.

**[0010]** Solche Kupplungsmittel dürfen insbesondere nicht mit den einfachen Stoffen zur Bedeckung des anorganischen Füllstoffs verwechselt werden, die bekanntlich die gegenüber dem anorganischen Füllstoff wirksame Funktion Y enthalten können, jedoch keine Funktion X besitzen, die für das Dienelastomer wirksam ist.

**[0011]** Kupplungsmittel, insbesondere Kupplungsmittel (Kieselsäure/Dienelastomer) wurden in einer Vielzahl von Druckschriften beschrieben, wobei die bekanntesten bifunktionelle Alkoxysilane sind.

**[0012]** In der Patentanmeldung FR-A-2 094 859 wurde vorgeschlagen, zur Herstellung von Laufstreifen für Luftreifen Mercaptosilane als Kupplungsmittel zu verwenden. Es stellte sich sehr schnell heraus und dies ist heute wohl bekannt, dass Mercaptosilane und insbesondere  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan oder  $\gamma$ -Mercaptopropyltriethoxysilan zu hervorragenden Eigenschaften hinsichtlich der Kupplung Kieselsäure/Elastomer führen können, eine technische Verwendung dieser Kupplungsmittel aufgrund der hohen Reaktivität der SH-Gruppen jedoch nicht möglich ist, die bei der Herstellung der Kautschukmischung in einem Innenmischer sehr schnell zu vorzeitiger Vulkanisation, die auch als "Anvulkanisation" ("Scorching") bezeichnet wird, und zu sehr hohen Mooney-Viskositäten und letzten Endes zu Zusammensetzungen führt, die fast nicht zu bearbeiten und industriell einzusetzen sind. Zur Erläuterung der Tatsache, dass solche Kupplungsmittel und Zusammensetzungen, die sie enthalten, industriell nicht verwendbar sind, kann auf die Druckschriften FR-A-2206330 und US-A-4002594 verwiesen werden.

**[0013]** Um diesem Nachteil abzuweichen, wurde vorgeschlagen, die Mercaptosilane durch polysulfidhaltige Alkoxysilane zu ersetzen, insbesondere Bis-trialkoxysilylpropylpolysulfide, die in einer Vielzahl von Patenten und Patentanmeldungen beschrieben sind (siehe beispielsweise FR-A-2206330, US-A-3842111, US-A-3873489, US-A-3978103 und US-A-3997581).

**[0014]** Diese Alkoxysilanpolysulfide werden heute als die Produkte angesehen, die für Vulkanisate mit Kieselsäure als Füllstoff zu dem besten Kompromiss hinsichtlich der Anvulkanisation, der leichten Verarbeitbarkeit und dem Verstärkungsvermögen führen. Von diesen Polysulfiden ist das Bis-3-triethoxysilylpropyl-tetrasulfid (abgekürzt TESPT) zu nennen, das zweifellos das derzeit in Kautschukmischungen für Luftreifen auf der Basis eines anorganischen verstärkenden Füllstoffes am häufigsten eingesetzte Kupplungsmittel ist, auch wenn es relativ teuer ist und meistens in einer sehr großen Menge verwendet werden muss.

**[0015]** Die Anmelderin hat bei ihren Untersuchungen überraschend festgestellt, dass durch einige spezielle Alkoxysilane, die eine spezielle, aktivierte, ethylenische Doppelbindung tragen, im Vergleich mit polysulfidhaltigen Alkoxysilanen und insbesondere TESPT an Kautschukmischungen für Luftreifen auf der Basis eines Isoprenelastomers (Naturkautschuk, synthetische Polyisoprene oder Isoprenopolymere) ein besserer Kompromiss bezüglich der Eigenschaften und Verstärkungseigenschaften erzielt werden kann. Im Übrigen treten mit diesen speziellen Alkoxysilanen keine Probleme hinsichtlich vorzeitiger Anvulkanisation und keine Probleme in Bezug auf ihre Verarbeitbarkeit auf, die mit einer zu hohen Viskosität der Kautschukmischungen im unvulkanisierten Zustand zusammenhängen; diese Nachteile haben insbesondere die Mercaptosilane.

**[0016]** Alkoxysilane, die eine aktivierte ethylenische Doppelbindung aufweisen, sind zwar bereits beschrieben worden, insbesondere für Kautschukmischungen für Luftreifen (siehe beispielsweise JP-A-64-029382, EP-A-0982311), diese Kupplungsmittel zeigten aber bis jetzt entweder eine zu große Reaktivität, die zu Problemen hinsichtlich der Anvulkanisation und der Viskositätssteigerung durch die Mercaptosilane geführt hat, oder ungenügende Kupplungseigenschaften, die deutlich schlechter waren als die Eigenschaften von polysulfidhaltigen Alkoxysilanen vom Typ TESPT.

**[0017]** Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher eine Elastormischung auf der Basis mindestens eines Isoprenelastomers, eines anorganischen Füllstoffs als verstärkenden Füllstoff und eines Kupplungsmittels (anorganischer Füllstoff/Isoprenelastomer), wobei diese Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass das Kupplungsmittel ein Citraconimido-alkoxysilan ist.

**[0018]** Die Erfindung bezieht sich auch auf Luftreifen und Halbfertigprodukte, wenn sie eine erfindungsgemäße Elastomermischung enthalten, wobei diese Luftreifen insbesondere für Personenkraftwagen und auch Nutzfahrzeuge verwendet werden können, die unter Kleintransportern, Schwerlastfahrzeugen, – d. h. Metro, Bus, Transportfahrzeugen für den Straßenverkehr (Lastkraftwagen, Traktoren, Anhängerfahrzeuge), Geländefahrzeugen –, landwirtschaftlichen Fahrzeugen oder Baumaschinen, Flugzeugen oder weiteren Transportfahrzeugen oder Förderfahrzeugen ausgewählt sind.

**[0019]** Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf die Laufstreifen solcher Luftreifen, besonders Schwerlastfahrzeugreifen, wobei die Laufstreifen bei der Herstellung von neuen Luftreifen oder für die Runderneuerung von gebrauchten Luftreifen verwendet werden können; durch die erfindungsgemäßen Mischungen weisen die Laufstreifen gleichzeitig einen geringen Rollwiderstand, eine sehr gute Haftung und eine hohe Abriebfestigkeit auf.

**[0020]** Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass mindestens ein Isoprenelastomer, mindestens ein anorganischer Füllstoff als verstärkender Füllstoff und ein Citraconimido-alkoxysilan eingearbeitet wird und das Ganze in einem oder mehreren Schritten bis zum Erreichen einer Maximaltemperatur von 110 bis 190 °C thermomechanisch geknetet wird.

**[0021]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines solchen Citraconimido-alkoxysilans als Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Isoprenelastomer) in einer Kautschukmischung, die ein Isoprenelastomer enthält und mit einem anorganischen Füllstoff verstärkt ist.

**[0022]** Die Erfindung sowie ihre Vorteile gehen aus der folgenden Beschreibung und den Ausführungsbeispielen sowie den zu den Beispielen gehörenden Figuren hervor, die die Kurven der Änderung des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung für verschiedene Dienkautschukmischungen zeigen, die erfindungsgemäße oder nicht erfindungsgemäße Mischungen sind.

## I. DURCHGEFÜHRTE MESSUNGEN UND VERWENDETE TESTS

**[0023]** Die Kautschukmischungen werden vor und nach der Vulkanisation wie nachfolgend beschrieben charakterisiert.

### I-1. Mooney-Viskosität

**[0024]** Man verwendet ein oszillierendes Konsistenzmessgerät, wie das in der französischen Norm NF T 43-005 (1991) beschriebene Gerät. Die Messung der Mooney-Viskosität erfolgt nach dem folgenden Prinzip: die Zusammensetzung wird in unvulkanisiertem Zustand (d.h. vor der Härtung) in einem auf 100 °C erwärmten zylindrischen Behälter ausgeformt. Nach 1-minütigem Vorwärmen dreht sich der Rotor in der Probe mit einer Geschwindigkeit von 2 Umdrehungen/min und man misst das Drehmoment, das erforderlich ist, um diese Bewegung nach 4-minütigem Drehen aufrechtzuerhalten. Die Mooney-Viskosität (ML 1+4) wird in "Mooney-Einheiten" (ME mit 1 ME = 0,83 Nm) angegeben.

### I-2. Anvulkanisationszeit

**[0025]** Die Messungen werden bei 130 °C gemäß der französischen Norm NF T 43-005 (1991) durchgeführt. Die Änderung der Konsistenzzahl in Abhängigkeit von der Zeit ermöglicht es, die Anvulkanisationszeit der Kautschukmischungen zu ermitteln, die gemäß der oben angegebenen Norm durch den Parameter T5 (im Falle eines großen Rotors), ausgedrückt in Minuten, abgeschätzt wird, der als die Zeit definiert ist, die erforderlich ist, um eine Zunahme der Konsistenzzahl (ausgedrückt in ME) um 5 Einheiten über dem Minimalwert, der für diese Zahl gemessen wird, zu erhalten.

### I-3. Zugversuche

**[0026]** Diese Versuche ermöglichen es, die Elastizitäts- und Brucheigenschaften zu ermitteln. Sofern nichts anderes angegeben ist, werden diese Versuche gemäß der französischen Norm NF T 46-002 vom September 1988 durchgeführt. Man misst in der zweiten Dehnung (d.h. nach einem Anpassungszyklus an den Dehngrad, der für die Messung vorgesehen ist) die nominalen Sekantenmoduln (scheinbare Beanspruchungen in MPa) bei 10 % Dehnung (als M10 bezeichnet), 100 % Dehnung (als M100 bezeichnet) und 300 % Dehnung (als M300 bezeichnet). Alle Messungen unter Zugbeanspruchung werden unter Normalbedingungen für die Tem-

peratur und Feuchtigkeit gemäß der französischen Norm NF T 40-101 (Dezember 1979) gemessen.

**[0027]** Durch Bearbeitung der im Zugversuch aufgenommenen Messwerte kann auch die Kurve des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung (siehe beigefügte Figuren) aufgetragen werden, wobei der hier verwendete Modul der tatsächliche Sekantenmodul ist, der bei der ersten Dehnung gemessen wird, und der unter Berücksichtigung des realen Querschnitts des Probenkörpers und nicht des anfänglichen Querschnitts, wie oben für die nominalen Moduln, berechnet wird.

#### I-4. Dynamische Eigenschaften

**[0028]** Die dynamischen Eigenschaften  $\Delta G^*$  und  $\tan(\delta)_{\max}$  werden an einem Viskoanalysator (Metravib VA4000) gemäß der Norm ASTM D 5992-96 ermittelt. Es wird die Reaktion einer Probe der vulkanisierten Zusammensetzung (zylindrische Probe von 4 mm Dicke und 400 mm<sup>2</sup> Querschnitt) aufgezeichnet, die gemäß der Norm ASTM D 1349-99 bei einer Frequenz von 10 Hz unter Normalbedingungen für die Temperatur (23 °C) einer einfachen, alternierenden, sinusförmigen Scherbeanspruchung ausgesetzt wird. Es erfolgt eine Amplitudenabstufung der Deformation von 0,1 bis 50 % ("Hinzyklus") und anschließend von 50 % bis 1 % ("Rückzyklus"). Die erhaltenen Ergebnisse sind der komplexe dynamische Schermodul ( $G^*$ ) und der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$ . Für den Rückzyklus wird der beobachtete Maximalwert von  $\tan(\delta)$ , der als  $\tan(\delta)_{\max}$  bezeichnet wird, sowie der Unterschied des komplexen Moduls ( $\Delta G^*$ ) zwischen den Werten von 0,15 und 50 % Deformation (Payne-Effekt) angegeben.

## II. BEDINGUNGEN BEI DER AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

**[0029]** Die erfindungsgemäßen Dienkautschukmischungen basieren zumindest auf den folgenden Grundbestandteilen: (i) einem (mindestens einem) Isoprenelastomer (nachstehend definierter Bestandteil A), (ii) einem (mindestens einem) hellen Füllstoff als verstärkenden Füllstoff (nachstehend definierter Bestandteil B) und (iii) einem (mindestens einem) Citraconimido-alkoxysilan als Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Isoprenelastomer) (nachstehend definierter Bestandteil C).

**[0030]** Unter dem Ausdruck die Zusammensetzung "basiert auf" ist eine Zusammensetzung zu verstehen, die das Gemisch und/oder das Reaktionsprodukt der verschiedenen Bestandteile in situ enthält, wobei einige dieser Grundbestandteile befähigt oder dazu vorgesehen sind, bei den verschiedenen Phasen der Herstellung der Zusammensetzung und insbesondere im Laufe der Vulkanisation zumindest teilweise miteinander zu reagieren.

#### II.-1. Dienelastomer (Komponente A)

**[0031]** Unter einem Dienelastomer (oder "Dien"-Kautschuk) werden ganz allgemein Elastomere verstanden, die zumindest teilweise (d.h. Homopolymere oder Copolymere) von Dienmonomeren, d.h. Monomeren, die zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen, die konjugiert oder nicht konjugiert vorliegen, abgeleitet sind. Es werden hier unter "im Wesentlichen ungesättigten" Dienelastomeren Dienelastomere verstanden, die zumindest teilweise von konjugierten Dienmonomeren stammen und einen Gehalt an Gruppen oder Einheiten mit Dienherkunft (konjugierte Diene) aufweisen, der über 15 % (Mol-%) liegt. In der Gruppe der "im Wesentlichen ungesättigten" Dienelastomere sind unter den "stark ungesättigten" Dienelastomeren Dienelastomere verstanden, die einen Gehalt an Einheiten mit Dienherkunft (konjugierte Diene) aufweisen, der über 50 % liegt.

**[0032]** Nach diesen ganz allgemeinen Definitionen sind in der vorliegenden Anmeldung unter einem "Isoprenelastomer" bekanntlich Homopolymere oder Copolymere von Isopren zu verstehen oder mit anderen Worten Dienelastomere, die unter Naturkautschuk (NR), synthetischen Polyisoprenen (IR), den verschiedenen Copolymeren von Isopren und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt sind. Von den Copolymeren von Isopren sind insbesondere die Isobuten-Isopren-Copolymere (Butylkautschuk IIR), Isopren-Styrol-Copolymere (SIR), Isopren-Butadien-Copolymere (BIR) oder Isopren-Butadien-Styrol-Copolymere (SBIR) zu nennen.

**[0033]** Bei dem Isoprenelastomer handelt es sich vorzugsweise um Naturkautschuk oder ein synthetisches Polyisopren vom cis-1,4-Typ. Von den synthetischen Polyisoprenen werden vorzugsweise die Polyisoprene mit einem Gehalt (Mol-%) an cis-1,4-Bindungen über 90 % und noch bevorzugter über 98 % verwendet.

**[0034]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können im Verschnitt mit dem oben angegebenen Isoprenelastomer von Isoprenen verschiedene Dienelastomere in Abhängigkeit von den jeweiligen Anwendungen

in einem kleineren Anteil (d.h. weniger als 50 Gew.-%) oder in einem überwiegenden Anteil (d.h. mehr als 50 Gew.-%) enthalten. Es können auch Elastomere enthalten sein, die keine Dienelastomere sind, oder sogar Polymere, die keine Elastomere sind, wie beispielsweise thermoplastische Polymere.

**[0035]** Von den Dienelastomeren, die keine Isoprenelastomere sind, kommen insbesondere alle stark ungesättigten Dienelastomere in Betracht, die insbesondere unter den Polybutadienen (BR) und den Copolymeren von Butadien, insbesondere Styrol-Butadien-Copolymeren (SBR) und den Gemischen dieser verschiedenen Elastomere ausgewählt sind.

**[0036]** Es ist dem Fachmann natürlich klar, dass, wenn Dienelastomere, die keine Isoprenelastomere sind, verwendet werden, Kupplungsmittel, die von den Citraconimido-alkoxysilanen verschieden sind, insbesondere Alkoxysilanpolysulfide, vorteilhaft zur Verknüpfung dieser ergänzenden Dienelastomere verwendet werden können.

**[0037]** Die durch die Erfindung erzielte Verbesserung der Kupplung kommt insbesondere bei Kautschukmischungen zum Tragen, deren Basiselastomer hauptsächlich (d.h. mehr als 50 Gew.-%) aus einem Polyisopren, d.h. Naturkautschuk oder einem synthetischen Polyisopren, besteht.

**[0038]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist insbesondere für einen Laufstreifen für Luftreifen bestimmt, wobei es sich um einen neuen oder gebrauchten (Runderneuerung) Reifen handeln kann, insbesondere für einen Laufstreifen eines Schwerlastfahrzeugreifens.

**[0039]** In diesem Fall besteht die bestmögliche Ausführungsform der Erfindung darin, als Isoprenelastomer ausschließlich ein Polyisopren zu verwenden, besonders bevorzugt Naturkautschuk. Unter solchen Bedingungen sind die besten Eigenschaften hinsichtlich des Rollwiderstands und des Abriebs zu verzeichnen.

**[0040]** Dem Fachmann ist aber natürlich klar, dass verschiedene Verschnitte aus einem Isoprenelastomer, insbesondere Naturkautschuk, und anderen Dienelastomeren, insbesondere SBR und/oder BR, in erfindungsgemäßen Kautschukmischungen ebenfalls denkbar sind, die beispielsweise für die verschiedenen, von dem Laufstreifen verschiedenen Teile des Luftreifens verwendbar sind, beispielsweise Flanken oder Protektoren bei Luftreifen für Personenkraftwagen, Kleintransportern oder Schwerlastfahrzeugen, unabhängig davon, ob diese Verschnitte das Isoprenelastomer in einem überwiegenden Anteil oder in einem kleineren Anteil enthalten.

## II-2. Verstärkender Füllstoff (Komponente B)

**[0041]** Der als verstärkender Füllstoff verwendete helle oder anorganische Füllstoff kann den insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoff ganz ausmachen oder nur einen Teil davon bilden, wobei er im zweiten Fall beispielsweise mit Ruß kombiniert wird.

**[0042]** In den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen macht der verstärkende helle Füllstoff vorzugsweise den größten Teil aus, d. h. mehr als 50 Gew.-% des insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoffs, und noch bevorzugter mehr als 80 Gew.-% des insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoffs.

**[0043]** In der vorliegenden Anmeldung wird unter einem "verstärkenden anorganischen Füllstoff" in bekannter Weise unabhängig von seiner Farbe und seiner Herkunft (natürlich oder synthetisch) ein anorganischer oder mineralischer Füllstoff verstanden, der im Gegensatz zu Ruß auch als "heller" Füllstoff und zuweilen auch als "weißer" Füllstoff bezeichnet wird und befähigt ist, abgesehen von einem Kupplungssystem alleine ohne weiteres Mittel eine Kautschukmischung, die zur Herstellung von Luftreifen vorgesehen ist, zu verstärken, d. h. der mit anderen Worten imstande ist, hinsichtlich der Verstärkungsfunktion Ruß in Reifenqualität als herkömmlichen Füllstoff zu ersetzen.

**[0044]** Der helle verstärkende Füllstoff ist vorzugsweise ein anorganischer Füllstoff vom Kieselsäuretyp, insbesondere Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ), oder Aluminiumoxidtyp, insbesondere Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder Aluminiumoxidhydroxid, oder ein Gemisch dieser verschiedenen Füllstoffe.

**[0045]** Bei der verwendeten Kieselsäure kann es sich um beliebige verstärkende Kieselsäuren handeln, die dem Fachmann bekannt sind, insbesondere beliebige Fällungskieselsäuren oder pyrogene Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche sowie einer mit CTAB bestimmten spezifischen Oberfläche, die beide unter  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  und vorzugsweise im Bereich von 30 bis  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  liegen. Die hochdispergierbaren (so genannte "HD") Fällungskieselsäuren werden bevorzugt, insbesondere wenn die Erfindung für die Herstellung von Luftreifen mit einem

geringen Rollwiderstand dienen soll; unter einer hochdispergierbaren Kieselsäure wird bekanntlich jede beliebige Kieselsäure verstanden, die in einer Elastomermatrix in erheblichem Umfang desagglomeriert oder dispergiert werden kann, was durch Elektronenmikroskopie oder Lichtmikroskopie an Dünnschnitten feststellbar ist.

**[0046]** Als nicht einschränkende Beispiele für solche hochdispergierbaren Kieselsäuren, die bevorzugt werden, können die Kieselsäure Ultrasil 7000 von der Firma Degussa, die Kieselsäuren Zeosil 1165 MP und 1115 MP der Firma Rhodia Chimie, die Kieselsäure Hi-Sil 2000 von der Firma PPG, die Kieselsäuren Zeopol 8741 oder 8745 der Firma Huber und behandelte Fällungskieselsäuren angegeben werden, beispielsweise die mit Aluminium "dotierten" Kieselsäuren, die in der Patentanmeldung EP A-0735088 beschrieben sind.

**[0047]** Ein bevorzugt verwendetes verstärkendes Aluminiumoxid ist ein hochdispergierbares Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 400 m<sup>2</sup>/g und insbesondere 60 bis 250 m<sup>2</sup>/g und einer mittleren Partikelgröße von höchstens 500 nm und vorzugsweise höchstens 200 nm, wie es beispielsweise in der oben angegebenen Patentanmeldung EP-A-0810258 beschrieben wurde. Nicht einschränkende Beispiele für solche verstärkenden Aluminiumoxide sind insbesondere die Aluminiumoxide "Baikalox" "A125", "CR125" oder "D65CR" (Firma Baikowski), APA-100RDX (Firma Condea), "Aluminiumoxid C" (Firma Degussa) oder AKP-G015 (Sumitomo Chemicals).

**[0048]** Weitere Beispiele für anorganische verstärkende Füllstoffe, die in den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen verwendet werden können, sind etwa die Aluminium(oxid)hydroxide oder Titanoxide, die speziell in den Patentanmeldungen WO99/28376, WO00/73372 und WO00/73373 beschrieben sind.

**[0049]** Der physikalische Zustand, in dem der helle anorganische Füllstoff vorliegt, ist ohne Bedeutung; er kann in Form von Pulver, Mikroperlen, Granulat oder Kugeln oder allen anderen verdichteten Formen vorliegen. Unter einem anorganischen Füllstoff werden selbstverständlich auch Gemische von verschiedenen anorganischen verstärkenden Füllstoffen verstanden, insbesondere hochdispergierbaren Kieselsäuren und/oder Aluminiumoxiden, wie sie oben beschrieben wurden.

**[0050]** Wenn die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen für Laufstreifen für Luftreifen verwendet werden sollen, weist der verwendete verstärkende anorganische Füllstoff, insbesondere wenn es sich um Kieselsäure handelt, vorzugsweise eine BET-Oberfläche von 60 bis 250 m<sup>2</sup>/g und bevorzugt von 80 bis 200 m<sup>2</sup>/g auf.

**[0051]** Der verstärkende anorganische Füllstoff kann auch im Verschnitt (Gemisch) mit Ruß verwendet werden. Von den Rußen sind alle Ruße geeignet, insbesondere die Ruße vom Typ HAF, ISAF, SAF, die herkömmlich in Luftreifen und insbesondere Laufstreifen für Luftreifen verwendet werden. Als nicht einschränkende Beispiele für solche Ruße sind insbesondere die Ruße N115, N134, N234, N339, N347 und N375 zu nennen.

**[0052]** Der Mengenanteil des Rußes, der in dem gesamten verstärkenden Füllstoff enthalten ist, kann in weiten Bereichen schwanken, wobei der Mengenanteil an Ruß vorzugsweise unter der Menge des in der Kautschukmischung enthaltenen verstärkenden anorganischen Füllstoffs liegt.

**[0053]** In den erfindungsgemäßen Mischungen wird in Kombination mit dem verstärkenden anorganischen Füllstoff vorzugsweise jedoch ein Ruß in geringen Mengenanteilen in einer bevorzugten Menge von 2 bis 20 pce und noch bevorzugter im Bereich von 5 bis 15 pce (Gewichtsteile auf einhundert Teile Elastomer oder Kautschuk) verwendet. In den angegebenen Bereichen kommen die Farbeigenschaften (schwarzes Pigment) und die Anti-UV-Eigenschaften von Rußen zum Tragen, ohne dass die von dem anorganischen verstärkenden Füllstoff eingebrachten typischen Eigenschaften beeinträchtigt werden, nämlich die geringe Hysterese (verminderter Rollwiderstand) und die hohe Haftung sowohl auf feuchter als auch auf schneebedeckter oder vereister Fahrbahn.

**[0054]** Der Mengenanteil des verstärkenden Füllstoffs insgesamt (verstärkender anorganischer Füllstoff plus gegebenenfalls Ruß) liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 pce und noch bevorzugter im Bereich von 20 bis 150 pce (Gewichtsteile auf einhundert Teile Elastomer), wobei das Optimum in Abhängigkeit von den jeweiligen Anwendungen schwankt; das für einen Fahrradreifen erwartete Verstärkungsniveau ist nämlich beispielsweise bekanntlich deutlich niedriger als das Verstärkungsniveau, das an einem Luftreifen erzielt werden soll, der nachhaltig mit hoher Geschwindigkeit fahren soll, beispielsweise ein Motorradreifen, ein Reifen für einen Personenkraftwagen oder ein Nutzfahrzeug, wie ein Schwerlastfahrzeug.

**[0055]** Bei Laufstreifen für Luftreifen, die mit hoher Geschwindigkeit fahren können, liegt der Mengenanteil

des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, insbesondere, wenn es sich um Kieselsäure handelt, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 120 pce und noch bevorzugter im Bereich von 30 bis 100 pce.

**[0056]** Es ist klar, dass die Abkürzung "pce", wenn ein Isoprenelastomer das einzige in der erfindungsgemäß Zusammensetzung enthaltene Dienelastomer ist, durch den Ausdruck "pci" ersetzt werden kann (Gewichtsteile auf 100 Teile Isoprenelastomer)

**[0057]** In der vorliegenden Beschreibung wird die spezifische BET-Oberfläche in bekannter Weise nach der Methode von Brunauer-Emmet-Teller ermittelt, die in "The Journal of the American Chemical Society", Bd. 60, Seite 309, Februar 1938, beschrieben wurde und der französischen Norm NF T 45-007 (November 1987) entspricht; die spezifische CTAB-Oberfläche ist die äußere Oberfläche, die nach der gleichen Norm NF T 45-007 ermittelt wird.

**[0058]** Dem Fachmann ist schließlich klar, dass als verstärkender Füllstoff auch ein verstärkender Füllstoff vom organischen Typ, der dem in diesem Abschnitt beschriebenen verstärkenden anorganischen Füllstoff äquivalent ist, verwendet werden kann, insbesondere ein Ruß für Luftreifen (siehe beispielsweise WO99/28380), der zumindest zum Teil mit einer anorganischen Schicht bedeckt ist, die wiederum in bekannter Weise die Verwendung eines Kupplungsmittels für die Bindung an das Elastomer erfordert.

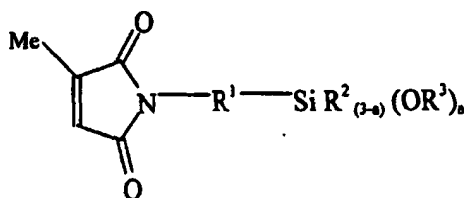
### II.-3. Kupplungsmittel (Komponente C)

**[0059]** Wie oben bereits erläutert wurde, trägt ein Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) bekanntlich mindestens zwei Funktionen, die hier mit "Y" und "X" bezeichnet werden, wodurch es einerseits über die Funktion "Y" an den anorganischen verstärkenden Füllstoff und andererseits über die Funktion "X" an das Dienelastomer gebunden werden kann.

**[0060]** Das in den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen verwendete Kupplungsmittel ist ein Citraconimidoalkoxysilan. Es handelt sich also um ein zumindest bifunktionelles Organosilan, das pro Molekül aufweist:

- i. einerseits mindestens eine Alkoxygruppe (Funktion "Y") am Siliciumatom, die auf den anorganischen verstärkenden Füllstoff gepropft werden kann;
- ii. andererseits, und das ist das wesentliche Merkmal der Erfindung, mindestens eine Citraconimidgruppe (Funktion "X"), die auf das Isoprenelastomer gepropft werden kann.

**[0061]** Ein solches Silan entspricht bekanntlich der folgenden allgemeinen Formel (I) (Me = Methyl):



worin "a" 1, 2 oder 3 bedeutet, R¹ eine zweiwertige Gruppe bedeutet, die die Bindung an das Siliciumatom sicherstellen soll, und R² und R³ einwertige Kohlenwasserstoffgruppen sind.

**[0062]** Aus der Formel (I) ist ersichtlich, dass die Funktion X des Kupplungsmittels die Citraconimidgruppe ist, die über die Gruppe R¹ an das Siliciumatom gebunden ist und insbesondere durch die Gegenwart einer ethylenischen, durch eine benachbarte Carbonylgruppe (C=O) aktivierte Doppelbindung (C=C) gekennzeichnet ist. Die Funktion Y ist eine Alkoxysilylfunktion, die durch eine bis drei, an das Siliciumatom gebundene Alkoxygruppe(n) (OR³) dargestellt ist.

**[0063]** Die substituierte oder unsubstituierte Gruppe R¹ ist vorzugsweise eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, wobei die Gruppe R¹ in der Kohlenwasserstoffkette durch mindestens ein Heteroatom, wie O, S oder N, unterbrochen sein kann. Es sind insbesondere C<sub>1-18</sub>-Alkylgruppen oder C<sub>6-12</sub>-Arylgruppen, insbesondere C<sub>1-10</sub>-Alkylgruppen und besonders C<sub>2-4</sub>-Alkylgruppen, insbesondere Propylen geeignet.

**[0064]** Die Gruppen R² und R³, die gleich oder verschieden sind und geradkettig oder verzweigt vorliegen, enthalten vorzugsweise 1 bis 15 Kohlenstoffatome. Die Gruppen R² und R³, die 1 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten, sind vorzugsweise unter den Alkylgruppen, Cycloalkylgruppen und Arylgruppen, insbesondere C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen, C<sub>5-8</sub>-Cycloalkylgruppen und der Phenylgruppe ausgewählt. Noch bevorzugter sind die Gruppen R²



und R<sup>3</sup> C<sub>1-3</sub>-Alkylgruppen, die insbesondere unter Methyl oder Ethyl ausgewählt sind.

**[0065]** Die Erfindung wird mit anderen Worten insbesondere mit einem Citraconimido-alkyl(C<sub>1-3</sub>)-alkoxy(C<sub>1-3</sub>)silan durchgeführt, besonders einem Citraconimido-propylalkoxy(C<sub>1-3</sub>)silan, bei dem die Alkoxygruppe(n) insbesondere unter Methoxy und Ethoxy und insbesondere Ethoxy ausgewählt sind.

**[0066]** Solche Verbindungen sind bekannt (siehe beispielsweise EP-A-0982311) und sie können nach einem bevorzugten Syntheseweg durch Umsetzung eines Aminoalkylalkoxysilans mit Citraconsäureanhydrid in Gegenwart eines wasserfreien organischen Lösungsmittel (beispielsweise Toluol), eines Katalysators vom Typ einer Lewisäure (beispielsweise ZnCl<sub>2</sub>) und eines Cyclisierungsmittels wie Hexamethyldisilazan (HMDS) hergestellt werden.

**[0067]** Die oben beschriebenen Citraconimido-alkoxysilane haben sich alleine für die Kupplung eines Isoprenelastomers und eines anorganischen verstärkenden Füllstoffes wie Kieselsäure als ausreichend wirksam erwiesen. Ohne dass dies einschränkend zu verstehen ist, können sie das einzige in den erfindungsgemäßen Kautschukmischung enthaltene Kupplungsmittel sein, insbesondere wenn das Dienelastomer ausschließlich aus einem Isoprenelastomer, insbesondere Naturkautschuk oder synthetischem cis-1,4-Polyisopren, besteht.

**[0068]** Der Gehalt der Komponente (C) liegt vorzugsweise über 0,5 pci, noch bevorzugter im Bereich von 1 bis 15 pci. Unter den angegebenen Minima besteht die Gefahr, dass die Wirkung ungenügend ist, wohingegen über dem angegebenen Maximum im Allgemeinen in Bezug auf die Kupplung keine Verbesserung mehr zu beobachten ist, aber die Gesteungskosten der Zusammensetzung steigen; aus diesen verschiedenen Gründen liegt der Mengenanteil der Komponente (C) bevorzugt im Bereich von 2 bis 10 pci.

**[0069]** Der Fachmann wird den Mengenanteil der Komponente (C) in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung einstellen, insbesondere dem Teil des Luftreifens, für den die erfindungsgemäße Kautschukmischung vorgesehen ist, der Art des Isoprenelastomers und der verwendeten Menge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs. Um die Kosten der Kautschukmischungen zu vermindern, ist es natürlich günstig, möglichst wenig davon zu verwenden, d. h. gerade die Menge, die für eine ausreichende Kupplung zwischen dem Isoprenelastomer und dem verstärkenden anorganischen Füllstoff nötig ist. Seine Wirksamkeit macht es möglich, dass das Citraconimido-alkoxysilan in einer großen Zahl von Fällen in einem bevorzugten Gehalt von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, verwendet werden kann; Mengenanteile unter 15 % und insbesondere unter 10 % werden besonders bevorzugt.

**[0070]** Die genannten Citraconimido-alkoxysilane können über ihre Alkoxyfunktion(en) vorab auf die verstärkenden anorganischen Füllstoffe gepfropft werden, insbesondere auf Kieselsäure, wobei die so "vorverknüpften" verstärkenden anorganischen Füllstoffe dann über ihre freie Citraconimidofunktion an das Isoprenelastomer gebunden werden.

#### II-4. Verschiedene Additive

**[0071]** Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten natürlich auch alle oder einen Teil der Additive, die gewöhnlich in Kautschukmischungen eingesetzt werden, die ein Isoprenelastomer enthalten und für die Herstellung von Luftreifen oder Laufstreifen für Luftreifen dienen sollen, wie beispielsweise Weichmacher, Schutzmittel, wie Antiozonwachse, chemische Antiozonantien, Antioxidantien, gegen Ermüdung wirkende Stoffe, Haftvermittler, Vernetzungssysteme, beispielsweise solche entweder auf der Basis von Schwefel oder Schwefeldonoren und/oder Peroxid oder Bismaleimid, Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsaktivatoren, etc. Der anorganische verstärkende Füllstoff kann erforderlichenfalls mit einem herkömmlichen wenig oder nicht verstärkenden anorganischen Füllstoff kombiniert werden, beispielsweise Partikeln von Tonen, Bentonit, Talk, Kreide, Kaolin, herkömmlichen Titanoxiden (nicht verstärkend).

**[0072]** Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können neben den oben genannten Citraconimido-alkoxysilanen (Komponente C) auch Stoffe zur Bedeckung des anorganischen verstärkenden Füllstoffs enthalten, die beispielsweise nur die Funktion Y aufweisen, oder ganz allgemein Verarbeitungshilfsstoffe, die in bekannter Weise durch eine Verbesserung der Dispersion des anorganischen Füllstoffs in der Kautschukmatrix und ein Absenken der Viskosität der Zusammensetzung ihre Verarbeitbarkeit im unvulkanisierten Zustand verbessern können, wobei es sich bei diesen Stoffen beispielsweise um Alkylalkoxysilane, insbesondere Alkyltriethoxysilane, wie beispielsweise das 1-Octyl-triethoxysilan, das von der Firma Hüls unter der Bezeichnung Dynasytan Octeo im Handel ist, oder das 1-Hexa-decyl-triethoxysilan, das von der Firma Degussa unter der Bezeichnung Si216 verkauft wird, Polyole, Polyether (beispielsweise Polyethylenglycole), primäre, sekundäre

oder tertiäre Amine (beispielsweise Trialkanolamine), hydroxylierte oder hydrolysierbare Polyorganosiloxane, beispielsweise  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyorganosiloxane (insbesondere  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxane) handeln kann.

**[0073]** Wie oben ausgeführt wurde, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch von der Komponente C verschiedene Kupplungsmittel enthalten, beispielsweise Alkoxysilanpolysulfide, wenn die Zusammensetzungen neben dem Isoprenelastomer weitere Dienelastomere enthalten, beispielsweise vom Typ SBR und/oder BR, deren Kupplung an den anorganischen verstärkenden Füllstoff dann vorteilhaft durch herkömmliche Kupplungsmittel sichergestellt werden kann, die Alkoxysilanpolysulfide.

## II-5. Herstellung der Kautschukmischungen

**[0074]** Die Zusammensetzungen werden in geeigneten Mischern hergestellt, wobei zwei Herstellungsphasen nacheinander durchgeführt werden, die dem Fachmann bekannt sind: eine erste Bearbeitungsphase oder thermomechanisches Kneten (die manchmal auch als "nicht produktive" Phase eingestuft wird) bei hoher Temperatur bis zu einer Spitztemperatur (als  $T_{\max}$  bezeichnet) von 110 bis 190 °C und vorzugsweise 130 bis 180 °C, gefolgt von einer zweiten mechanischen Bearbeitungsphase (die gelegentlich auch als "produktive" Phase bezeichnet wird) bei niedrigerer Temperatur, typischerweise unter 110 °C und beispielsweise im Bereich von 40 bis 100 °C, wobei während dieser Endbearbeitungsphase das Vernetzungssystem oder Vulkanisationssystem eingearbeitet wird; diese Phasen wurden beispielsweise in den oben angegebenen Patentanmeldungen EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, EP-A-0881252, WO99/28376, WO00/05300 oder WO00/05301 beschrieben.

**[0075]** Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die Komponente B und die Komponente C durch Kneten während der ersten so genannten nicht produktiven Phase in die Komponente A eingebracht werden, d. h. man bringt mindestens diese verschiedenen Grundbestandteile in den Mischer ein und knetet thermomechanisch in einem oder mehreren Schritten bis zum Erreichen einer Spitztemperatur von 110 bis 190 °C und vorzugsweise 130 bis 180 °C.

**[0076]** Die erste (nicht produktive) Phase wird beispielsweise in nur einem thermomechanischen Schritt durchgeführt, wobei im Laufe dieses Schrittes in einem geeigneten Mischer, beispielsweise einem üblichen Innenmischer, alle erforderlichen Grundbestandteile, gegebenenfalls Stoffe für die Bedeckung oder Verarbeitung, die zusätzlich sind, und die verschiedenen Additive mit Ausnahme des Vulkanisationssystems eingebracht werden. Es kann eine zweite thermomechanische Bearbeitung in dem Innenmischer folgen, nachdem die Mischung zwischenzeitlich abgekühlt wurde (Abkühltemperatur vorzugsweise unter 100 °C), damit an den Mischungen eine zusätzliche thermomechanische Bearbeitung durchgeführt werden kann, insbesondere, um die Dispersion des verstärkenden anorganischen Füllstoffs und seines Kupplungsmittels in der Elastomermatrix zu verbessern. Die gesamte Knetdauer in dieser nicht produktiven Phase liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 Minuten.

**[0077]** Nach dem Abkühlen des auf diese Weise hergestellten Gemisches arbeitet man das Vulkanisationssystem bei niedriger Temperatur, im Allgemeinen in einem Außenmischer, beispielsweise einem Zylindermischer, ein; das Ganze wird einige Minuten, beispielsweise 5 bis 15 Minuten (produktive Phase) vermischt.

**[0078]** Die auf diese Weise erhaltene fertige Mischung kann beispielsweise in Form einer Folie oder einer Platte kalandriert oder beispielsweise zur Bildung eines für die Herstellung von Halbfertigprodukten verwendeten Kautschukprofilteils extrudiert werden, beispielsweise für die Herstellung von Laufstreifen, Scheitellagen, Flanken, Karkassenlagen, Wülsten, Protektoren, Schläuchen oder dichten Innenseelen für schlauchlose Reifen.

**[0079]** Die Vulkanisation (oder Härtung) erfolgt in bekannter Weise bei einer Temperatur von im Allgemeinen 130 bis 200 °C während einer ausreichenden Zeitspanne, die beispielsweise in Abhängigkeit insbesondere von der Härtungstemperatur, dem gewählten Vulkanisationssystem, der Vulkanisationskinetik der jeweiligen Zusammensetzung oder der Größe des Luftreifens im Bereich von 5 bis 90 min liegen kann.

**[0080]** Das eigentliche Vulkanisationssystem basiert vorzugsweise auf Schwefel und einem primären Vulkanisationsbeschleuniger, insbesondere einem Beschleuniger vom Sulfenamidtyp. Zu diesem Basisvulkanisationssystem werden im Laufe der ersten nicht produktiven Phase und/oder im Laufe der produktiven Phase diverse sekundäre Beschleuniger oder Vulkanisationsaktivatoren gegeben, wie beispielsweise Zinkoxid, Stearinsäure, Guanidinderivate (besonders Diphenylguanidin), etc. Der Schwefel wird in einem Gehalt von vor-

zugsweise 0,5 bis 10 pce, noch bevorzugter im Bereich von 0,5 bis 5,0 pce, beispielsweise 0,5 bis 3,0 pce, verwendet, wenn sich die Erfindung auf einen Laufstreifen für Luftreifen bezieht. Der primäre Vulkanisationsbeschleuniger wird in einer bevorzugten Menge von 0,5 bis 10 pce, noch bevorzugter im Bereich von 0,5 bis 5,0 pce, verwendet, insbesondere, wenn sich die Erfindung auf einen Laufstreifen für Luftreifen bezieht.

**[0081]** Es ist natürlich klar, dass sich die Erfindung auf die oben beschriebenen Kautschukmischungen sowohl im Rohzustand (d. h. vor der Härtung) als auch im gehärteten oder vulkanisierten Zustand (d. h. nach der Vernetzung oder Vulkanisation) bezieht.

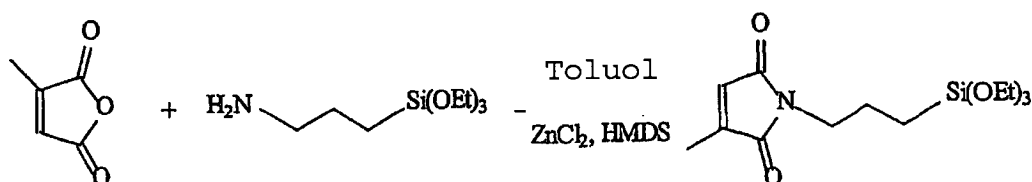
**[0082]** Die erfindungsgemäßen Mischungen können natürlich alleine oder im Verschnitt (d. h. im Gemisch) mit allen anderen für die Herstellung von Luftreifen verwendbaren Kautschukmischungen eingesetzt werden.

### III. AUSFÜHRUNGSBEISPIELE DER ERFINDUNG

#### III-1. Synthese des Kupplungsmittels

**[0083]** Für die Zwecke der Beispiele wird das N-(Propyltriethoxysilyl)citraconimide durch Umsetzung von Citraconsäureanhydrid mit 3-Aminopropyltriethoxysilan hergestellt, wobei ein Syntheseverfahren zugrunde liegt, das für N-Alkyl- und N-Arylimide dient, wie es in J. Org. Chem. Band 62 Nr.8, 2652-2654, 1997 beschrieben wurde.

**[0084]** Das Syntheschema ist das folgende:



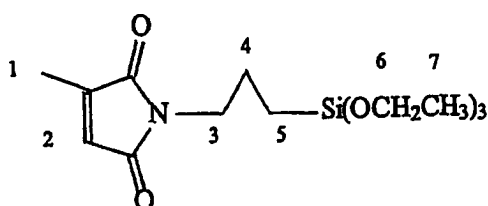
**[0085]** Genauer wird folgendermaßen verfahren: In einen Dreihalskolben mit einem Fassungsvermögen von 500 ml, der mit einem Kühler und einem Magnetrührer ausgestattet ist, gibt man zuerst das mit 200 ml Toluol verdünnte Citraconsäureanhydrid (69,9 mmol, d.h. 6,4 ml oder 7,8 g); zu dieser Lösung gibt man tropfenweise über einen Tropftrichter das mit 120 ml Toluol verdünnte 3-Aminopropyltriethoxysilan (69,9 mmol, d.h. 16,4 ml oder 15,4 g).

**[0086]** Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur zeigt die GC-Analyse (Gaschromatographie), dass das gesamte Aminopropyltriethoxysilan verschwunden ist; die gebildete N-[Propyltriethoxysilyl]-citraconamsäure wird durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) charakterisiert.

**[0087]** Dann gibt man zu dem Reaktionsmedium in einer Portion 9,5 g  $\text{ZnCl}_2$  (das in Suspension bleibt) und nach Aufheizen des Wasserbades auf 80 °C über einen Tropftrichter 1,5 Äquivalente (104,5 mmol, d.h. 22,6 ml oder 16,9 g) in 120 ml Toluol verdünntes Hexamethyldisilazan (HMDS) während einer Zeitspanne von 30 Minuten.

**[0088]** Nach zweistündigem Erwärmen ist im HPLC und GC eine neuer Peak zu sehen, die N-[Propyltriethoxysilyl]-citraconamsäure ist verschwunden. Man erwärmt nicht weiter, rührt jedoch noch über Nacht. Das Reaktionsmedium wird an einer Glasfritte filtriert, das erhaltene Filtrat wird verdunstet; durch Filtration an einem Mikrofilter kann das restliche  $\text{ZnCl}_2$  entfernt werden, die Spuren von HMDS entfernt man durch Erwärmen in einem Kugelrohrföfen.

**[0089]** Man gewinnt auf diese Weise 19,6 g orangefarbene viskose Flüssigkeit, deren  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse und Si-NMR-Analyse und massenspektrometrische Analyse bestätigen, dass es sich um das Produkt der folgenden Formel handelt (Ausbeute der Reaktion: 90 %):



**[0090]** Für die Vergleichsversuche wird ferner das N-(Propyltriethoxysilyl)maleimid hergestellt, indem wie oben verfahren wird (abgesehen von den genauen Molmassen), wobei jedoch das Citraconsäureanhydrid durch das Maleinsäureanhydrid ersetzt wird.

### III-2. Herstellung der Kautschukmischungen

**[0091]** Für die folgenden Versuche wird folgendermaßen vorgegangen: In einen Innenmischer, der zu 70 % gefüllt ist und dessen anfängliche Behältertemperatur etwa 60 °C beträgt, werden das Isoprenelastomer (oder gegebenenfalls das Gemisch von Dienelastomeren), der verstärkende Füllstoff, das Kupplungsmittel und anschließend die verschiedenen anderen Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems eingebracht. Man führt dann eine thermomechanische Bearbeitung (nicht produktive Phase) in einem oder zwei Schritten (Gesamtdauer des Knetens etwa 7 min) durch, bis eine maximale Spitzentemperatur von etwa 165 °C erreicht ist. Das auf diese Weise hergestellte Gemisch wird gewonnen, abgekühlt und dann werden Schwefel und Sulfenamid in einem Außenmischer (Homogenisator/Endbereiter) bei 30 °C eingearbeitet, wobei das Ganze (produktive Phase) 3 bis 4 Minuten vermischt wird.

**[0092]** Die so erhaltenen Mischungen werden dann in Form von Platten (Dicke 2 bis 3 mm) oder feinen Kautschukfolien für die Messung ihrer physikalischen oder mechanischen Eigenschaften kalandriert oder zur Bildung von Profilteilen extrudiert, die nach Schneiden und/oder Zusammenfügen in den gewünschten Abmessungen direkt verwendet werden können, beispielsweise als Halbfertigprodukte für Luftreifen, insbesondere als Laufstreifen für Schwerlastfahrzeugreifen.

**[0093]** In den folgenden Versuchen ist das Isoprenelastomer Naturkautschuk und der anorganische verstärkende Füllstoff wird in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Menge von vorzugsweise 30 bis 100 pce verwendet. Alle getesteten Zusammensetzungen enthalten (in den Tabellen, die die Ergebnisse enthalten, nicht angegeben) Ruß N330 in einer geringen Menge (etwa 5 bis 6 pce), der als schwarzes Pigment oder UV-Schutzmittel verwendet wird.

### III-3. Charakterisierung

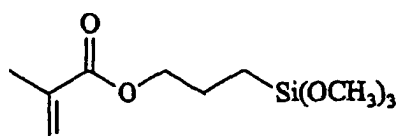
#### A) Versuch 1

**[0094]** Dieser Versuch soll die besseren Kupplungseigenschaften (anorganischer Füllstoff/Isoprenelastomer) in einer erfindungsgemäßen Mischung im Vergleich mit den folgenden Mischungen zeigen:

- einer Referenzzusammensetzung des Standes der Technik, in der als Kupplungsmittel ein herkömmliches Alkoxypolysulfid (TESPT) verwendet wird;
- einer weiteren Vergleichszusammensetzung, in der als Kupplungsmittel ein Alkoxysilan verwendet wird, das ebenfalls eine durch eine benachbarte Carbonylgruppe aktivierte, ethylenische Doppelbindung aufweist, nämlich das Trimethoxy-silylpropyl-methacrylat (abgekürzt TMSPM).

**[0095]** Zur Erinnerung, das TESPT ist das Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid der Formel  $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$ ; es ist beispielsweise von der Firma Degussa unter der Bezeichnung "Si69" (oder "X50S", das als Träger 50 % Ruß umfasst) oder von der Firma Witco unter der Bezeichnung "Silquest Al289" im Handel erhältlich (in beiden Fällen ist das im Handel erhältliche Gemisch ein Gemisch von Polysulfiden  $S_x$  mit einem Mittelwert für x, der in der Nähe von 4 liegt).

**[0096]** Das TMSPM ist beispielsweise von der Firma Hüls unter der Bezeichnung "Dynasytan Memo" im Handel erhältlich und entspricht bekanntlich der Formel (siehe z.B. die Druckschriften DE-A-4319142 oder US-A-5484848):



**[0097]** Es werden also drei Kautschukmischungen auf der Basis von Naturkautschuk hergestellt, die mit Kieselsäure verstärkt sind und als C-1 bis C-3 bezeichnet werden, wobei diese Mischungen für Laufstreifen für Schwerlastfahrzeugreifen dienen sollen.

**[0098]** Diese drei Mischungen sind, abgesehen von dem verwendeten Kupplungsmittel, identisch:

- Mischung C-1: TESPT;

- Mischung C-2: oben synthetisiertes (§ III-1) Citraconimido-alkoxysilan;
- Mischung C-3: TMSPM.

**[0099]** Die drei Organosilane werden in einem isomolaren Gehalt an Silicium getestet, d.h., man verwendet unabhängig von der getesteten Zusammensetzung die gleiche Molzahl an gegenüber der Kieselsäure und ihren Hydroxygruppen an der Oberfläche reaktiven Alkoxysilylfunktionen. In Bezug auf das Gewicht des Polyisoprens liegt der Silangehalt in allen drei Fällen unter 5 pci, wobei dieser Mengenanteil weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des anorganischen verstärkenden Füllstoffs, ausmacht.

**[0100]** In den Tabellen 1 und 2 sind die Formulierung der verschiedenen Mischungen (Tabelle 1 – Gehalt der verschiedenen Produkte, ausgedrückt in pce oder pci), ihre Eigenschaften vor und nach der Härtung (etwa 30 min bei 150 °C) angegeben; das Vulkanisationssystem besteht aus Schwefel und Sulfenamid. Die beigefügte [Fig. 1](#) zeigt die Kurven der Moduln (in MPa) in Abhängigkeit von der Dehnung (in %); diese Kurven werden als C1 bis C3 bezeichnet und entsprechen den Zusammensetzungen C-1 bis C-3.

**[0101]** Die Auswertung der verschiedenen Ergebnisse der Tabelle 2 und der [Fig. 1](#) führt zu den folgenden Schlussfolgerungen:

- die Anvulkanisationszeit (T5) ist in allen Fällen ausreichend lang (mehr als 20 min), sodass im Hinblick auf die Anvulkanisation eine große Sicherheitsmarge zur Verfügung steht;
- die Werte für die Mooney-Viskosität bleiben unabhängig von der betrachteten Zusammensetzung alle gering (höchstens 30 ME); dies zeigt eine sehr gute Verarbeitbarkeit der Mischungen im unvulkanisierten Zustand an;
- nach der Vulkanisation weist die erfindungsgemäße Mischung (C-2) die höchsten Werte des Moduls unter starker Deformation (M300) und das größte Verhältnis (M300/M100) auf, die dem Fachmann ganz klar die Qualität der Verstärkung durch den anorganischen Füllstoff zeigen;
- die Hystereseeigenschaften sind im Vergleich mit der Referenzzusammensetzung C-1 für die Mischung C-2 deutlich besser, wie der niedrigere Wert von  $\Delta G^*$  zeigt, der für einen geringeren Rollwiderstand steht;
- und schließlich zeigt die Mischung C-2 im Vergleich mit der Zusammensetzung C-3 einen besseren Kompromiss in Bezug auf die Eigenschaften Verstärkung und Hysterese.

**[0102]** Das bessere Gesamtverhalten der erfindungsgemäßen Mischung C-2 zeigt zusammenfassend eine hohe Qualität der Verknüpfung oder Kupplung des anorganischen verstärkenden Füllstoffs und des Isoprenelastomers.

**[0103]** Die [Fig. 1](#) bestätigt diese Feststellungen: die erfindungsgemäße Mischung (C-2) zeigt im Vergleich mit der Referenzmischung C-1 ein höheres Verstärkungsniveau für die größten Dehnungen (300 % und darüber) und im Vergleich mit der Referenzmischung C-3 unabhängig von der jeweiligen Dehnung immer eine bessere Verstärkung.

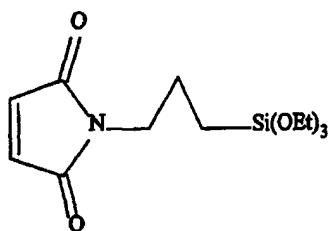
## B) Versuch 2

**[0104]** Dieser Versuch zeigt, dass mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die als Kupplungsmittel ein Citraconimido-alkoxysilan enthalten, im Vergleich mit bekannten Zusammensetzungen, in denen ein anderes Alkoxysilan verwendet wird, das ebenfalls eine durch eine benachbarte Carbonylgruppe aktivierte ethylenische Doppelbindung aufweist, nämlich ein Maleimido-alkoxysilan, ein besserer Eigenschaftskompromiss erzielt wird.

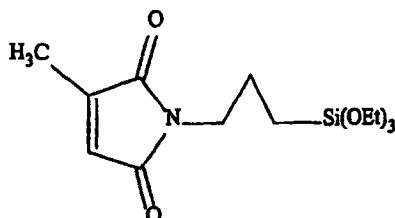
**[0105]** Hierzu werden zwei Kautschukmischungen auf der Basis von Naturkautschuk hergestellt, die mit Kieselsäure verstärkt sind, wobei die Zusammensetzungen für Laufstreifen für Luftreifen von Schwerlastfahrzeugen vorgesehen sind. Die beiden Zusammensetzungen sind, abgesehen von dem verwendeten Kupplungsmittel, identisch:

- Zusammensetzung C-4: Citraconimido-triethoxysilan (4,7 pce);
- Zusammensetzung C-5: Maleimido-triethoxysilan (4,5 pce).

**[0106]** Zur Erinnerung, das Maleimido-triethoxysilan hat bekanntlich die folgende Formel (siehe insbesondere die Patentanmeldungen JP-64-029385 und EP 0 982 311, die oben bereits genannt wurden):



**[0107]** Zum Vergleich mit der oben angegebenen Formel weist das Citraconimido-triethoxysilan die folgende Formel auf:



und unterscheidet sich somit nur durch die Gegenwart einer Methylgruppe (CH<sub>3</sub>) an der ethylenischen Doppelbindung anstelle eines Wasserstoffatoms.

**[0108]** In den Tabellen 3 und 4 sind die Formulierung der beiden Zusammensetzungen, ihre Eigenschaften vor und nach der Härtung (30 min, 150 °C) angegeben. Die Zusammensetzung C-4 entspricht der oben getesteten Zusammensetzung C-2. Die beiden Kupplungsmittel werden in einem isomolaren Gehalt an Triethoxysilanfunktionen verwendet. In Bezug auf das Gewicht des Polyisoprens liegt der Gehalt des Kupplungsmittels in beiden Fällen unter 5 pci, d.h., er macht weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des anorganischen verstärkenden Füllstoffs, aus.

**[0109]** Die verschiedenen Ergebnisse der Tabelle 4 zeigen, dass die Zusammensetzung C-4 im Vergleich mit der Vergleichsmischung C-5 einen besseren Eigenschaftskompromiss aufweist, mit:

- bestimmten Kupplungseigenschaften, die in etwa äquivalent sind, wie durch die ähnlichen Werte der Moduln M100, M300, des Verhältnisses M300/M100 und die Bruchspannung zu sehen ist;
- vor allem jedoch in überraschender Weise einer Mooney-Viskosität, die sehr deutlich kleiner ist (Verminderung um 42 ME).

**[0110]** Das Citraconimido-alkoxysilan führt also zu einer hervorragenden Qualität der Verknüpfung eines Isoprenelastomers und eines anorganischen Füllstoffs, wie aus dem oben angegebenen Versuch 1 ersichtlich ist, wobei es eine Verarbeitbarkeit im Rohzustand aufweist, die im Vergleich mit dem Maleimido-alkoxysilan trotz einer sehr ähnlichen chemischen Struktur sehr viel besser ist.

### C) Versuch 3

**[0111]** Dieser Versuch zeigt die günstige Wirkung der Erfindung in einer Zusammensetzung auf der Basis von Naturkautschuk, die einen anderen Typ von anorganischem verstärkenden Füllstoff enthält, nämlich ein hoch-dispergierbares Aluminiumoxid, wie es in der oben genannten Patentanmeldung EP-A-0810258 beschrieben ist.

**[0112]** Die beiden getesteten Zusammensetzungen sind abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch:

- Zusammensetzung C-6: Kupplungsmittel TESPT (4 pce);
- Zusammensetzung C-7: Citraconimido-alkoxysilan (4,7 pce).

**[0113]** Die Zusammensetzung C-6 ist in diesem Versuch die Vergleichszusammensetzung, die Zusammensetzung C-7 ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung. In den Tabellen 5 und 6 sind die Formulierung der beiden Mischungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Härtung angegeben. Die beigefügte [Fig. 2](#) zeigt die Kurven der Moduln (in MPa) in Abhängigkeit von der Dehnung (in %); diese Kurven werden als C6 und C7 bezeichnet und entsprechen den Zusammensetzungen C-6 und C-7.

**[0114]** Die Ergebnisse der Tabelle 6 zeigen wiederum im Vergleich mit dem herkömmlichen Kupplungsmittel TESPT die Überlegenheit des Citraconimido-alkoxysilans in einer Isoprenmatrix insgesamt, insbesondere mit:

- einer Viskosität im Rohzustand, einer Sicherheit in Bezug auf Anvulkanisation (T5) und Brucheigenschaften, die äquivalent sind, in Kombination mit
- Werten der Moduln M100, M300 und des Verhältnisses M100/M300, die höher sind, was klar eine bessere Kupplung zeigt und durch die Kurven C6 und C7 der [Fig. 2](#) bestätigt wird (die Kurve C7 liegt unabhängig von der jeweiligen Dehnung deutlich über der Kurve C6).

## D) Versuch 4

**[0115]** Dieser Versuch zeigt, dass das Kupplungsmittel Citraconimido-alkoxysilan, das in Kombination mit einem Isoprenelastomer besonders leistungsfähig ist, sich ohne ein solches Elastomer dagegen als unwirksam erweist, insbesondere wenn das verwendete Dienelastomer vollständig aus einem synthetischen Elastomer wie einem herkömmlichen SBR besteht, das beispielsweise in Laufstreifen von Personenkraftwagenreifen verwendet wird.

**[0116]** Für diesen Versuch werden drei Zusammensetzungen auf der Basis eines Elastomers NR und/oder SBR hergestellt, die mit Kieselsäure verstärkt sind, wobei in allen Zusammensetzungen als Kupplungsmittel ein Citraconimido-alkoxysilan verwendet wird. Diese Zusammensetzungen unterscheiden sich vor allen durch die Menge des verwendeten Naturkautschuks:

- Zusammensetzung C-8: 100 pce NR;
- Zusammensetzung C-9: 50 pce NR und 50 pce SBR;
- Zusammensetzung C-10: 100 pce SBR.

**[0117]** Nur die Zusammensetzungen C-8 und C-9 sind also erfindungsgemäß, die Vergleichszusammensetzung C-120 enthält kein Isoprenelastomer.

**[0118]** In den Tabellen 7 und 8 sind die Formulierung der Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Härtung angegeben. Der Mengenanteil der Kieselsäure wurde in den Zusammensetzungen C-9 und C-10 unter Berücksichtigung der Gegenwart des Dienelastomers SBR erhöht, bei dem bekanntlich ein höherer Gehalt eines anorganischen verstärkenden Füllstoffes als bei einem Isoprenelastomer nötig ist. Das Kupplungsmittel Citraconimido-alkoxysilan wird in einem in etwa konstanten Anteil (etwa 9,5 Gew.-%), bezogen auf die Kieselsäure-Menge, verwendet.

**[0119]** Die [Fig. 3](#) zeigt die Kurven der Moduln in Abhängigkeit von der Dehnung, wobei diese Kurven mit C8 bis C10 bezeichnet sind und zu den Zusammensetzungen C-8 bis C-10 gehören.

**[0120]** Aus den Ergebnissen der Tabelle 8 geht hervor, dass die Vergleichszusammensetzung C-10 (SBR) im Vergleich mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung C-8 (NR) neben einer Erhöhung der Viskosität (aufgrund der Art der getesteten Elastomere zu erwarten) nach der Härtung Eigenschaften zeigt, die deutlich schlechter sind, mit einer starken Verminderung der Werte für die Moduln unter starker Deformation, M100 und M300. Die [Fig. 3](#) bestätigt diese Ergebnisse, die Kurve C10 liegt nämlich ganz deutlich unter der Kurve C8, unabhängig von der betrachteten Dehnung.

**[0121]** Dies ist ein klarer Indikator für den Fachmann, dass in Falle der Zusammensetzung C-10 (die kein Isoprenelastomer enthält) eine unzureichende Kupplung zwischen dem Dienelastomer SBR und dem verstärkenden anorganischen Füllstoff erfolgt ist.

**[0122]** Hinsichtlich der erfindungsgemäßen Zusammensetzung C-9 wird darauf hingewiesen, dass die Verstärkungseigenschaften aufgrund der Gegenwart einer bestimmten Menge (50 pce) Isoprenelastomer nicht mehr so gut, aber noch zufrieden stellen sind (siehe Werte der Moduln M100 und M300, die den Werten der Zusammensetzung C-8 ähneln).

## E) Versuch 5

**[0123]** Dieser letzte Versuch erläutert eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, in der das Kupplungsmittel Citraconimido-alkoxysilan mit einem Bedeckungsmittel für den verstärkenden anorganischen Füllstoff kombiniert wird.

**[0124]** Indem insbesondere die Dispersion des anorganischen Füllstoffs in der Isoprenmatrix verbessert wird, kann die Wirksamkeit der Kupplung insgesamt verbessert werden, sodass die Menge des Citraconimido-alkoxysilans vermindert werden kann, ohne dass die Kupplungseigenschaften beeinträchtigt werden. Das Bede-

ckungsmittel ist vorzugsweise ein funktionalisiertes Polyorganosiloxan, insbesondere ein  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyorganosiloxan. Es wird gleichzeitig mit dem Citraconimido-alkoxysilan in die erfindungsgemäße Mischung (nichtproduktive Phase) eingearbeitet.

**[0125]** Es werden hierzu zwei Zusammensetzungen verglichen, die abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch sind:

- Zusammensetzung C-11: Kupplungsmittel TESPT (4 pce);
- Zusammensetzung C-12: Citraconimido-alkoxysilan (3 pce) + Bedeckungsmittel (1 pce).

**[0126]** Die Zusammensetzung C-11 dient in dem Versuch als Vergleich und entspricht der Vergleichsmischung C-1 des Versuchs 1 oben. Die Zusammensetzung C-12 ist die erfindungsgemäße Mischung; sie entspricht der Zusammensetzung C-2 des Versuchs 1 oben, allerdings mit dem Unterschied, dass der Mengenanteil des Citraconimido-alkoxysilans wegen der Gegenwart des Bedeckungsmittels um etwa 40 % (3 pce anstelle von 4,7 pce) vermindert wurde, wobei dieser Mengenanteil somit vorteilhaft weniger als 8 % (genauer 6 %), bezogen auf die Menge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, ausmacht.

**[0127]** In den Tabellen 9 und 10 sind die Formulierungen der verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation (150 °C, 25 min) angegeben.

**[0128]** Die Auswertung der Ergebnisse der Tabelle 10 zeigt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung C-12 trotz des stark verminderten Kupplungsmittel-Gehalts im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung C-11, bei der TESPT verwendet wird, insgesamt einen besseren Eigenschaftskompromiss aufweist:

- in beiden Fällen identische (und niedrige) Mooney-Viskosität;
- etwas höhere Sicherheit gegenüber Anvulkanisation;
- nach der Vulkanisation äquivalente Brucheigenschaften (Spannung und Dehnung);
- gleicher Kompromiss bezüglich der Hystereseigenschaften ( $\tan(\delta)_{\max}$  und  $\Delta G^*$ );
- schließlich Moduln (M100, M300) bei starker Deformation und ein Verhältnis (M300/M100), die etwas höher sind und für eine bessere Verstärkung und daher für eine bessere Kupplung zwischen dem Elastomer und dem verstärkenden anorganischen Füllstoff stehen.

**[0129]** Mit dem für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf der Basis eines Isoprenelastomers und eines verstärkenden anorganischen Füllstoffs gewählten Alkoxysilan können für die Zusammensetzungen zusammenfassend besonders gute Verstärkungseigenschaften im vulkanisierten Zustand in Kombination mit einer geringen Hysterese erzielt werden, wobei das Kupplungsmittel ihnen auch sehr gute Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit im Rohzustand (verminderte Viskosität) verleiht.

**[0130]** Dieses Alkoxysilan zeigt aufgrund seiner speziellen Citraconimidfunktion im Vergleich mit bekannten Alkoxysilanen vom Typ der Verbindungen mit einer aktivierten ethylenischen Doppelbindung nicht nur eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit, sondern in überraschender Weise auch im Vergleich mit dem Alkoxysilan-polysulfid TESPT eine deutlich bessere Wirksamkeit, wobei für die mit einem anorganischen Füllstoff, wie Kieselsäure, verstärkten Kautschukmischungen TESPT derzeit als Referenzkupplungsmittel angesehen wird.

**[0131]** Besonders vorteilhafte Anwendungen für die Erfindung sind Kautschukmischungen, die für die Herstellung von Laufstreifen für Luftreifen verwendbar sind, die gleichzeitig einen geringen Rollwiderstand und eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen, insbesondere wenn die Laufstreifen auf Polyisopren basieren und für Luftreifen für Kraftfahrzeuge vom Typ der Schwerlastfahrzeuge vorgesehen sind.



Tabelle 1

Zusammensetzung Nr.	C-1	C-2	C-3
NR (1)	100	100	100
Kieselsäure (2)	50	50	50
Silan (3)	4		-
Silan (4)	-	4,7	-
Silan (5)		-	3,7
ZnO	3	3	3
Stearinsäure	2,5	2,5	2,5
Antioxidationsmittel (6)	1,9	1,9	1,9
Schwefel	1,5	1,5	1,5
Beschleuniger (7)	1,8	1,8	1,8

(1) Naturkautschuk;

(2) Kieselsäure Typ "HD" – "Zeosil 1165MP" von der Firma Rhodia in Form von Mikroperlen (BET und CTAB: etwa 150 bis 160 m<sup>2</sup>/g);

(3) TESPT ("Si69" von der Firma Degussa);

(4) Citraconimido-alkoxysilan: N-(Propyltriethoxysilyl)citraconimid;

(5) Trimethoxysilylpropylmethacrylat ("Dynasytan Memo" der Firma Hüls);

(5) N-1,3-Dimethylbutyl-N-phenyl-p-phenylendiamin ("Santoflex 6-PPD" der Firma Flexsys);

(7) N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid ("Santocure CBS" der Firma Flexsys).

Tabelle 2

Zusammensetzung Nr. Eigenschaften vor der Vulkanisation:	C-1	C-2	C-3
Mooney (ME)	29	30	29
T5 (min)	22	30	30
Eigenschaften nach der Vulkanisation:			
M10 (MPa)	4,4	4,3	3,4
M100 (MPa)	1,7	1,6	1,2
M300 (MPa)	1,8	2,0	1,4
M300/M100	1,06	1,25	1,17
Bruchspannung (MPa)	29	29	30
Bruchdehnung (%)	605	580	673
$\tan(\delta)_{\max}$	0,18	0,19	0,19
$\Delta G^*$	2,1	1,8	1,6

Tabelle 3

Zusammensetzung Nr.	C-4	C-5
NR (1)	100	100
Kieselsäure (2)	50	50
Silan (4)	4,7	-
Silan (8)	-	4,5
ZnO	3	3
Stearinsäure	2,5	2,5
Antioxidationsmittel (6)	1,9	1,9
Schwefel	1,5	1,5
Beschleuniger (7)	1,8	1,8

(1) bis (7) idem Tabelle 1;

(8) Maleimido-alkoxysilan: N-(Propyltriethoxysilyl) maleimid

Tabelle 4

Zusammensetzung Nr. Eigenschaften vor der Vulkanisation:	C-4	C-5
Mooney (ME)	30	72
T5 (min)	30	30
Eigenschaften nach der Vulkanisation:		
M10 (MPa)	4,3	3,6
M100 (MPa)	1,6	1,7
M300 (MPa)	2,0	2,2
M300/M100	1,25	1,29
Bruchspannung (MPa)	29	29
Bruchdehnung (%)	580	465

Tabelle 5

Zusammensetzung Nr.	C-6	C-7
NR (1)	100	100
Aluminiumoxid (9)	80	80
Silan (3)	4	-
Silan (4)	-	4,7
ZnO	3	3
Stearinsäure	2,5	2,5
Antioxidationsmittel (6)	1,9	1,9
Schwefel	1,5	1,5
Beschleuniger (7)	1,8	1,8

(1) bis (7) idem Tabelle 1;

(9) Aluminiumoxid "Baikalox CR125" der Firma Baikowski in Pulverform (BET: etwa 105 m<sup>2</sup>/g).

Tabelle 6

Zusammensetzung Nr. Eigenschaften vor der Vulkanisation:	C-6	C-7
Mooney (ME)	43	43
T5 (min)	12	12
Eigenschaften nach der Vulkanisation:		
M10 (MPa)	4,0	5,0
M100 (MPa)	1,3	1,5
M300 (MPa)	1,2	1,6
M300/M100	0,92	1,07
Bruchspannung (MPa)	27	31
Bruchdehnung (%)	639	650

Tabelle 7

Zusammensetzung Nr.	C-8	C-9	C-10
NR (1)	100	50	-
SBR (10)	-	50	100
Kieselsäure (2)	50	65	80
Silan (4)	4,7	6,2	7,6
ZnO	3	3	3
aromatisches Öl (11)	-	18,75	37,5
DPG (12)	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	2,5	2,5	2,5
Antioxidationsmittel (6)	1,9	1,9	1,9
Schwefel	1,3	1,3	1,3
Beschleuniger (7)	1,9	1,9	1,9

(1) bis (7) idem Tabelle 1;

(10) SBR Lösung mit 77 % Butadieneinheiten (58 % 1-2; 23 % trans); 23 % Styroleinheiten; gestreckt mit 37,5 Gew.-% Öl (37,5 pce Öl auf 100 pce SBR<sub>troffen</sub>); ausgedrückt in SBR<sub>troffen</sub>; Tg = -29 °C;

(11) aromatisches Strecköl für SBR;

(12) Diphenylguanidin ("Vulcacit D" von der Firma BAYER).

Tabelle 8

Zusammensetzung Nr. Eigenschaften vor der Vulkanisation:	C-8	C-9	C-10
Mooney (ME)	30	56	57
T5 (min)	30	30	26
Eigenschaften nach der Vulkanisation:			
M10 (MPa)	4,3	6,0	5,9
M100 (MPa)	1,6	1,6	1,1
M300 (MPa)	2,0	1,8	1,1
M300/M100	1,25	1,13	1,0
Bruchspannung (MPa)	29	20	22
Bruchdehnung (%)	580	570	804

Tabelle 9

Zusammensetzung Nr.	C-11	C-12
NR (1)	100	100
Kieselsäure (2)	50	50
Silan (3)	4	-
Silan (4)	-	3
PDMS (13)	-	1
ZnO	3	3
Stearinsäure	2,5	2,5
Antioxidationsmittel (6)	1,9	1,9
Schwefel	1,5	1,5
Beschleuniger (7)	1,8	1,8

(1) bis (7) idem Tabelle 1;

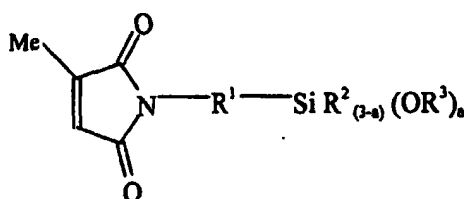
(13)  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polymethylsiloxan (Öl "Rhodorsil 48V50 von der Firma Rhodia).

Tabelle 10

Zusammensetzung Nr. Eigenschaften vor der Vulkanisation:	C-11	C-12
Mooney (ME)	29	30
T5 (min)	22	30
Eigenschaften nach der Vulkanisation:		
M10 (MPa)	4,4	4,8
M100 (MPa)	1,7	1,8
M300 (MPa)	1,8	2,1
M300/M100	1,06	1,17
Bruchspannung (MPa)	29	28
Bruchdehnung (%)	605	570
$\tan(\delta)_{\max}$	0,18	0,18
$\Delta G^*$	2,1	2,0

### Patentansprüche

1. Kautschukmischung auf der Basis mindestens eines Isoprenelastomers, eines anorganischen Füllstoffs als verstärkenden Füllstoff und eines Kupplungsmittels (anorganischer Füllstoff/Isoprenelastomer), **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kupplungsmittel ein Citraconimido-alkoxysilan der folgenden Formel ist (Me = Methyl):



worin "a" 1, 2 oder 3 bedeutet, R¹ eine zweiwertige Gruppe bedeutet, die die Bindung an das Siliciumatom sicherstellen soll, und R² und R³ einwertige Kohlenwasserstoffgruppen sind.

2. Mischung nach Anspruch 1, wobei das Isoprenelastomer unter Naturkautschuk, synthetischen cis-1,4-Polyisoprenen und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt ist.

3. Mischung nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei der Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs im Bereich von 10 bis 200 pce (Gewichtsteile auf einhundert Teile Elastomer oder Kautschuk) liegt.

4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Mengenanteil des Citraconimido-alkoxysilans über 0,5 pci (Gewichtsteile auf einhundert Teile Isoprenelastomer) liegt.

5. Mischung nach Anspruch 4, wobei der Mengenanteil des Citraconimido-alkoxysilans im Bereich von 1 bis 15 pci liegt.

6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Citraconimidoalkoxysilan unter den N-[(Alkyl(C<sub>1-3</sub>)-alkoxy(C<sub>1-3</sub>silyl)]-citraconimiden ausgewählt ist.

7. Mischung nach Anspruch 6, wobei das Citraconimidoalkoxysilan unter den N-[Propyl-alkoxy(C<sub>1-3</sub>silyl)]citraconimiden ausgewählt ist.

8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Mengenanteil des Citraconimido-alkoxysilans 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge des anorganischen verstärkenden Füllstoffs, ausmacht.

9. Mischung nach Anspruch 8, wobei der Mengenanteil des Citraconimido-alkoxysilans weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des anorganischen verstärkenden Füllstoffs, ausmacht.

10. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der anorganische verstärkende Füllstoff in einem überwiegenden Anteil aus Kieselsäure besteht.

11. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der anorganische verstärkende Füllstoff in einem überwiegenden Anteil aus Aluminiumoxid besteht.

12. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der anorganische verstärkende Füllstoff den gesamten verstärkenden Füllstoff bildet.

13. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, die ferner Ruß enthält.

14. Mischung nach Anspruch 13, wobei der Ruß in einer Menge von 5 bis 15 pce enthalten ist.

15. Mischung nach einem der Ansprüche 2 bis 14, wobei es sich bei dem Isoprenelastomer um Naturkautschuk handelt.

16. Mischung nach einem der Ansprüche 7 bis 15, wobei das Citraconimido-alkoxysilan ein N-(Propylethoxysilyl)-citraconimid ist.

17. Mischung nach Anspruch 16, wobei das Citraconimido-alkoxysilan das N-(Propyltriethoxysilyl) citraconimid ist.

18. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, die ferner ein Bedeckungsmittel für den anorganischen Füllstoff enthält.

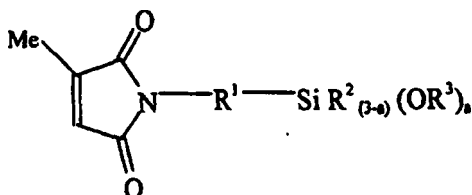
19. Mischung nach Anspruch 18, wobei das Bedeckungsmittel ein hydroxyliertes Polyorganosiloxan ist.

20. Mischung nach Anspruch 19, wobei das Bedeckungsmittel ein  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyorganosiloxan ist.

21. Mischung nach einem der Ansprüche 5 bis 20, wobei der Mengenanteil des Citraconimido-alkoxysilans unter 5 pce liegt.

22. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass sie im vulkanisierten Zustand vorliegt.

23. Verfahren zur Herstellung einer Elastormischung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Isoprenelastomer, mindestens ein anorganischer Füllstoff als verstärkender Füllstoff und als Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Isoprenelastomer) ein Citraconimido-alkoxysilan der folgenden Formel (Me = Methyl) eingebracht wird:



worin "a" 1, 2 oder 3 bedeutet, R¹ eine zweiwertige Gruppe bedeutet, die die Bindung an das Siliciumatom sicherstellen soll, und R² und R³ einwertige Kohlenwasserstoffgruppen sind, und dadurch, dass das Ganze in einem oder mehreren Schritten bis zum Erreichen einer Maximaltemperatur von 110 bis 190 °C thermomechanisch geknetet wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei die Maximaltemperatur beim Kneten im Bereich von 130 bis 180 °C liegt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 oder 24, wobei das Citraconimidoalkoxysilan unter den N-[(Alkyl(C<sub>1-3</sub>)-alkoxy(C<sub>1-3</sub>silyl)]-citraconimiden ausgewählt ist.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei das Citraconimido-alkoxysilan unter den N-[Propyl-alkoxy(C<sub>1-3</sub>)silyl]-citraconimiden ausgewählt ist.

27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei das Citraconimido-alkoxysilan ein N-(Propylethoxysilyl)-citraconimid ist.

28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei das Citraconimido-alkoxysilan das N-(Propyltriethoxysilyl)-citraconimid ist.

29. Luftreifen, der eine Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 22 enthält.

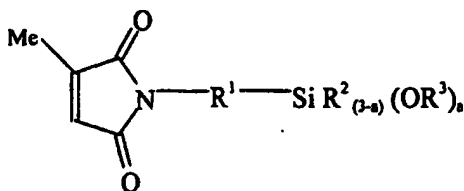
30. Halbfertigprodukt für Luftreifen, das eine Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 22 enthält, wobei dieses Halbfertigprodukt insbesondere unter den Laufstreifen, Unterplatten, die unter den Laufstreifen angebracht werden sollen, Scheitellagen, Seitenprofilen, Karkassenlagen, Reifenwülsten, Protektoren, Luftkammern und dichten Innengummis für schlauchlose Reifen ausgewählt ist.

31. Halbfertigprodukt nach Anspruch 30, bei dem es sich um einen Laufstreifen für Luftreifen handelt.

32. Luftreifen, der ein Halbfertigprodukt nach einem der Ansprüche 30 oder 31 enthält.

33. Lastkraftwagenreifen, der einen Laufstreifen nach Anspruch 31 enthält.

34. Verwendung eines Citraconimido-alkoxysilans der folgenden Formel (Me = Methyl) als Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Isoprenelastomer) in einer Elastormischung auf der Basis eines Isoprenelastomers, das mit einem anorganischen Füllstoff verstärkt ist:



worin "a" 1, 2 oder 3 bedeutet, R¹ eine zweiwertige Gruppe bedeutet, die die Bindung an das Siliciumatom sicherstellen soll, und R² und R³ einwertige Kohlenwasserstoffgruppen sind

35. Verwendung nach Anspruch 34, wobei das Citraconimidoalkoxysilan unter den N-[(Alkyl(C<sub>1-3</sub>)-alkoxy(C<sub>1-3</sub>)silyl)]-citraconimiden ausgewählt ist.

36. Verwendung nach Anspruch 35, wobei das Citraconimidoalkoxysilan unter den N-[Propyl-alkoxy(C<sub>1-3</sub>)silyl]-citraconimiden ausgewählt ist.

37. Verwendung nach Anspruch 36, wobei das Citraconimido-alkoxysilan ein N-(Propylethoxysilyl)-citraconimid ist.

38. Verfahren nach Anspruch 37, wobei das Citraconimido-alkoxysilan das N-(Propyltriethoxysilyl)-citraconimid ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

1/2

Fig. 1

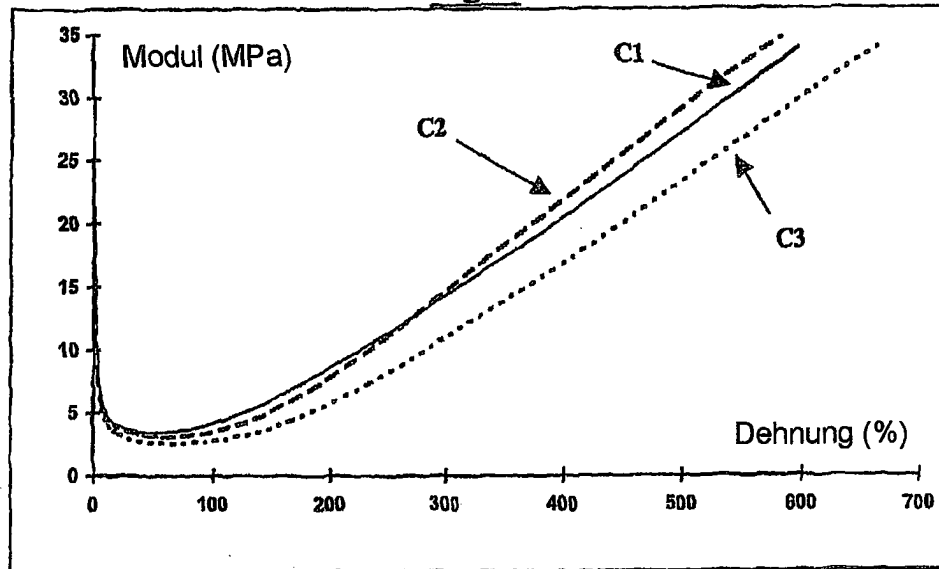


Fig. 2

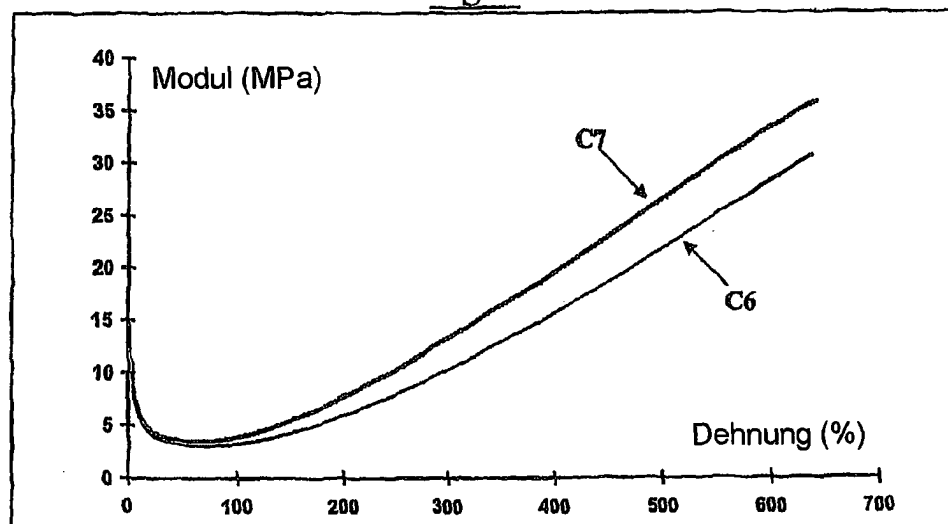




Fig. 3

