

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
15. Dezember 2016 (15.12.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/198177 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B60C 1/00 (2006.01) **C08L 9/06** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/056200
- (22) Internationales Anmeldedatum:
22. März 2016 (22.03.2016)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2015 210 424.9 8. Juni 2015 (08.06.2015) DE
- (71) Anmelder: **CONTINENTAL REIFEN
DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Vahrenwalder Str. 9,
30165 Hannover (DE).
- (72) Erfinder: **PAVON SIERRA, Viktoria**; Cordweg 12,
30419 Hannover (DE). **MÜLLER, Norbert**; Willi-
LochteWeg 7, 29336 Nienhagen (DE). **SÁ, Catarina**;
Seckbruch 1, 30916 Isernhagen (DE). **TORBRÜGGE,**
Thorsten; Kuhlmanns Kamp 23, 30855 Langenhagen
(DE). **VATTEROTT, Christoph**; Steinfeldstr. 10, 30826
Seelze (DE). **STARK, Anette**; Noltestr. 8, 30451
Hannover (DE).
- (74) Anwalt: **FINGER, Karsten**; Continental
Aktiengesellschaft, Intellectual Property, Postfach 169,
30001 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: RUBBER MIXTURE AND VEHICLE TIRES

(54) Bezeichnung : KAUSCHUKMISCHUNG UND FAHRZEUGREIFEN

(57) Abstract: The invention relates to a sulfur-crosslinkable rubber mixture, in particular for treads of vehicle tires, and to a vehicle tire. The rubber mixture contains: - at least one diene rubber and - at least one silicic acid and - at least one hydrocarbon resin, and - 1 to 40 phr of at least one liquid polybutadiene the end groups of which are organosilicon-modified, and has a weight-average molar mass Mw according to GPC of from 500 to 12000 g/mol.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzte Kautschukmischung, insbesondere für Laufstreifen von Fahrzeugreifen, und einen Fahrzeugreifen. Die Kautschukmischung enthält: - wenigstens einen Dienkautschuk und - wenigstens eine Kieselsäure und - wenigstens ein Kohlenwasserstoffharz und - 1 bis 40 phr zumindest eines flüssigen Polybutadiens, welches endständig organosilicium-modifiziert ist, und ein Gewichtsmittel Mw des Molekulargewichts gemäß GPC von 500 bis 12000 g/mol aufweist.



WO 2016/198177 A1

Beschreibung

Kautschukmischung und Fahrzeugreifen

- 5 Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für Laufstreifen von Fahrzeugreifen, und einen Fahrzeugreifen.

Da die Fahreigenschaften eines Reifens, insbesondere eines
10 Fahrzeugluftreifens, in einem großen Umfang von der Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens abhängig sind, werden besonders hohe Anforderungen an die Zusammensetzung der Laufstreifenmischung gestellt. Durch den teilweisen oder vollständigen Ersatz des Füllstoffes Ruß durch Kieselsäure in
15 Kautschukmischungen wurden die Fahreigenschaften in den vergangenen Jahren insgesamt auf ein höheres Niveau gebracht. Die bekannten Zielkonflikte der sich gegensätzlich verhaltenden Reifeneigenschaften bestehen allerdings auch bei kieselsäurehaltigen Laufstreifenmischungen weiterhin. So zieht eine
20 Verbesserung des Nassgriffs und des Trockenbremsens weiterhin in der Regel eine Verschlechterung des Rollwiderstandes, der Wintereigenschaften und des Abriebverhaltens nach sich.

Um die Zielkonflikte im Laufstreifen zu lösen, sind schon
25 vielfältige Ansätze verfolgt worden. So hat man beispielsweise unterschiedlichste, auch modifizierte Polymere, Harze, Weichmacher und hochdisperse Füllstoffe für Kautschukmischungen eingesetzt und man hat versucht, die Vulkanisateigenschaften durch Modifikation der Mischungsherstellung zu beeinflussen.
30

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

Aus der DE 3804908 A1 sind ebenfalls Laufstreifenmischungen auf Basis von Ruß als Füllstoff bekannt, die für gute Wintereigenschaften flüssiges Polybutadien enthalten.

Flüssiges Polybutadien mit hohem Vinylgehalt und einer hohen
5 Glasübergangstemperatur (T_g) wird in der EP 1035164 A für Reifenlaufstreifen als Ersatz für herkömmliche Weichmacheröle vorgeschlagen.

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

Die DE 102008058996 A1 und die DE102008058991 A1 offenbaren als Ersatz für übliche Weichmacheröle endständig amin-modifizierte
15 flüssige Polybutadiene bzw. carboxyl-endständig modifizierte flüssige Polybutadiene in Laufstreifenmischungen mit einer hohen Menge an Synthesekautschuk. Die Reifen sollen sich durch eine sehr gute Ausgewogenheit zwischen niedrigem Kraftstoffverbrauch und guten Hafteigenschaften und die Fähigkeit zur Unterdrückung
20 der Rissbildung am Boden von Profilrillen unter gleichzeitiger Wahrung der Verschleißfestigkeit auszeichnen.

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

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

Der vorliegenden Erfindung liegt nun daher die Aufgabe zugrunde, eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung bereitzustellen, die

eine Verbesserung im Zielkonflikt aus Rollwiderstand und Nassgriff bei gleichbleibenden sonstigen Reifeneigenschaften ermöglicht.

- 5 Gelöst wird diese Aufgabe durch eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthaltend:
- wenigstens einen Dienkautschuk und
 - wenigstens eine Kieselsäure und
 - wenigstens ein Kohlenwasserstoffharz und
 - 10 - 1 bis 40 phr zumindest eines flüssigen Polybutadiens, welches endständig organosilicium-modifiziert ist, und ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 500 bis 12000 g/mol aufweist.
- 15 Überraschenderweise weist die erfindungsgemäße Kautschukmischung durch die Kombination der Bestandteile eine Verbesserung im Zielkonflikt aus Rollwiderstand und Nassgriff auf. Überraschenderweise weist die erfindungsgemäße Kautschukmischung ferner eine verbesserte Verarbeitbarkeit auf, insbesondere eine
- 20 geringer Anfälligkeit gegenüber Scorch (frühzeitigen unerwünschten Vorvernetzung), insbesondere bei der Extrusion.

Eine weitere Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, besteht darin einen Fahrzeugreifen bereitzustellen, der

25 eine Verbesserung im Zielkonflikt aus Rollwiderstand und Nassgriff aufweist, ohne dass die sonstigen Reifeneigenschaften signifikant negativ beeinträchtigt werden.

Gelöst wird die Aufgabe dadurch, dass der Fahrzeugreifen in wenigstens einem Bauteil wenigstens ein Vulkanisat wenigstens

30 einer schwefelvernetzbaren Kautschukmischung mit oben genannten Merkmalen aufweist. Bevorzugt weist der Fahrzeugreifen die Kautschukmischung wenigstens im Laufstreifen auf, und hierbei bevorzugt in der Cap im Falle eines Laufstreifens mit einer Cap/Base-Konstruktion.

Unter „Cap“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der mit der Fahrbahn in Berührung kommende Teil des Laufstreifens zu verstehen, der radial außen angeordnet ist (Laufstreifenoberteil oder Laufstreifencap).

5 Unter „Base“ ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Teil des Laufstreifens zu verstehen, der radial innen angeordnet ist, und somit im Fahrbetrieb nicht oder nur am Ende des Reifenlebens mit der Fahrbahn in Berührung kommt (Laufstreifenunterteil oder Laufstreifenbase).

10

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

15

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

20

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

25

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

Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred parts of rubber by weight) ist dabei die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungsrezepturen. Die Dosierung der

Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird in dieser Schrift auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen hochmolekularen und dadurch festen Kautschuke bezogen. Das erfindungsgemäß enthaltene Polybutadien mit einem
5 Mw von 500 bis 12000 g/mol geht daher nicht als Kautschuk in die hundert Teile der phr-Berechnung ein.

Die in dieser Schrift verwendete Angabe phf (parts per hundred parts of filler by weight) ist dabei die in der Kautschukindustrie gebräuchliche Mengenangabe für Kupplungsagenzien für Füll-
10 stoffe.

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

Die Bestimmung des Gewichtsmittels Mw und des Zahlenmittels Mn sowie des Zentrifugenmittelwertes Mz des Molekulargewichtes der Polymere sowie der Kohlenwasserstoffharze erfolgt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC mit Tetrahydrofuran (THF)
20 als Elutionsmittel bei 40 °C, Apparat PPS, kalibriert mit Polystyrol-Standard; Größenausschlußchromatographie; engl. SEC = size exclusion chromatography in Anlehnung an BS ISO 11344:2004).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Abkürzung Mw für
25 das Gewichtsmittel des Molekulargewichts verwendet.

Erfindungswesentlich enthält die schwefelvernetzbbare Kautschukmischung wenigstens ein flüssiges Polybutadien, welches endständig organosilicium-modifiziert ist und ein Gewichts-
30 mittel Mw des Molekulargewichts gemäß GPC von 500 bis 12000 g/mol aufweist. Hierbei beinhaltet der Wertebereich des Mw, dass es sich bei Raumtemperatur um ein flüssiges Polybutadien handelt. Der Einfachheit halber wird deshalb im Rahmen der vorliegenden

Erfindung auch der kurze Ausdruck „flüssiges Polybutadien“ verwendet.

Die Angabe des Mw bezieht sich hierbei auf das Polybutadien inklusive der Organosilicium-Modifizierung.

5

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



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

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

30

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

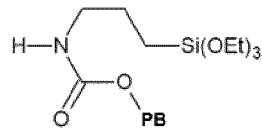


wobei in Formel II) Y eine Alkylkette $(-CH_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 8 ist und X eine funktionelle Gruppe, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ester, Ether, Urethan, Harnstoff, Amin, Amid, Thioether, Thioester, ist.

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

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist das flüssige Polybutadien mit einem Rest gemäß Formel II) modifiziert, bei dem X = Propyl ($n = 3$) und Y = Urethan $(-N(H)-C(O)-O-)$ und die Reste R^1 , R^2 und R^3 alle eine Ethoxygruppe (OEt) sind.

Hiermit ergibt sich als bevorzugte Strukturformel des organosilicium-modifizierten flüssigen Polybutadiens die Formel III)



III)

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

Das flüssige Polybutadien weist ein Mw von 500 bis 12000 g/mol auf. Hiermit ergeben sich sehr gute Eigenschaften hinsichtlich des Rollwiderstandes sowie der Verarbeitbarkeit, da Mw unter 12000 eine Flüssigdosierung aufgrund der niedrigen Viskositäten erlauben.

Besonders bevorzugt weist das flüssige Polybutadien ein Mw von 1000 bis 9000 g/mol auf. Hiermit ergeben sich wiederum besonders gute Eigenschaften hinsichtlich des Rollwiderstandes sowie der Verarbeitbarkeit.

Das flüssige Polybutadien weist bevorzugt eine Glasübergangstemperatur T_g gemäß DSC (Apparat Mettler Toledo; Messung von +70 °C bis -150 °C, Temperaturänderung von 10 K/min; Bestimmung des Glasübergangspunktes analog ISO-FDIS 11357-2)

- 5 von -85 bis -30 °C, besonders bevorzugt -60 bis -40 °C auf.
Hiermit ergeben sich besonders gute Rollwiderstandsindikatoren.

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

Das flüssige Polybutadien weist bevorzugt einen 1,4-trans-Anteil von 5 bis 30 % (bezogen auf die Monomere der Polymerkette des Polybutadiens), besonders bevorzugt von 10 bis 25 %, auf.
15

Der cis-Anteil des flüssigen Polybutadiens beträgt bevorzugt 5 bis 30 % (bezogen auf die Monomere der Polymerkette des Polybutadiens), besonders bevorzugt 10 bis 25 %.

Die Merkmale der Mikrostruktur wie 1,4-trans-Anteil, Vinyl-Gehalt, cis-Anteil werden nach erfolgter Synthese des flüssigen Polybutadiens (s. unten) mittels ^{13}C -NMR (90,5628 MHz; Relaxationsagens $\text{Cr}(\text{acac})_3$; Lösungsmittel CDCl_3 , Bruker 360 MHz) bestimmt.
20

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

30 Die Menge des flüssigen Polybutadiens beträgt 1 bis 40 phr, bevorzugt 2 bis 17 phr, besonders bevorzugt 5 bis 15 phr.
Insbesondere mit einer Menge von 2 bis 17 phr, besonders bevorzugt 5 bis 15 phr, wird die Aufgabe der Verbesserung im Zielkonflikt

aus Rollwiderstand und Nassgriff und einer guten
Verarbeitbarkeit besonders gut gelöst.

Erfindungsgemäß enthält die Kautschukmischung wenigstens ein
5 Kohlenwasserstoffharz. Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße
Kautschukmischung 3 bis 300 phr, besonders bevorzugt 3 bis 150
phr, ganz besonders bevorzugt 3 bis 100 phr, wiederum ganz
besonders bevorzugt 3 bis 85 phr wenigstens eines Kohlenwas-
serstoffharzes.

10 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung
enthält die Kautschukmischung 5 bis 15 phr wenigstens eines
Kohlenwasserstoffharzes.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der
Erfindung enthält die Kautschukmischung 40 bis 300 phr, be-
15 vorzugt 51 bis 150 phr, besonders bevorzugt 51 bis 85 phr,
wenigstens eines Kohlenwasserstoffharzes.

Dem Fachmann ist klar, dass Kohlenwasserstoffharze Polymere
sind, die aus Monomeren aufgebaut sind, wobei das Kohlenwas-
serstoffharz durch die Verknüpfung der Monomere zueinander
20 formal aus Derivaten der Monomere aufgebaut ist. Diese Koh-
lenwasserstoffharze zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung
jedoch nicht zu den Kautschuken. Der Begriff „Kohlenwasser-
stoffharze“ umfasst im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Harze,
die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome aufweisen sowie
25 optional Heteroatome, wie insbesondere Sauerstoffatome, auf-
weisen können.

Das Kohlenwasserstoffharz kann ein Homopolymer oder ein
Copolymer sein. Unter Homopolymer wird in der vorliegenden
Anmeldung ein Polymer verstanden, welches gemäß Römpp Online
30 Version 3.28 „aus Monomeren nur einer Art entstanden ist“.
Unter Copolymer wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein
Polymer verstanden, welches aus mehreren, d.h. zwei oder mehr,
verschiedenen Monomeren aufgebaut ist. Im Rahmen der vorlie-

genden Erfindung kann das Kohlenwasserstoffharz daher z.B. auch ein Copolymer aus drei verschiedenen Monomeren sein.

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

Bei den Aromaten (aromatische Monomere) kann es sich beispielsweise um alpha-Methylstyrol und/oder Styrol und/oder Vinyltoluol und/oder Inden und/oder Cumaron und/oder Methylinde und/oder Methylcumaron und/oder Phenol handeln.

Gemäß Römpp Online Lexikon, Version 3.36 ist der Begriff „Olefine“ die „Gruppenbezeichnung für acyclische und cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren reaktiven C=C-Doppelbindungen im Molekül, die heute besser als Alkene bzw. Cycloalkene bezeichnet werden, in weiterem Sinne auch Bezeichnung für deren substituierte Derivate...“ Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden daher ungesättigte Terpene, Alkene und Cycloalkene unter den Oberbegriff Olefine zusammengefasst. Bei den Alkenen kann es sich beispielsweise um 1-Buten und/oder 2-Buten und/oder Butadien handeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Kohlenwasserstoffharz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C₅-Harzen und/oder Kohlenwasserstoffharzen aus alpha-Methylstyrol und Styrol.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Kohlenwasserstoffharz ein aliphatisches C₅-Harz. Mit wenigstens einem derartigen Kohlenwasserstoffharz werden in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung besonders gute Eigenschaften

hinsichtlich des Zielkonfliktes aus Rollwiderstand und Nassgriff erzielt.

Bei den aliphatischen C₅-Monomeren kann es sich um Monomere der C₅-Erdölfraction, z.B. Isopren, und/oder Monomere der Terpene und/oder Cycloolefine und/oder Olefine, wie z.B. Penten, handeln. Unter C₅ ist zu verstehen, dass diese Monomere aus fünf Kohlenstoffatomen aufgebaut sind.

Ferner ist dem Fachmann bekannt, dass die C₅-Erdölfraction außer aliphatischen Monomeren mit fünf Kohlenstoffatomen andere aliphatische Monomere (Bausteine) mit z.B. vier, also C₄-Monomere, oder sechs Kohlenstoffatomen, C₆-Monomere, enthalten kann.

Der Einfachheit halber werden diese, also z.B. C₄- und C₆-Monomere, im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter den weiteren Monomeren genannt und als aliphatische ungesättigte C₄-Monomere bzw. aliphatische ungesättigte C₆-Monomere bezeichnet.

Das oder die aliphatischen C₅-Monomer(e) sind ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Isopren und/oder trans-1,3-Pentadien und/oder cis-1,3-Pentadien und/oder 2-Methyl-2-buten und/oder 1-Penten und/oder 2-Penten.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist das bzw. sind die aliphatischen C₅-Monomere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Isopren und/oder trans-1,3-Pentadien und/oder cis-1,3-Pentadien und/oder 2-Methyl-2-buten und/oder 1-Penten und/oder 2-Penten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Kohlenwasserstoffharz ein Kohlenwasserstoffharz aus alpha-Methylstyrol und Styrol.

Das in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung enthaltene Kohlenwasserstoffharz, weist bevorzugt einen Erweichungspunkt

gemäß ASTM E 28 (Ring und Ball) von 60 bis 200 °C, bevorzugt 60 bis 150 °C, besonders bevorzugt 60 bis 120 °C, ganz besonders bevorzugt 60 bis 99 °C, und wiederum ganz besonders bevorzugt 80 bis 99 °C auf.

5

Weiterhin weist das in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung enthaltene Kohlenwasserstoffharz bevorzugt ein Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von 500 bis 4000 g/mol, besonders bevorzugt 1000 bis 3000 g/mol, ganz besonders bevorzugt 1300 bis 2500 g/mol, wiederum besonders bevorzugt 1500 bis 2200 g/mol, wiederum ganz besonders bevorzugt 1500 bis 1900 g/mol, auf.

Weiterhin weist das in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung enthaltene Kohlenwasserstoffharz bevorzugt ein Molekulargewicht M_z (Zentrifugenmittelwert) von 2500 bis 10000 g/mol, besonders bevorzugt 2500 bis 5000 g/mol, ganz besonders bevorzugt 3000 bis 4500 g/mol, wiederum besonders bevorzugt 3200 bis 4300 g/mol, wiederum ganz besonders bevorzugt 3400 bis 4100 g/mol.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält wenigstens einen Dienkautschuk mit einem im Gegensatz zum flüssigen Polybutadien vergleichsweise hohen Molekulargewicht und zwar einem Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 5000000 g/mol. Dieser wenigstens eine Dienkautschuk stellt die hochmolekulare Kautschukkomponente dar, die die Hundert Teile bei der Berechnung der phr-Bezugsgröße darstellt, wobei auch ein Gemisch verschiedener Dienkautschuke, wie unten beschrieben, denkbar ist und die Summe aller hochmolekularen Dienkautschuke 100 phr ergibt.

30

Als Dienkautschuke werden Kautschuke bezeichnet, die durch Polymerisation oder Copolymerisation von Dienen und/oder Cycloalkenen entstehen und somit entweder in der Hauptkette oder in den Seitengruppen C=C-Doppelbindungen aufweisen.

Bei dem wenigstens einen Dienkautschuk handelt es sich um natürliches Polyisopren und/oder synthetisches Polyisopren und/oder Polybutadien (Butadien-Kautschuk) und/oder Styrol-Butadien-Copolymer (Styrol-Butadien-Kautschuk) und/oder
5 epoxidiertes Polyisopren und/oder Styrol-Isopren-Kautschuk und/oder Halobutyl-Kautschuk und/oder Polynorbornen und/oder Isopren-Isobutylene-Copolymer und/oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und/oder Nitril-Kautschuk und/oder Chloropren-Kautschuk und/oder Acrylat-Kautschuk
10 und/oder Fluor-Kautschuk und/oder Silikon-Kautschuk und/oder Polysulfid-Kautschuk und/oder Epichlorhydrin-Kautschuk und/oder Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer und/oder hydrierten Acrylnitrilbutadien-Kautschuk und/oder hydrierten Styrol-Butadien-Kautschuk.
15 Insbesondere Nitrilkautschuk, hydrierter Acrylnitrilbutadienkautschuk, Chloroprenkautschuk, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk kommen bei der Herstellung von technischen Gummiartikeln, wie Gurte, Riemen und Schläuche,
20 und/oder Schuhsohlen zum Einsatz.

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

Bei dem natürlichen und/oder synthetischen Polyisopren kann es sich sowohl um cis-1,4-Polyisopren als auch um 3,4-Polyisopren
30 handeln. Bevorzugt ist allerdings die Verwendung von cis-1,4-Polyisoprenen mit einem cis 1,4 Anteil > 90 Gew.-%. Zum einen kann solch ein Polyisopren durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von fein verteilten Lithiumalkylen erhalten

werden. Zum anderen handelt es sich bei Naturkautschuk (NR) um ein solches cis-1,4 Polyisopren, der cis-1,4-Anteil im Naturkautschuk ist größer 99 Gew.-%.

Ferner ist auch ein Gemisch eines oder mehrerer natürlichen Polyisoprene mit einem oder mehreren synthetischen Polyisoprene denkbar.

Das natürliche und/oder synthetische Polyisopren weisen bevorzugt ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 250000 bis 5000000 g/mol auf und gehören erfindungsgemäß somit zu den hochmolekularen Kautschuken, die in die Hundert Teile bei der Berechnung der phr-Bezugsgröße eingehen.

Bei dem Styrol-Butadien-Kautschuk (Styrol-Butadien-Copolymer) kann es sich sowohl um lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) als auch um emulsionspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuk (ESBR) handeln, wobei auch ein Gemisch aus wenigstens einem SSBR und wenigstens einem ESBR eingesetzt werden kann. Die Begriffe „Styrol-Butadien-Kautschuk“ und „Styrol-Butadien-Copolymer“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet. Bevorzugt sind in jedem Fall Styrol-Butadien-Copolymere mit einem M_w von 250000 bis 600000 g/mol (zweihundertfünfzigtausend bis sechshunderttausend Gramm pro Mol).

Das oder die eingesetzte(n) Styrol-Butadien-Copolymere kann/können mit Modifizierungen und Funktionalisierungen endgruppenmodifiziert und/oder entlang der Polymerketten funktionalisiert sein. Bei der Modifizierung kann es sich um solche mit Hydroxy-Gruppen und/oder Ethoxy-Gruppen und/oder Epoxy-Gruppen und/oder Siloxan-Gruppen und/oder Amino-Gruppen und/oder Aminosiloxan und/oder Carboxy-Gruppen und/oder Phthalocyanin-Gruppen und/oder Silan-Sulfid-Gruppen handeln. Es kommen aber auch weitere, der fachkundigen Person bekannte, Modifizierungen, auch als Funktionalisierungen bezeichnet, in

Frage. Bestandteil solcher Funktionalisierungen können Metallatome sein.

Bei dem Butadien-Kautschuk (= BR, Polybutadien) kann es sich um
5 alle dem Fachmann bekannten Typen handeln mit einem Mw von 250000
bis 5000000 g/mol. Darunter fallen u.a. die sogenannten high-cis-
und low-cis-Typen, wobei Polybutadien mit einem cis-Anteil
größer oder gleich 90 Gew.-% als high-cis-Typ und Polybutadien
mit einem cis-Anteil kleiner als 90 Gew.-% als low-cis-Typ
10 bezeichnet wird. Ein low-cis-Polybutadien ist z.B. Li-BR
(Lithium-katalysierter Butadien-Kautschuk) mit einem cis-Anteil
von 20 bis 50 Gew.-%. Mit einem high-cis BR werden besonders gute
Abriebeigenschaften sowie eine niedrige Hysterese der Kaut-
schukmischung erzielt.

15 Das eingesetzte Polybutadien kann mit den oben beim Sty-
rol-Butadien-Kautschuk genannten Modifizierungen und Funk-
tionalisierungen endgruppenmodifiziert und/oder entlang der
Polymerketten funktionalisiert sein.

20 Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Er-
findung enthält die Kautschukmischung natürliches Polyisopren
(NR) und SSBR. Bevorzugt sind hierbei Mengen von 1 bis 50 phr,
besonders bevorzugt 5 bis 35 phr NR, ganz besonders bevorzugt 15
bis 35 phr NR, und entsprechend 50 bis 99 phr SSBR, besonders
25 bevorzugt 65 bis 95 phr SSBR, ganz besonders bevorzugt 65 bis 85
phr SSBR.

Hiermit ergeben sich besonders gute Eigenschaften hinsichtlich
der zu lösenden Aufgabe und zudem eine verbesserte
Prozessierbarkeit, insbesondere Mischbarkeit und
30 Extrusionsverhalten, der Kautschukmischung.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält wenigstens eine
Kieselsäure. Bevorzugt enthält die Kautschukmischung 20 bis 200

phr, besonders bevorzugt 40 bis 165 phr, zumindest einer Kieselsäure.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung 70 bis 100 phr zumindest einer
5 Kieselsäure.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung 90 bis 120 phr zumindest einer Kieselsäure.

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

Bei den Kieselsäuren kann es sich um die dem Fachmann bekannten Kieselsäuren, die als Füllstoff für Reifenkautschukmischungen
15 geeignet sind, handeln. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn eine fein verteilte, gefällte Kieselsäure verwendet wird, die eine Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN ISO 9277 und DIN 66132) von 35 bis 350 m²/g, bevorzugt von 60 bis 260 m²/g, besonders bevorzugt von 120 bis 230 m²/g, und eine
20 CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 400 m²/g, bevorzugt von 60 bis 250 m²/g, besonders bevorzugt von 120 bis 230 m²/g, aufweist. Derartige Kieselsäuren führen z. B. in Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen zu besonders guten physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate. Außerdem können sich
25 dabei Vorteile in der Mischungsverarbeitung durch eine Verringerung der Mischzeit bei gleichbleibenden Produkteigenschaften ergeben, die zu einer verbesserten Produktivität führen. Als Kieselsäuren können somit z. B. sowohl jene des Typs Ultrasil® VN3 (Handelsname) der Firma Evonik als auch hoch
30 dispergierbare Kieselsäuren, so genannte HD-Kieselsäuren (z.B. Zeosil® 1165 MP der Firma Solvay), zum Einsatz kommen.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform frei von Ruß, d.h. sie enthält 0 phr Ruß.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann sie
5 ferner wenigstens einen Ruß in Mengen von 0,1 bis 30 phr, bevorzugt 0,1 bis 10 phr, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 phr, enthalten. Falls Ruß enthalten ist, ist eine geringe Menge von 0,1 bis 5 phr zwecks verbesserter Rollwiderstandsindikatoren besonders bevorzugt.

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

Hiermit werden für die Anwendung im Fahrzeugreifen besonders gute Rollwiderstandsindikatoren (Rückprallelastizität bei 70 °C) bei guten sonstigen Reifeneigenschaften erzielt.

20 Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann neben Kieselsäure und ggf. Ruß noch weitere bekannte polare und/oder unpolare Füllstoffe, wie Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele, enthalten.

Weiterhin sind Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes (CNT)
25 inklusive diskreter CNTs, sogenannte hollow carbon fibers (HCF) und modifizierte CNT enthaltend eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie Hydroxy-, Carboxy und Carbonyl-Gruppen) denkbar. Auch Graphit und Graphene sowie sogenannte „carbon-silica dual-phase filler“ sind als Füllstoff denkbar.

30 Zinkoxid gehört im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht zu den Füllstoffen.

Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zur Anbindung der Kieselsäure und anderer ggf. vorhandener polarer Füllstoffe an

den Dienkautschuk können Silan-Kupplungsagenzien in Kautschukmischungen eingesetzt werden. Hierbei können ein oder mehrere verschiedene Silan-Kupplungsagenzien in Kombination miteinander eingesetzt werden. Die Kautschukmischung kann somit
5 ein Gemisch verschiedener Silane enthalten.

Die Silan-Kupplungsagenzien reagieren mit den oberflächlichen Silanolgruppen der Kieselsäure oder anderen polaren Gruppen während des Mischens des Kautschuks bzw. der Kautschukmischung (in situ) oder bereits vor der Zugabe des Füllstoffes zum

10 Kautschuk im Sinne einer Vorbehandlung (Vormodifizierung). Als Silan-Kupplungsagenzien können dabei alle dem Fachmann für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten

Silan-Kupplungsagenzien verwendet werden. Solche aus dem Stand der Technik bekannten Kupplungsagenzien sind bifunktionelle

15 Organosilane, die am Siliciumatom mindestens eine Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Phenoxygruppe als Abgangsgruppe besitzen und die als andere Funktionalität eine Gruppe aufweisen, die gegebenenfalls nach Spaltung eine chemische Reaktion mit den Doppelbindungen des Polymers eingehen kann. Bei der letztge-

20 nannten Gruppe kann es sich z. B. um die folgenden chemischen Gruppen handeln:

-SCN, -SH, -NH₂ oder -S_x- (mit x = 2 bis 8).

So können als Silan-Kupplungsagenzien z. B.

3-Mercaptopropyltriethoxysilan,

25 3-Thiocyanato-propyltrimethoxysilan oder

3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide mit 2 bis 8 Schwefelatomen, wie z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), das entsprechende Disulfid (TESPD) oder auch Gemische aus den Sulfiden mit 1 bis 8 Schwefelatomen mit unterschiedlichen
30 Gehalten an den verschiedenen Sulfiden, verwendet werden. TESPT kann dabei beispielsweise auch als Gemisch mit Industrieruß (Handelsname X50S® der Firma Evonik) zugesetzt werden.

Bevorzugt wird ein Silan-Gemisch eingesetzt, welches zu 40 bis 100 Gew.-% Disulfide, besonders bevorzugt 55 bis 85 Gew.-%

Disulfide und ganz besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-% Disulfide enthält. Ein solches Gemisch ist z.B. unter dem Handelsnamen Si 261® der Firma Evonik erhältlich, welches z.B. in der DE 102006004062 A1 beschrieben ist.

- 5 Auch geblockte Mercaptosilane, wie sie z. B. aus der WO 99/09036 bekannt sind, können als Silan-Kupplungsagens eingesetzt werden. Auch Silane, wie sie in der WO 2008/083241 A1, der WO 2008/083242 A1, der WO 2008/083243 A1 und der WO 2008/083244 A1 beschrieben sind, können eingesetzt werden. Verwendbar sind z. B. Silane, die
- 10 unter dem Namen NXT (z.B. 3-(Octanoylthio)-1-Propyl-Triethoxysilan) in verschiedenen Varianten von der Firma Momentive, USA, oder solche, die unter dem Namen VP Si 363® von der Firma Evonik Industries vertrieben werden.
- 15 Ferner ist es denkbar, dass eines der oben genannten Mercaptosilane, insbesondere 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, in Kombination mit Verarbeitungshilfsmitteln (die unten aufgeführt sind), insbesondere PEG-Carbonsäureester, eingesetzt werden.
- 20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung eine Kombination aus 3-Mercaptopropyltriethoxysilan und PEG-Carbonsäureester, wodurch besonders gute Eigenschaften ergeben, und zwar insbesondere im Hinblick auf die zu lösende technische Aufgabe sowie
- 25 insgesamt ein gutes Eigenschaftsniveau hinsichtlich der sonstigen Eigenschaften.
- Weiterhin kann die Kautschukmischung weitere Aktivatoren und/oder Agenzien für die Anbindung von Füllstoffen, insbesondere Ruß, enthalten. Hierbei kann es sich beispielsweise um
- 30 die z.B. in der EP 2589619 A1 offenbarte Verbindung S-(3-Aminopropyl)Thioschwefelsäure und/oder deren Metallsalze handeln, wodurch sich insbesondere bei der Kombination mit wenigstens einem Ruß als Füllstoff sehr gute physikalische Eigenschaften der Kautschukmischung ergeben.

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

5

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Kautschukmischung wenigstens ein Silan-Kupplungsagens wie oben beschrieben, wobei das Organosilicium-modifizierte flüssige Polybutadien im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht hierzu zählt. Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung somit das Organosilicium-modifizierte flüssige Polybutadien und wenigstens ein Silan-Kupplungsagens, welches bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend

10

15

3-(Octanoylthio)-1-Propyl-Triethoxysilan und 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT) und 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (TESPD). Bei den Triethoxysilylpropylsulfiden ist wie oben beschrieben auch ein Gemisch mit anderen Sulfiden denkbar, wobei ein Anteil von S₂-Silan (Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid) von 40 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Silan bevorzugt ist. Hiermit ergeben sich besonders gute Rollwiderstandsindikatoren in Kombination mit sehr guten sonstigen Reifeneigenschaften sowie eine gute Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung.

20

25

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorteilhaft, wenn die Kautschukmischung wenigstens einen Weichmacher (zusätzlich zu dem genannten flüssigen Polybutadien) enthält, wobei die Gesamtmenge an Weichmacher bevorzugt 1 bis 90 phr, besonders bevorzugt 5 bis 70 phr, ganz besonders bevorzugt 15 bis 60 phr, beträgt. Hierdurch ergibt sich insbesondere in Kombination mit den oben genannten Bestandteilen eine besonders gute Prozessierbarkeit der Kautschukmischung, insbesondere der

30

Extrudate vor der Vernetzung, bei gleichzeitig guten Rollwiderstandsindikatoren.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Weichmachern gehören alle dem Fachmann bekannten Weichmacher wie aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher, wie z.B. MES (mild extraction solvate) oder RAE (Residual Aromatic Extract) oder TDAE (treated distillate aromatic extract), oder Rubber-to-Liquid-Öle (RTL) oder Biomass-to-Liquid-Öle (BTL) bevorzugt mit einem Gehalt an polyzyklischen Aromaten von weniger als 3 Gew.-% gemäß Methode IP 346 oder Rapsöl oder Faktisse oder Flüssig-Polymere, die nicht dem oben beschriebenen modifizierten flüssigen Polybutadien entsprechen und deren mittleres Molekulargewicht (Bestimmung per GPC = gel permeation chromatography, in Anlehnung an BS ISO 11344:2004) zwischen 500 und 20000 g/mol liegt. Werden in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zusätzliche Flüssig-Polymere als Weichmacher eingesetzt, so gehen diese ebenfalls nicht als Kautschuk in die Berechnung der Zusammensetzung der Polymermatrix ein.

Der Weichmacher ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben genannten Weichmachern.

Mineralöle sind als Weichmacher besonders bevorzugt.

Bei der Verwendung von Mineralöl ist dieses bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus DAE (Destillated Aromatic Extracts) und/oder RAE (Residual Aromatic Extract) und/oder TDAE (Treated Destillated Aromatic Extracts) und/oder MES (Mild Extracted Solvents) und/oder naphthenische Öle.

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

Des Weiteren kann die Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten, die bei deren Herstellung

bevorzugt in wenigstens einer Grundmischstufe zugegeben werden.

Zu diesen Zusatzstoffen zählen

a) Alterungsschutzmittel, wie z. B.

N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin (6PPD),

5 N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD),

N,N'-Ditolyl-p-phenylendiamin (DTPD),

N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD),

2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ),

b) Aktivatoren, wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren (z. B.

10 Stearinsäure) oder Zinkkomplexe wie z.B. Zinkethylhexanoat,

c) Wachse,

d) Mastikationshilfsmittel, wie z. B.

2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD) und

e) Verarbeitungshilfsmittel, wie z.B. Fettsäuresalze, wie z.B.

15 Zinkseifen, und Fettsäureester und deren Derivate.

Der Mengenanteil der Gesamtmenge an weiteren Zusatzstoffen beträgt 3 bis 150 phr, bevorzugt 3 bis 100 phr und besonders bevorzugt 5 bis 80 phr.

20 Im Gesamtmengenanteil der weiteren Zusatzstoffe finden sich noch 0,1 bis 10 phr, bevorzugt 1 bis 8 phr, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 phr, Zinkoxid (ZnO).

Hierbei kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Typen an Zinkoxid handeln, wie z.B. ZnO-Granulat oder -Pulver. Das

25 herkömmlicherweise verwendete Zinkoxid weist in der Regel eine BET-Oberfläche von weniger als 10 m²/g auf. Es kann aber auch ein Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 100 m²/g, wie z.B. so genannte „nano-Zinkoxide“, verwendet werden.

Es ist üblich, einer Kautschukmischung für die Schwefelver-

30 netzung mit Vulkanisationsbeschleunigern Zinkoxid als Aktivator meist in Kombination mit Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) zuzusetzen. Der Schwefel wird dann durch Komplexbildung für die Vulkanisation aktiviert.

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

5

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

25 Als schwefelspendende Substanz können dabei alle dem Fachmann bekannten schwefelspendenden Substanzen verwendet werden. Enthält die Kautschukmischung eine schwefelspendende Substanz, ist diese bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend z.B. Thiuramdisulfide, wie z.B. Tetrabenzylthiuramdisulfid (TBzTD)
30 und/oder Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) und/oder Tetraethylthiuramdisulfid (TETD), und/oder Thiuramtetrasulfide, wie z.B. Dipentamethylthiuramtetrasulfid (DPTT), und/oder Dithiophosphate, wie z.B.

DipDis (Bis-(Diisopropyl)thiophosphoryldisulfid) und/oder
 Bis(O,O-2-ethylhexyl-thiophosphoryl)Polysulfid (z. B.
 Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) und/oder
 Zinkdichloryldithiophosphat (z. B. Rhenocure ZDT/S®, Rhein-
 5 chemie GmbH) und/oder Zinkalkyldithiophosphat, und/oder
 1,6-Bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyldithio)hexan und/oder
 Diarylpolysulfide und/oder Dialkylpolysulfide.

Auch weitere netzwerkbildende Systeme, wie sie beispielsweise
 10 unter den Handelsnamen

Vulkuren®, Duralink® oder Perkalink® erhältlich sind, oder
 netzwerkbildende Systeme, wie sie in der WO 2010/049216 A2
 beschrieben sind, können in der Kautschukmischung eingesetzt
 werden. Dieses System enthält ein Vulkanisationsmittel, welches
 15 mit einer Funktionalität größer vier vernetzt und zumindest einen
 Vulkanisationsbeschleuniger. Das Vulkanisationsmittel, welches
 mit einer Funktionalität von größer vier vernetzt hat bei-
 spielsweise die allgemeine Formel A):



wobei G eine polyvalente cyclische Kohlenwasserstoffgruppe
 und/oder eine polyvalente Heterokohlenwasserstoffgruppe
 und/oder eine polyvalente Siloxangruppe ist, die 1 bis 100 Atome
 25 enthält; wobei jedes Y unabhängig ausgewählt aus einer kaut-
 schukaktiven Gruppe, Schwefel-enthaltende Funktionalitäten
 enthält; und wobei a, b und c ganze Zahlen sind, für die unabhängig
 gilt: a gleich 0 bis 6; b gleich 0 bis 8; und c gleich 3 bis 5.
 Die kautschukaktive Gruppe ist bevorzugt ausgewählt ist aus einer
 30 Thiosulfonatgruppe, einer Dithiocarbamatgruppe, einer
 Thiocarbonylgruppe, einer Mercaptogruppe, einer Kohlenwas-
 serstoffgruppe und einer Natriumthiosulfonatgruppe (Bun-
 te-Salzgruppe).

Hiermit werden sehr gute Abrieb- und Reißigenschaften der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erzielt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Schwefel und Schwefelspender, inklusive schwefelspendende Silane wie TESPT, und Vulkanisationsbeschleuniger wie oben beschrieben und Vulkanisationsmittel, die mit einer Funktionalität größer vier vernetzen, wie in der WO 2010/049216 A2 beschrieben, wie z.B. ein Vulkanisationsmittel der Formel A), sowie die oben genannten Systeme Vulkuren®, Duralink® und Perkalink® begrifflich als Vulkanisationsmittel zusammengefasst.

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

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

25

Außerdem können in der Kautschukmischung Vulkanisationsverzögerer vorhanden sein.

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

30

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung werden bei der Herstellung der schwefelvernetzbaren Kautschukmischung mehrere Beschleuniger in der Fertigmischstufe zugegeben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen schwefelvernetzbaren Kautschukmischung erfolgt nach dem in der Kautschukindustrie üblichen Verfahren, bei dem zunächst in ein oder mehreren Mischstufen eine Grundmischung mit allen Bestandteilen außer dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) hergestellt wird. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in einer letzten Mischstufe wird die Fertigmischung erzeugt. Die Fertigmischung wird z.B. durch einen Extrusionsvorgang weiterverarbeitet und in die entsprechende Form gebracht.

Anschließend erfolgt die Weiterverarbeitung durch Vulkanisation, wobei aufgrund des im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugegebenen Vulkanisationssystems eine Schwefelvernetzung stattfindet.

Die oben beschriebene erfindungsgemäße Kautschukmischung ist besonders für die Verwendung in Fahrzeugreifen, insbesondere Fahrzeugluftreifen geeignet. Hierbei ist die Anwendung in allen Reifenbauteilen prinzipiell denkbar, wie dem Laufstreifen und/oder der Seitenwand und/oder in wenigstens einem inneren Bauteil.

Als Body-Mischung werden hierbei die Kautschukmischungen für die inneren Bauteile eines Reifen bezeichnet. Als innere Reifenbauteile werden im Wesentlichen Squeegee, Seitenwand, Innensee (Innenschicht), Kernprofil, Gürtel, Schulter, Gürtelprofil, Karkasse, Wulstverstärker, Wulstprofil, Hornprofil und Bandage bezeichnet.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Kautschukmischung jedoch in Laufstreifen von Fahrzeugreifen verwendet, bevorzugt hierbei wenigstens in der Cap von Laufstreifen mit Cap/Base-Konstruktion.

Zur Verwendung in Fahrzeugreifen wird die Mischung als Fertigmischung vor der Vulkanisation bevorzugt in die Form eines

Laufstreifens, bevorzugt wenigstens in die Form einer Laufstreifencap, gebracht und bei der Herstellung des Fahrzeugreifenrohlings wie bekannt aufgebracht. Der Laufstreifen, bevorzugt wenigstens die Laufstreifencap, kann aber auch in Form
5 eines schmalen Kautschukmischungsstreifens auf einen Reifenrohling aufgewickelt werden. Bei zweigeteilten Laufstreifen (oberer Teil: Cap und unterer Teil: Base) kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung sowohl für die Cap als auch für die Base verwendet werden.

10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zur Verwendung als Body- Mischung in Fahrzeugreifen erfolgt wie bereits für den Laufstreifen beschrieben. Der Unterschied liegt in der Formgebung nach dem Extrusionsvorgang bzw. dem Kalandrieren der Mischung. Die so erhaltenen Formen der noch
15 unvulkanisierten Kautschukmischung für eine oder mehrere unterschiedliche Body-Mischungen dienen dann dem Aufbau eines Reifenrohlings. Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Riemen und Gurten, insbesondere in Fördergurten, wird die extrudierte noch unvulkanisierte Mischung in die
20 entsprechende Form gebracht und dabei oder nachher häufig mit Festigkeitsträgern, z.B. synthetische Fasern oder Stahlcorde, versehen. Zumeist ergibt sich so ein mehrlagiger Aufbau, bestehend aus einer und/oder mehrerer Lagen Kautschukmischung, einer und/oder mehrerer Lagen gleicher und/oder verschiedener
25 Festigkeitsträger und einer und/oder mehreren weiteren Lagen dergleichen und/oder einer anderen Kautschukmischung.

Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst
30 sind, näher erläutert werden.

Die Vergleichsmischungen sind mit V, die erfindungsgemäßen Mischungen sind mit E gekennzeichnet.

Das endständig Organosilicium-modifizierte flüssige Polybutadien wurde durch Reaktion von 3-Isocyanat-n-Propyl-Triethoxysilan mit endständig Hydroxy-funktionalisiertem Polybutadien (Krasol LBH-P3000), analog zu der Beschreibung in der US 2002/0082333 A1, Absatz [0053], hergestellt, wobei 155 g 3-Isocyanat-n-Propyl-Triethoxysilan pro kg Krasol LBH-P3000 verwendet wurden. Die Reaktion wurde bei 80 °C in einem 5L (Liter) Reaktor durchgeführt.

Die Mischungsherstellung erfolgte nach dem in der Kautschuk-industrie üblichen Verfahren unter üblichen Bedingungen in drei Stufen in einem Labormischer bei dem zunächst in der ersten Mischstufe (Grundmischstufe) alle Bestandteile außer dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) vermischt wurden. In der zweiten Mischstufe wurde die Grundmischung nochmals durchmischt. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in der dritten Stufe (Fertigmischstufe) wurde die Fertigmischung erzeugt, wobei bei 90 bis 120 °C gemischt wurde.

Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch Vulkanisation nach 20 Minuten unter Druck bei 160°C hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften mit den im Folgenden angegebenen Testverfahren ermittelt.

- Mooney-Viskosität (ML1+3), gemäß ASTM D1646 (Mooney-Einheiten abgekürzt M.E.)
- Umsatzzeit von 10% (t_{10} Anvulkanisationszeit) Umsatz mittels rotorlosem Vulkameter (MDR = Moving Disc Rheometer) gemäß ASTM D 5289-12 /ISO 6502

- Shore-A-Härte bei Raumtemperatur (RT) und bei 70 °C gemäß DIN ISO 7619-1
- Rückprallelastizität (Rückpr.) bei RT und 70 °C gemäß DIN 53 512

5

Verwendete Substanzen

- a) NR: Naturkautschuk TSR
- b) SBR: SSBR, SLR-4601, Fa. Trinseo
- 10 c) Kieselsäure Ultrasil® VN3, Fa. Evonik
- d) flüssiges Polybutadien, organosilicium-modifiziert erhalten wie oben beschrieben,
Vinyl-Gehalt = 63,3 %, trans-Anteil = 17,5 %, cis-Anteil = 19 %, $T_g = -56\text{ °C}$,
- 15 $M_w = 7400\text{ g/mol}$ $M_n = 6300\text{ g/mol}$, Polymer mit Modifizierung gemäß Formel III)
- e) Weichmacher: 5 phr Rapsöl + Restmenge MES (Einheit phr)
- f) Zusatzstoffe: 5,2 phr Alterungsschutzmittel (DTPD, 6PPD, TMQ),
2 phr Ozonschutzwachs, 2 phr Zinkoxid (ZnO), 1 phr Stea-
- 20 rinsäure,
4 phr Verarbeitungshilfsmittel (Fettsäureester und Zinkseifen)
- g) S₂-Silan: TESP, JH-S75, Fa. Jingzhou Jiangnan Fine Chemical
- h) Kohlenwasserstoffharz: α -Methylstyrol-Styrol-Harz, Sylvares®
- 25 SA 85, Fa. Arizona Chemical, $M_w = 1200\text{ g/mol}$, $M_z = 1900\text{ g/mol}$; EP gemäß ASTM E 28 (Ring und Ball) = 85 °C
- i) Beschleuniger: 2 phr DPG, 2 phr CBS
- j) löslicher Schwefel
- k) SSBR Sprintan SLR-3402, Fa. Trinseo
- 30 l) Weichmacher: flüssiges Polybutadien (nicht modifiziert, $MW = 8000\text{ g/mol}$), LBR307, Fa. Kuraray
- m) Beschleuniger: 3 phr DPG + 2,4 phr CBS

ⁿ⁾ Kohlenwasserstoffharz: aliphatisches C₅-Harz: PiccotacTM
1095-N, Firma Eastman Chemical Company, Mw = 1700 g/mol, Mz = 3500
g/mol; EP = 94 °C

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	V1	V2	V3	E1
NR ^{a)}	phr	30	30	30	30
SBR ^{b)}	phr	70	70	70	70
Ruß N339	phr	5	5	5	5
Kieselsäure ^{c)}	phr	86	86	86	86
fl. PB ^{d)}	phr	–	15	–	15
Weichmacher ^{e)}	phr	25	25	17	17
KW-Harz ^{h)}	phr	–	–	10	10
Zusatzstoffe ^{f)}	phr	14,2	14,2	14,2	14,2
Silan ^{g)}	phf	7,2	7,2	7,2	7,2
Beschl. ⁱ⁾	phr	4	4	4	4
S ^{j)}	phr	1,7	1,7	1,7	1,7
Physikalische Eigenschaften					
Viskosität	M.E.	61	49	66	52
t ₁₀	min.	2,9	4,9	2,8	5,3
Härte RT	Shore A	67	66	68	66
Härte 70 °C	Shore A	61	60	64	60
Rückpr. RT	%	24,4	27,1	19,1	23,1
Rückpr. 70 °C	%	46,9	49,6	45,8	49,4
Differenz Rückpr.		22,5	22,5	26,7	26,3

Tabelle 2

Bestandteile	Einheit	V4	V5	V6	E2	V7	E3
NR ^{a)}	phr	20	20	20	20	20	20
SBR ^{k)}	phr	80	80	80	80	80	80
Ruß N339	phr	5	5	5	5	5	5
Kieselsäure ^{c)}	phr	110	110	110	110	110	110
fl. PB ^{d)}	phr	–	15	–	15	–	15
KW-Harz ^{h)}	phr	–	–	10	10	–	–
KW-Harz ⁿ⁾	phr	–	–	–	–	10	10
Weichmacher ^{l)}	phr	49	49	39	39	39	39
Zusatzstoffe ^{f)}	phr	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2
Silan ^{g)}	phf	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Beschl. ^{m)}	phr	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
S ^{j)}	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Physikalische Eigenschaften							
Viskosität	M.E.	68	60	77	63	76	64
t ₁₀	min.	0,7	4,2	0,5	4,2	0,5	3,8
Härte RT	Shore A	60	56	63	57	63	58
Härte 70 °C	Shore A	53	50	56	52	57	53
Rückpr. RT	%	30,4	32,3	28,2	31,1	29,3	31,4
Rückpr. 70 °C	%	40,6	44,3	40,8	45,5	41,6	45,7
Differenz Rückpr.		10,2	12	12,6	14,4	12,3	14,3

Wie Tabelle 1 und 2 zu entnehmen ist, wird mit den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen E1, E2 und E3 durch die Kombination von organosilicium-modifiziertem flüssigem Polybutadien und wenigstens einem Kohlenwasserstoffharz eine
5 Verbesserung im Zielkonflikt aus Rollwiderstand und Nassgriff erzielt, was an den erhöhten Werten für die Differenz der Rückprallelastizitäten (Rückprallelastizität bei 70 °C minus Rückprallelastizität bei Raumtemperatur) erkennbar ist. Zudem weisen die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eine
10 verbesserte Verarbeitbarkeit auf, was insbesondere an den erhöhten Anvulkanisationszeiten t_{10} erkennbar ist. Ist diese Zeit zu gering, neigt die Kautschukmischung bei der Extrusion zum Scorch-Verhalten. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen E1, E2 und E3 weisen somit eine erhöhte Scorch-Sicherheit auf.

15

20

Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbares Kautschukmischungs-System enthaltend

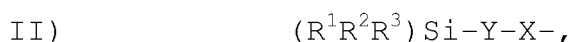
- wenigstens einen Dienkautschuk und
- wenigstens eine Kieselsäure und
- wenigstens ein Kohlenwasserstoffharz und
- 1 bis 40 phr zumindest eines flüssigen Polybutadiens, welches endständig organosilicium-modifiziert ist, und ein Gewichtsmittel M_w des Molekulargewichts gemäß GPC von 500 bis 12000 g/mol aufweist.

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



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

3. Kautschukmischung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rest gemäß Formel I) nicht direkt, sondern über eine Brücke gemäß Formel II) angebunden ist:

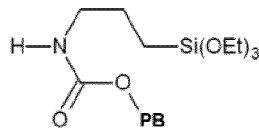


wobei in Formel II) Y eine Alkylkette $(-\text{CH}_2)_n-$ mit $n = 1$ bis 8 ist und X eine funktionelle Gruppe, die ausgewählt ist aus

der Gruppe bestehend aus Ester, Ether, Urethan, Harnstoff, Amin, Amid, Thioether, Thioester, ist.

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

III)



5. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Polybutadien mit endständiger Organosilizium-Modifizierung eine Glasumwandlungstemperatur T_g gemäß DSC von -85 bis -30 °C aufweist.
6. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 2 bis 17 phr des flüssigen Polybutadiens, welches endständig organosilicium-modifiziert ist, enthält.
7. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenwasserstoffharz einen Erweichungspunkt gemäß ASTM E 28 (Ring und Ball) von 60 bis 99 °C aufweist.
8. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenwasserstoffharz ein Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittel) von 500 bis 4000 g/mol und ein Zentrifugenmittelwert M_z von 2500 bis 10000 g/mol aufweist.

9. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kohlenwasserstoffharz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C₅-Harzen und/oder Kohlenwasserstoffharzen aus alpha-Methylstyrol und Styrol.

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/056200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08L9/06
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7 411 018 B2 (APPEL ANDREA [DE] ET AL) 12 August 2008 (2008-08-12) the whole document -----	1-11
A	US 3 281 389 A (HIRSHFIELD STANLEY M) 25 October 1966 (1966-10-25) the whole document -----	1-11
A	US 2008/110544 A1 (NAKAMURA NORIHIKO [JP]) 15 May 2008 (2008-05-15) the whole document -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2016

Date of mailing of the international search report

20/06/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ritter, Nicola

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/056200

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7411018	B2	12-08-2008	AT 336546 T 15-09-2006
		CA 2544592 A1	19-05-2005
		EP 1529806 A1	11-05-2005
		JP 2007510768 A	26-04-2007
		US 2007135564 A1	14-06-2007
		WO 2005044909 A1	19-05-2005

US 3281389	A	25-10-1966	NONE

US 2008110544	A1	15-05-2008	DE 102007052611 A1 05-06-2008
		JP 5431640 B2	05-03-2014
		JP 2008120895 A	29-05-2008
		US 2008110544 A1	15-05-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B60C1/00 C08L9/06
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B60C C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 7 411 018 B2 (APPEL ANDREA [DE] ET AL) 12. August 2008 (2008-08-12) das ganze Dokument -----	1-11
A	US 3 281 389 A (HIRSHFIELD STANLEY M) 25. Oktober 1966 (1966-10-25) das ganze Dokument -----	1-11
A	US 2008/110544 A1 (NAKAMURA NORIHIKO [JP]) 15. Mai 2008 (2008-05-15) das ganze Dokument -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juni 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ritter, Nicola

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/056200

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 7411018	B2	12-08-2008	AT 336546 T 15-09-2006
		CA 2544592 A1	19-05-2005
		EP 1529806 A1	11-05-2005
		JP 2007510768 A	26-04-2007
		US 2007135564 A1	14-06-2007
		WO 2005044909 A1	19-05-2005

US 3281389	A	25-10-1966	KEINE

US 2008110544	A1	15-05-2008	DE 102007052611 A1 05-06-2008
		JP 5431640 B2	05-03-2014
		JP 2008120895 A	29-05-2008
		US 2008110544 A1	15-05-2008
