



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 01 001 T2 2004.07.15

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 268 650 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 01 001.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP01/00662

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 902 347.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/055253

(86) PCT-Anmeldetag: 22.01.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 02.08.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 02.01.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 15.10.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15.07.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08K 5/54

C08K 5/29, C08L 21/00

(30) Unionspriorität:

0001012 24.01.2000 FR

(74) Vertreter:

Beetz & Partner, 80538 München

(73) Patentinhaber:

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

(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:

PENOT, Christophe, F-63400 Chamalières, FR

(54) Bezeichnung: KAUTSCHUKZUSAMMENSETZUNG FÜR REIFEN, DIE EINEN ANORGANISCHEN VERSTÄRKENDEN FÜLLSTOFF UND EIN KUPPLUNGSSYSTEM (ANORGANISCHER FÜLLSTOFF/ELASTOMER) 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 eingeleitet, 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 betrifft Dienkautschukmischungen, die mit einem hellen oder anorganischen Füllstoff verstärkt sind und die insbesondere zur Herstellung von Luftreifen oder Halbfertigprodukten für Luftreifen, insbesondere Laufstreifen für diese Luftreifen, vorgesehen sind.

[0002] Seitdem die Kraftstoffeinsparung und der notwendige Umweltschutz vorrangige Bedeutung erlangt haben, ist es wünschenswert, Elastomere herzustellen, die gute mechanische Eigenschaften und eine möglichst geringe Hysterese aufweisen, damit sie in Form von Kautschukmischungen eingesetzt werden können, die für die Herstellung verschiedener Halbfertigprodukte verwendet werden können, die Bestandteile von Luftreifen sind, wie beispielsweise Unterschichten, Kalandriegummis, Seitenwände oder Laufstreifen, um Luftreifen mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten, die insbesondere einen geringen Rollwiderstand aufweisen.

[0003] Um dieses Ziel zu erreichen, wurden zahlreiche Lösungen vorgeschlagen, die sich zunächst im Wesentlichen auf die Verwendung von Elastomeren, die mit Hilfsmitteln, wie Kupplungsmitteln, Mitteln zur sternförmigen Verzweigung oder zur Funktionalisierung, modifiziert sind, und Ruß als verstärkenden Füllstoff konzentrierten, um eine gute Wechselwirkung zwischen dem modifizierten Elastomer und dem Ruß zu erhalten. Es ist nämlich allgemein bekannt, dass es, um die optimalen verstärkenden Eigenschaften durch einen Füllstoff zu erhalten, zweckmäßig ist, dass dieser nach Beendigung des Fertigungsprozesses in der Elastomermatrix in einer Form enthalten ist, die so fein zerkleinert und gleichzeitig so homogen verteilt wie möglich ist. Derartige Bedingungen können jedoch nur insoweit realisiert werden, wie der Füllstoff die Eigenschaften besitzt, sich zum einen beim Vermischen mit dem Elastomer sehr gut in die Matrix einarbeiten zu lassen und zu disagglomerieren und sich zum anderen sehr homogen in der Matrix verteilen zu lassen.

[0004] Es ist allgemein bekannt, dass Ruß diese Eigenschaften besitzt, während dies im Allgemeinen für anorganische oder helle Füllstoffe nicht zutrifft. Wegen ihrer umgekehrten Bindungsfähigkeit zeigen die Partikel heller Füllstoffe die unangenehme Neigung, in der Elastomermatrix zu agglomerieren. Diese Wechselwirkungen haben die nachteilige Auswirkung, dass die Verteilung des Füllstoffs und demnach die verstärkenden Eigenschaften auf ein deutlich niedrigeres Maß begrenzt werden, als dies theoretisch möglich wäre, wenn alle Bindungen (anorganischer Füllstoff/Elastomer), die beim Vermischen gebildet werden könnten, tatsächlich erzeugt würden. Diese Wechselwirkungen erhöhen außerdem die Konsistenz der Kautschukmischungen und führen damit zu einer schlechteren Verarbeitbarkeit ("Processability") im unvulkanisierten Zustand als in Gegenwart von Ruß.

[0005] Das Interesse an Kautschukmischungen, die mit einem hellen Füllstoff verstärkt sind, hat jedoch mit der Veröffentlichung der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 501 227 wieder stark zugenommen, in der eine mit Schwefel vulkanisierbare Dienkautschukmischung offenbart wird, die mit einer speziellen, hochdispergierbaren Fällungskieselsäure verstärkt ist, die es ermöglicht, einen Luftreifen oder Laufstreifen mit deutlich geringerem Rollwiderstand herzustellen, ohne dass die anderen Eigenschaften, insbesondere der Griff, die Lebensdauer und die Abriebfestigkeit verschlechtert werden. In den Patentanmeldungen EP-A-0 810 258 und W099/28376 werden Dienkautschukmischungen offenbart, die mit anderen speziellen anorganischen Füllstoffen verstärkt sind, in diesem Fall mit speziellen Aluminiumoxiden oder Aluminium(oxid)hydroxiden mit hoher Dispergierbarkeit, mit denen es ebenfalls möglich ist, Luftreifen oder Laufstreifen herzustellen, die einen derartigen hervorragenden Kompromiss zwischen an sich gegensätzlichen Eigenschaften ergeben.

[0006] Die Verwendung dieser speziellen hochgradig verstärkenden anorganischen Füllstoffe, die kieselsäure- oder aluminiumhaltig sind, vermindert zwar die Schwierigkeiten bei der Verwendung der Kautschukmischungen, in denen sie enthalten sind, die Verwendung bleibt jedoch dennoch schwieriger als die Verwendung von Kautschukmischungen, die in herkömmlicher Weise Ruß als Füllstoff enthalten.

[0007] Es ist vor allem erforderlich, ein Kupplungsmittel zu verwenden, das auch als Haftvermittler oder Verknüpfungsmittel bezeichnet wird und dessen Funktion darin besteht, für die Verbindung zwischen der Oberfläche der Partikel des anorganischen Füllstoffs und dem Elastomer zu sorgen und gleichzeitig die Verteilung des anorganischen Füllstoffs in der Elastomermatrix zu erleichtern.

[0008] Unter einem "Kupplungsmittel" (anorganischer Füllstoff/Elastomer) wird in bekannter Weise ein Hilfsstoff verstanden, der imstande ist, für eine ausreichende Verbindung chemischer und/oder physikalischer Art zwischen dem anorganischen Füllstoff und dem Elastomer zu sorgen; ein derartiges Kupplungsmittel, das mindestens bifunktionell ist, weist beispielsweise die vereinfachte allgemeine Formel "Y-T-X" auf, in der bedeuten:

- Y eine funktionelle Gruppe (Funktion "Y"), die imstande ist, physikalisch und/oder chemisch an den anorganischen Füllstoff zu binden, wobei eine derartige Bindung beispielsweise zwischen einem Siliciumatom des Kupplungsmittels und den Hydroxygruppen (OH) an der Oberfläche des anorganischen Füllstoffs ausgebildet wird (z. B. den Silanolgruppen an der Oberfläche, wenn es sich um Kieselsäure handelt);
- X eine funktionelle Gruppe (Funktion "X"), die befähigt ist, physikalisch und/oder chemisch an das Elastomer zu binden, beispielsweise über ein Schwefelatom; und
- T eine Kohlenwasserstoffgruppe, durch die Y und X miteinander verbunden werden können.

[0009] Die Kupplungsmittel dürfen vor allem nicht mit einfachen Bedeckungsmitteln für anorganische Füllstoffe verwechselt werden, die bekanntermaßen die Funktion Y aufweisen, die gegenüber dem hellen Füllstoff wirksam ist, nicht jedoch die Funktion X enthalten, die gegenüber dem Elastomer wirksam ist.

[0010] Insbesondere Kupplungsmittel zum Verknüpfen von Kieselsäure und einem Elastomer wurden in zahlreichen Druckschriften beschrieben, wobei die bekanntesten Kupplungsmittel bifunktionelle Alkoxy silane sind.

[0011] Es wurde in der Patentanmeldung FR-A-2 094 859 die Verwendung eines Mercaptosilans für die Herstellung von Laufstreifen für Luftreifen vorgeschlagen. Es hat sich jedoch schnell herausgestellt und ist heute allgemein bekannt, dass Mercaptosilane, insbesondere  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan oder  $\gamma$ -Mercaptopropyltriethoxysilan, imstande sind, für eine hervorragende Kupplung bzw. Verknüpfung zwischen der Kieselsäure und dem Elastomer zu sorgen, dass jedoch die industrielle Verwendung dieser Kupplungsmittel wegen der großen Reaktivität der Gruppen -SH nicht möglich ist, die im Laufe der Herstellung der Kautschukmischung in einem Innenmischer sehr schnell zur vorzeitigen Vulkanisation, die auch als "Anvulkanisation" ("Scorching") bezeichnet wird, zu sehr hohen Mooney-Viskositäten und letztlich zu Kautschukmischungen führt, die industriell praktisch nicht mehr verarbeitet werden können. Zur Veranschaulichung der Unmöglichkeit einer industriellen Verwendung derartiger Kupplungsmittel, die Gruppen SH aufweisen, und der Kautschukmischungen, die diese Kupplungsmittel enthalten, können beispielsweise die Druckschriften FR-A-2 206 330 und US-A-4 002 594 angegeben werden.

[0012] Zur Behebung dieses Nachteils wurde vorgeschlagen, die Mercaptosilane durch Alkoxy silanpolysulfide zu ersetzen, insbesondere durch Bis-alkoxy( $C_{1-4}$ )silylpropylpolysulfide, die in zahlreichen Patenten oder Patentanmeldungen (siehe z. B. FR-A-2 206 330, US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581) beschrieben werden. Diese polysulfidierten Alkoxy silane werden heute im Allgemeinen als die Produkte betrachtet, die für Vulkanisate mit Kieselsäure als Füllstoff zu dem besten Kompromiss hinsichtlich der Sicherheit bezüglich der Anvulkanisation, der leichten Verarbeitbarkeit und des Verstärkungsvermögens führen. Von diesen Polysulfiden können insbesondere das Bis-3-triethoxysilylpropyl disulfid (abgekürzt TESPD) und besonders das Bis-3-triethoxysilylpropyltetrasulfid (abgekürzt TESPT) angegeben werden, das heute als wirksamstes und daher am meisten verwendete Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) für Kautschukmischungen für Luftreifen und insbesondere Mischungen, die für Laufstreifen vorgesehen sind, angesehen wird; es ist beispielsweise unter der Bezeichnung "Si69" von Degussa im Handel.

[0013] Die Anmelderin hat bei ihren Untersuchungen festgestellt, dass die Verwendung einer geringen Menge eines Aldimins in Kombination mit einem Guanidinderivat die unerwartete Wirkung hat, die Kupplungsfunktion von Alkoxy silanpolysulfiden zu aktivieren, d. h. ihre Wirksamkeit noch zu verbessern.

[0014] Aufgrund dieser Aktivierung kann insbesondere in Betracht gezogen werden, die Menge der Alkoxy silanpolysulfide gegenüber der üblicherweise verwendeten Menge deutlich zu verringern. Dies ist besonders vorteilhaft, da die Alkoxy silane einerseits teuer sind und andererseits in großen Mengen verwendet werden, die etwa zwei- bis dreimal so groß wie die Mengen an  $\gamma$ -Mercaptopropyltrialkoxy silanen sein müssen, um gleich gute Kupplungseigenschaften zu erzielen; diese allgemein bekannten Nachteile wurden beispielsweise in den Patenten US-A-5 652 310, US-A-5 684 171 und US-A-5 684 172 beschrieben. Somit können die Gesamtkosten für die Kautschukmischungen sowie für die Luftreifen, in denen sie enthalten sind, deutlich gesenkt werden.

[0015] Demnach betrifft die Erfindung nach einem ersten erfindungsgemäßen Gegenstand eine Kautschukmischung, die für die Herstellung von Luftreifen verwendbar ist, die mindestens basiert auf (i) einem Dienelastomer, (ii) einem anorganischen Füllstoff als verstärkenden Füllstoff und (iii) einem Alkoxy silanpolysulfid als Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer), mit dem (iv) ein Aldimin und (v) ein Guanidinderivat kombiniert sind.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung einer erfindungsgemäßen Kautschukmischung für die Herstellung von Gegenständen aus Kautschuk, insbesondere von Luftreifen oder Halbfertigprodukten, die für diese Luftreifen vorgesehen sind, wobei diese Halbfertigprodukte vor allem unter den Laufstreifen, den Unterschichten, die beispielsweise dafür vorgesehen sind, unter diesen Laufstreifen angeordnet zu werden, den Scheitellagen, den Seitenwänden, den Karkassenlagen, den Wülsten, den Protektoren, den Schläuchen und den Innenseelen für schlauchlose Reifen ausgewählt sind.

[0017] Die Erfindung betrifft vor allem die Verwendung dieser Kautschukmischungen aufgrund ihrer guten Hystereseeigenschaften für die Herstellung von Seitenwänden oder Laufstreifen.

[0018] Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass in (i) mindestens ein Dienelastomer zumindest eingearbeitet wird: (ii) ein anorganischer Füllstoff als verstärkender Füllstoff; (iii) ein Alkoxy silanpolysulfid; (iv) ein Aldimin und (v) ein Guanidinderivat, und dadurch, dass das Ganze bis zum Erreichen einer Maximaltemperatur von 120 bis 190°C in einem oder mehreren Schritten thermomechanisch geknetet wird.

[0019] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist vor allem an die Konfektionierung von Laufstreifen für Luftreifen angepasst, die für die Ausrüstung von Personenkraftwagen, 4 × 4-Fahrzeugen, Kleinlastwagen, Zweiradfahrzeugen und Schwerlastfahrzeugen, Flugzeugen, Baumaschinen, landwirtschaftlichen Fahrzeugen

oder Fördermaschinen vorgesehen sind, wobei diese Laufstreifen bei der Herstellung neuer Luftreifen oder der Runderneuerung abgenutzter Reifen verwendet werden können.

[0020] Gegenstand der Erfindung sind außerdem die Luftreifen und die Halbfertigprodukte aus Kautschuk selbst, wenn sie eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf die Laufstreifen der Luftreifen; durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen die Laufstreifen gleichzeitig einen geringen Rollwiderstand und eine hohe Abriebfestigkeit auf.

[0021] Die Erfindung betrifft auch ein Kupplungssystem (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) für mit einem anorganischen Füllstoff verstärkte Dienkautschukmischungen, die für die Herstellung von Luftreifen verwendbar sind, wobei das System aus der Kombination eines Alkoxy silanpolysulfids, eines Aldimins und eines Guanidinderivats besteht.

[0022] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung dieses Kupplungssystems (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) in einer Kautschukmischung für Luftreifen.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der Kombination eines Aldimins und eines Guanidinderivats in einer mit einem anorganischen Füllstoff verstärkten Kautschukmischung für die Aktivierung der Kupplungsfunktion (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) von Alkoxy silanpolysulfiden.

[0024] Die Erfindung hat außerdem ein Verfahren zur Kupplung eines anorganischen Füllstoffs und eines Dienelastomers in einer Kautschukmischung zum Gegenstand, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass in (i) mindestens ein Dienelastomer mindestens eingearbeitet werden: (ii) ein anorganischer Füllstoff als verstärkender Füllstoff; (iii) ein Alkoxy silanpolysulfid; (iv) ein Aldimin und (v) ein Guanidinderivat, und dadurch, dass das Ganze bis zum Erreichen einer Spitzenttemperatur von 120 bis 190°C in einem oder mehreren Schritten thermomechanisch geknetet wird.

[0025] Die Erfindung und ihre Vorteile gehen aus der folgenden Beschreibung und den Ausführungsbeispielen sowie den Figuren, die sich auf diese Beispiele beziehen, hervor; die Figuren zeigen die Änderung der Moduln (in MPa) in Abhängigkeit von der Dehnung (in%) für verschiedene erfindungsgemäße oder nicht erfindungsgemäße Dienkautschukmischungen.

## I. DURCHGEFÜHRTE MESSUNGEN UND VERWENDETE TESTVERFAHREN

[0026] Die Eigenschaften der Kautschukmischungen werden, wie nachstehend angegeben, vor und nach der Vulkanisation untersucht.

### I-1. Mooney-Viskosität

[0027] Man verwendet ein oszillierendes Konsistenzmessgerät (oder Konsistometer), das dem in der Norm AFNOR-NFT-43005 (November 1980) beschriebenen Gerät entspricht; die Messung der Mooney-Viskosität erfolgt nach dem folgenden Prinzip: Die Zusammensetzung im Rohzustand (d. h. vor der Vulkanisation) wird in einen zylindrischen Behälter ausgeformt, der auf 100°C erhitzt ist. Nach einminütigem Vorwärmnen dreht sich der Rotor in dem Prüfkörper mit einer Geschwindigkeit von 2 U/min und man misst das zur Aufrechterhaltung dieser Bewegung erforderliche Drehmoment nach 4-minütiger Rotation. Die Mooney-Viskosität (ML1 + 4) wird in "Mooney-Einheiten" angegeben (ME, mit 1 ME = 0,83 Newtonmeter Nm).

### I-2. Anvulkanisationszeit

[0028] Die Messungen werden bei 130°C gemäß der Norm AFNOR-NFT-43004 (November 1980) 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, ausgedrückt in Minuten, abgeschätzt wird und die als die Zeit definiert ist, die erforderlich ist, um eine Zunahme der Konsistenzzahl (ausgedrückt in ME) von 5 Einheiten oberhalb des Minimalwerts, der für diese Zahl gemessen wird, zu erhalten.

### I-3. Zugversuche

[0029] Die Versuche ermöglichen es, die Elastizitäts- und die Bruchenschaften zu ermitteln. Sofern nichts anderes angegeben ist, werden diese Versuche gemäß der Norm AFNOR-NFT-46002 vom September 1988 durchgeführt. Es werden bei der zweiten Dehnung (d. h. nach einem Anpassungszyklus) die nominalen Sekantenmoduln (in MPa) bei 10% Dehnung (M10), 100% Dehnung (M100) und 300% Dehnung (M300) gemessen. Außerdem werden die Bruchspannungen (in MPa) und die Bruchdehnungen (in%) gemessen. Alle Zugversuche werden unter den Normbedingungen für Temperatur und Feuchtigkeit gemäß der Norm AFNOR-NFT-40101 (Dezember 1979) durchgeführt.

[0030] Eine Bearbeitung der Messkurven erlaubt es außerdem, die Kurve der Moduln in Abhängigkeit von der

Dehnung (siehe beigefügte Figuren) aufzutragen, wobei der hier verwendete Modul der tatsächliche Sekantenmodul ist, der bei der ersten Dehnung gemessen wird und der unter Berücksichtigung des wirklichen Querschnitts und nicht, wie weiter oben für die nominalen Moduln, des anfänglichen Querschnitt berechnet wird.

#### I-4. Hystereseverluste

[0031] Die Hystereseverluste (als HV abgekürzt) werden im Rückprallversuch bei 60°C beim 6. Schlag gemessen und gemäß der folgenden Gleichung in% ausgedrückt:

$$HV(\%) = 100[(W_0 - W_1)/W_0],$$

mit  $W_0$ : zugeführte Energie;  $W_1$ : wieder abgegebene Energie.

### II. BEDINGUNGEN BEI DER AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0032] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen basieren auf den folgenden Bestandteilen: (i) ein (mindestens ein) Dienelastomer (Komponente A), (ii) ein (mindestens ein) anorganischer Füllstoff als verstärkender Füllstoff (Komponente B), (iii) ein (mindestens ein) Alkoxysilanpolysulfid (Komponente C – ASPS abgekürzt) als Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer), mit dem zur Aktivierung der Kupplung (iv) ein (mindestens ein) Aldimin (Komponente D) und (v) ein (mindestens ein) Guanidinderivat (Komponente E) kombiniert werden.

[0033] Der Ausdruck Zusammensetzung "basierend auf" ist natürlich so zu verstehen, dass die Zusammensetzung das Gemisch und/oder das Produkt der in situ Reaktion der verschiedenen verwendeten Bestandteile enthält, wobei einige Bestandteile imstande oder dafür vorgesehen sind, zumindest teilweise während der verschiedenen Phasen der Herstellung der Zusammensetzung und insbesondere im Laufe der Vulkanisation miteinander zu reagieren.

[0034] Das erfindungsgemäße Kupplungssystem selbst besteht vorzugsweise hauptsächlich (d. h. mehr als 50 Gew.-%) aus einem Kupplungsmittel ASPS und einem Kupplungsaktivator, der aus der Kombination eines Aldimins und eines Guanidinderivats gebildet wird.

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

[0035] Unter einem "Dien"-Elastomer oder "Dien"-Kautschuk wird in bekannter Weise ein Elastomer verstanden, das zumindest teilweise (d. h. ein Homopolymer oder ein Copolymer) ausgehend von Dienmonomeren (Monomeren mit zwei konjugierten oder nicht konjugierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen) erhalten wird.

[0036] Allgemein wird hier unter einem "im Wesentlichen ungesättigten" Dienelastomer ein Dienelastomer verstanden, das mindestens teilweise aus konjugierten Dienmonomeren erhalten wird und das einen Anteil an aus Dienen (konjugierten Dienen) entstandenen Motiven oder Einheiten aufweist, der größer als 15% (Mol-%) ist.

[0037] Daher fallen beispielsweise Dienelastomere wie die Butylkautschuke und die Copolymere aus Dienen und α-Olefinen vom Typ EPDM nicht unter die obige Definition und können insbesondere als "im Wesentlichen ungesättigte" Elastomere (Anteil der aus Dienen entstandenen Einheiten gering oder sehr gering und immer unter 15%) bezeichnet werden.

[0038] In der Kategorie der "im Wesentlichen ungesättigten" Dienelastomer wird unter einem "stark ungesättigten" Dienelastomer insbesondere ein Dienelastomer verstanden, das einen Anteil an aus Dienen (konjugierten Dienen) entstandenen Einheiten aufweist, der größer als 50% ist.

[0039] Unter Berücksichtigung dieser Definitionen werden unter einem Dienelastomer, das in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden kann, vor allem die folgenden Polymere verstanden:

[0040] (a) Jedes Homopolymer, das durch Polymerisation eines konjugierten Dienmonomers erhalten wird, das 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist;

[0041] (b) jedes Copolymer, das durch Copolymerisation eines oder mehrerer konjugierter Diene miteinander oder einer oder mehreren aromatischen Vinylverbindungen, die 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten, erhalten wird;

[0042] (c) ternäre Copolymere, die durch Copolymerisation von Ethylen, eines α-Olefins mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und eines nicht konjugierten Dienpolymers, das 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, erhalten werden, wie beispielsweise Elastomere, die ausgehend von Ethylen, Propylen und einem nicht konjugierten Dienmonomer vom weiter oben angegebenen Typ, wie insbesondere 1,4-Hexadien, Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien, hergestellt werden; und

[0043] (d) Copolymere aus Isobuten und Isopren (Butylkautschuk) sowie die halogenhaltigen Derivate, ins-

besondere die chorhaltigen oder bromhaltigen Derivate dieses Typs von Copolymeren.

[0044] Auch wenn sich die vorliegende Erfindung auf jeden Typ von Dienelastomeren bezieht, ist dem Fachmann auf dem Gebiet der Luftreifen klar, dass die vorliegende Erfindung, insbesondere, wenn die Kautschukmischungen für einen Laufstreifen eines Luftreifens vorgesehen sind, in erster Linie mit den im Wesentlichen ungesättigten Dienmonomeren durchgeführt wird, insbesondere vom oben angegebenen Typ (a) oder (b).

[0045] Als konjugierte Diene sind insbesondere 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Di(Ci-s-alkyl)-1,3-butadiene, beispielsweise 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,3-Diethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-ethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-isopropyl-1,3-butadien, Aryl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien und 2,4-Hexadien geeignet. Als vinylaromatische Verbindungen kommen beispielsweise Styrol, o-, m- oder p-Methylstyrol, das handelsübliche "Vinytoluol"-Gemisch, p-t-Butylstyrol, Dimethoxystyrole, Chlorstyrole, Vinylmesitylen, Divinylbenzol und Vinylnaphthalin in Betracht.

[0046] Die Copolymeren können 99 bis 20 Gew.-% Dieneinheiten und 1 bis 80 Gew.-% vinylaromatische Einheiten enthalten. Die Elastomere können eine beliebige Mikrostruktur haben, die von den verwendeten Polymerisationsbedingungen und insbesondere vom Vorhandensein oder Fehlen eines Modifizierungs- und/oder Randomisierungsmittels und den eingesetzten Mengen des Modifizierungs- und/oder Randomisierungsmittels abhängt. Die Elastomere können beispielsweise Blockelastomere, statistische Elastomere, sequentielle Elastomere oder mikrosequentielle Elastomere sein und in Dispersion oder Lösung hergestellt werden. Sie können mit einem Kupplungsmittel und/oder Mittel zur sternförmigen Vernetzung oder zur Funktionalisierung gekuppelt und/oder sternförmig vernetzt oder funktionalisiert sein.

[0047] Bevorzugt geeignet sind die Polybutadiene, insbesondere die Polybutadiene, die einen Anteil an 1,2-Einheiten von 4 bis 80% aufweisen, oder Polybutadiene, die einen Anteil an cis-1,4-Einheiten von mehr als 80% aufweisen, Polyisoprene, Butadien/Styrol-Copolymere und insbesondere Butadien/Styrol-Copolymere, die einen Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und vor allem 20 bis 40 Gew.-%, einen Anteil an 1,2-Bindungen im Butadienteil von 4 bis 65% und einen Anteil an trans-1,4-Bindungen von 20 bis 80% aufweisen, Butadien/Isopren-Copolymere und insbesondere die Butadien/Isopren-Copolymere, die einen Isoprengehalt von 5 bis 90 Gew.-% und eine Glasübergangstemperatur (Tg) im Bereich von -40 bis -80°C aufweisen, die Isopren/Styrol-Copolymere und insbesondere die Isopren/Styrol-Copolymere, die einen Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und eine Tg im Bereich von -25 bis -50°C aufweisen. Im Falle der Butadien/Styrol/Isopren-Copolymere sind insbesondere die Copolymeren gut geeignet, die einen Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, einen Isoprengehalt von 15 bis 60 Gew.-% und vor allem 20 bis 50 Gew.-%, einen Butadiengehalt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, einen Anteil der 1,2-Einheiten im Butadienteil von 4 bis 85%, einen Anteil an trans-1,4-Einheiten im Butadienteil von 6 bis 80%, einen Anteil an 1,2- plus 3,4-Einheiten im Isoprenteil von 5 bis 70% und einen Anteil an trans-1,4-Einheiten im Isoprenteil von 10 bis 50% aufweisen, und allgemeiner alle Butadien/Styrol/Isopren-Copolymere mit einer Tg im Bereich von -20 bis -70°C.

[0048] Das Dienelastomer der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird besonders bevorzugt unter den stark ungesättigten Dienelastomeren ausgewählt, zu denen die Polybutadiene (BR), Polyisoprene (IR), Naturkautschuk (NR), Butadien-Copolymere, Isopren-Copolymere und die Gemische dieser Elastomere gehören.

[0049] Die Copolymeren sind vorzugsweise unter den Butadien/Styrol-Copolymeren (SBR), Isopren/Butadien-Copolymeren (BIR), Isopren/Styrol-Copolymeren (SIR) und den Isopren/Butadien/Styrol-Copolymeren (SBIR) ausgewählt.

[0050] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist vorzugsweise für Laufstreifen von Luftreifen vorgesehen, wobei es sich sowohl um neue Reifen oder gebrauchte Reifen (Runderneuerung) handeln kann.

[0051] Im Falle eines Luftreifens für Kraftfahrzeuge ist die Komponente A beispielsweise ein SBR oder ein Verschnitt (Gemisch) SBR/BR, SBR/NR (oder SBR/IR) oder BR/NR (oder BR/IR). Im Falle eines SBR-Elastomers wird insbesondere ein SBR mit einem Styrolgehalt von 20 bis 30 Gew.-%, einem Gehalt an Vinylbindungen des Butadienteils von 15 bis 65%, einem Gehalt an trans-1,4-Bindungen von 15 bis 75% und einer Tg von -20 bis -55°C verwendet. Ein solches SBR-Copolymer, das vorzugsweise in Lösung hergestellt wird, wird gegebenenfalls im Gemisch mit einem Polybutadien (BR) verwendet, das vorzugsweise mehr als 90% cis-1,4-Bindungen besitzt.

[0052] Im Falle eines Luftreifens für Nutzfahrzeuge, insbesondere Schwerlastfahrzeuge, d. h. Metro, Bus, Transportfahrzeuge (Lastkraftwagen, Traktoren, Anhängerfahrzeuge), Geländefahrzeuge, ist die Komponente A beispielsweise unter Naturkautschuk, synthetischen Polyisoprenen, Isopren-Copolymeren (Isopren-Butadien, Isopren-Styrol, Butadien-Styrol-Isopren) und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt. In diesem Fall kann die Komponente A ganz oder teilweise aus einem anderen stark ungesättigten Elastomer bestehen, beispielsweise einem SBR-Elastomer.

[0053] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann nach einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung, insbesondere, wenn sie als Seitenprofil des Luftreifens vorgesehen ist, mindestens ein im Wesentlichen gesättigtes Dienelastomer und insbesondere mindestens ein EPDM-Copolymer enthalten, wobei dieses Copolymer beispielsweise ggf. im Gemisch mit einem oder mehreren der oben genannten, stark ungesättigten

Dienelastomere verwendet werden kann.

[0054] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können selbstverständlich ein einziges Dienelastomer oder ein Gemisch mehrerer Dienelastomere enthalten, wobei das oder die Dienelastomere in Kombination mit allen Arten von anderen synthetischen Elastomeren verwendet werden können, sogar Polymeren, die keine Elastomere sind, beispielsweise thermoplastischen Polymeren.

## II-2 Verstärkender Füllstoff (Komponente B)

[0055] Der als verstärkender Füllstoff verwendete helle oder anorganische Füllstoff kann die Gesamtmenge des insgesamt verwendeten Füllstoffs ausmachen oder nur einen Teil davon bilden, wobei er im letzteren Fall beispielsweise mit Ruß kombiniert ist.

[0056] In den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen bildet der verstärkende helle Füllstoff vorzugsweise den überwiegenden Bestandteil des Füllstoffs, d. h. mehr als 50 Gew.-% des insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoffs und noch bevorzugter mehr als 80 Gew.-% des insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoffs.

[0057] In der vorliegenden Anmeldung wird unter einem "verstärkenden anorganischen Füllstoff" in Übereinstimmung mit der bekannten Bezeichnung unabhängig von seiner Farbe oder Herkunft (natürlich oder synthetisch) ein anorganischer oder mineralischer Füllstoff verstanden, der im Gegensatz zu Ruß auch als 'heller' Füllstoff oder manchmal als 'weißer' Füllstoff bezeichnet wird und der imstande ist, alleine ohne ein anderes Hilfsmittel als ein Haftung vermittelndes Kupplungssystem eine Kautschukmischung zu verstärken, die für die Herstellung von Luftreifen vorgesehen ist, oder anders ausgedrückt, der befähigt ist, in seiner verstärkenden Funktion einen Ruß in Reifenqualität als herkömmlichen Füllstoff zu ersetzen. Der verstärkende anorganische Füllstoff ist vorzugsweise ein mineralischer Füllstoff vom Typ Kieselsäure oder Aluminiumoxid oder ein Gemisch dieser beiden Füllstofftypen.

[0058] Die verwendete Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) kann jede dem Fachmann bekannte verstärkende Kieselsäure sein, insbesondere jede Fällungskieselsäure oder pyrogene Kieselsäure, die eine BET-Oberfläche sowie eine spezifische CTAB-Oberfläche jeweils unter 450 m<sup>2</sup>/g und vorzugsweise von 30 bis 400 m<sup>2</sup>/g aufweist. Die hochdispergierten Fällungskieselsäuren (sog. "HDS") werden bevorzugt, insbesondere, wenn die Erfindung für die Herstellung von Luftreifen angewendet wird, die einen geringen Rollwiderstand aufweisen. Unter einer hochdispergierten Kieselsäure wird jede Kieselsäure verstanden, die in sehr hohem Ausmaß über die Fähigkeit verfügt, in einer Polymermatrix zu desagglomerieren und dispergiert zu werden, was bekanntlich elektronenmikroskopisch oder lichtmikroskopisch an Dünnschichten sichtbar ist. Als nicht einschränkende Beispiele für bevorzugte hochdispergierte Kieselsäuren können die Kieselsäuren BV3380 und Ultrasil 7000 von der Firma Degussa, die Kieselsäuren Zeosil 1165 MP und 1115 MP der Firma Rhodia, die Kieselsäure Hi-Sil 2000 von der Firma PPG, die Kieselsäuren Zeopol 8715 oder 8745 der Firma Huber und die behandelten Fällungskieselsäuren angegeben werden, beispielsweise die mit Aluminium "dotierten" Kieselsäuren, die in der Patentanmeldung EP-A-0 735 088 beschrieben sind.

[0059] Als verstärkendes Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wird vorzugsweise ein hochdispergiertes Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 400 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 60 bis 250 m<sup>2</sup>/g und einer mittleren Partikelgröße von höchstens 500 nm und insbesondere höchstens 200 nm verwendet, beispielsweise das in der oben genannten Patentanmeldung EP-A-0 810 258 beschriebene Aluminiumoxid. Als nicht einschränkende Beispiele für solche verstärkende Aluminiumoxide können insbesondere die Aluminiumoxide A125 oder CR125 (Firma Baikowski), APA-100RDX (Firma Condea), Aluminiumoxid C (Firma Degussa) oder AKP-G015 (Sumitomo Chemicals) angegeben werden. Die Erfindung kann auch unter Verwendung von Aluminium(oxid)hydroxiden als verstärkende anorganische Füllstoffe durchgeführt werden, die beispielsweise in der Patentanmeldung W099/28376 beschrieben sind.

[0060] Der physikalische Zustand, in dem der verstärkende anorganische Füllstoff vorliegt, ist ohne Bedeutung; er kann in Form eines Pulvers, von Mikrokügelchen, eines Granulats oder auch von Kügelchen vorliegen. Selbstverständlich werden unter einem verstärkenden anorganischen Füllstoff auch Gemische verschiedener verstärkender anorganischer Füllstoffe, insbesondere von hochdispergierten Kieselsäurehaltigen und/oder Aluminiumoxid-haltigen Füllstoffen, wie die weiter oben beschriebenen, verstanden.

[0061] Wenn die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen als Laufstreifen für Luftreifen verwendet werden, weist der verwendete verstärkende anorganische Füllstoff, insbesondere, wenn es sich um eine Kieselsäure handelt, vorzugsweise eine BET-Oberfläche im Bereich von 60 bis 250 m<sup>2</sup>/g und noch bevorzugter von 80 bis 300 m<sup>2</sup>/g auf.

[0062] Der verstärkende anorganische Füllstoff kann außerdem als Verschnitt (Gemisch) mit Ruß verwendet werden. Als Ruße eignen sich alle Ruße, insbesondere die Ruße vom Typ HAF, ISAF und SAF, die üblicherweise in Luftreifen und insbesondere Laufstreifen für Luftreifen verwendet werden. Als nicht einschränkende Beispiele für derartige Ruße können die Ruße N 115, N 134, N234, N339, N347 und N375 angegeben werden. Die Rußmenge, die in dem insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoff enthalten ist, kann über einen sehr

großen Bereich variieren, wobei diese Menge vorzugsweise kleiner ist als die Menge an anorganischem verstärkenden Füllstoff, die in der Kautschukmischung enthalten ist.

[0063] Der Mengenanteil des insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoffs (verstärkender anorganischer Füllstoff plus ggf. Ruß) liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 300 pce, noch bevorzugter 30 bis 150 pce und insbesondere 50 bis 130 pce (wobei pce Gewichtsteile auf 100 Teile Elastomer bedeutet), wobei die optimale Menge je nach Beschaffenheit des verwendeten verstärkenden anorganischen Füllstoffs und nach den angestrebten Anwendungen variiert: Das für einen Fahrradreifen erwartete Verstärkungsniveau liegt beispielsweise bekanntlich deutlich unter dem Niveau, das für einen Luftreifen erforderlich ist, der über einen längeren Zeitraum bei hoher Geschwindigkeit gefahren werden soll, beispielsweise einen Motorradreifen, einen Kraftfahrzeugreifen oder einen Nutzfahrzeugreifen z. B. für einen Lastwagen.

[0064] Für Laufstreifen von Luftreifen, die mit hoher Geschwindigkeit rollen sollen, liegt der Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, insbesondere, wenn es sich um Kieselsäure handelt, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 100 pce.

[0065] In der vorliegenden Beschreibung wird die spezifische BET-Oberfläche in bekannter Weise nach der Brunauer-Emmet-Teller-Methode ermittelt, die in "The Journal of the American Chemical Society", Bd. 60, Seite 309, Februar 1938 beschrieben wurde und der Norm AFNOR-NFT-45007 (November 1987) entspricht; die spezifische Oberfläche CTAB ist die äußere Oberfläche, die ebenfalls nach der Norm AFNOR-NFT-45007 vom November 1987 ermittelt wird.

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

[0066] Das in den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen verwendete Kupplungsmittel ist ein ASPS, das bekanntlich zwei Arten von Funktionen, die hier als "Y" und "X" bezeichnet werden, aufweist und das einerseits auf einen anorganischen Füllstoff über die Funktion "Y" (Alkoxsilylfunktion) und andererseits auf das Elastomer über die Funktion "X" (schwefelhaltige Funktion) gepropft werden kann.

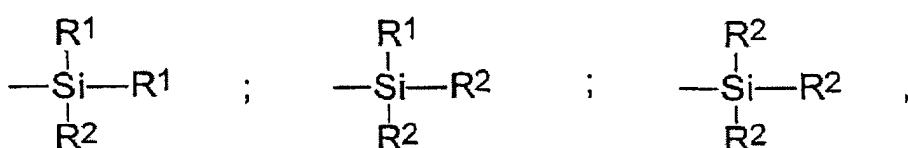
[0067] Die ASPS sind dem Fachmann seit langem als Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) in Kautschukmischungen für die Herstellung von Luftreifen bekannt. Es werden insbesondere Alkoxydisilanpolysulfide verwendet, die in Abhängigkeit von ihrer speziellen Struktur als "symmetrisch" oder "asymmetrisch" bezeichnet werden, beispielsweise die in den Patenten: US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594, US-A-4 072 701 oder US-A-4 129 585 oder in den neueren Patenten oder Patentanmeldungen beschriebenen Alkoxydisilanpolysulfide: US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 650 457, US-A-5 663 358, US-A-5 663 395, US-A-5 663 396, US-A-5 674 932, US-A-5 675 014, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, US-A-5 708 053, US-A-5 892 085, EP-A-1 043 357; diesen bekannten Verbindungen sind hier detailliert beschrieben worden.

[0068] Für die Durchführung der Erfindung sind insbesondere die sog. "symmetrischen" ASPS der allgemeinen Formel (I) geeignet, wobei diese Definition nicht einschränkend verstanden werden soll:

(I) Z-A-S<sub>n</sub>-A-Z,

worin bedeuten:

- n eine ganze Zahl von 2 bis 8 (vorzugsweise 2 bis 5);
- A eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe;
- Z eine der folgenden Formeln:



worin bedeuten:

[0069] – die Gruppen R<sup>1</sup>, die substituiert oder unsubstituiert und identisch oder voneinander verschieden sind, C<sub>1-18</sub>-Alkyl, C<sub>5-18</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6-18</sub>-Aryl; und

[0070] – die Gruppen R<sup>2</sup>, die substituiert oder unsubstituiert und gleich oder verschieden sind, C<sub>1-18</sub>-Alkoxy oder C<sub>5-18</sub>-Cycloalkoxy.

[0071] Im Falle eines Gemisches von ASPS der oben angegebenen Formel (I), insbesondere bei üblichen, im Handel erhältlichen Gemischen, ist der Mittelwert von "n" ein Bruch, der vorzugsweise im Bereich von 2 bis 5 liegt.

[0072] Die substituierte oder unsubstituierte Gruppe A ist vorzugsweise eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die gesättigt oder ungesättigt vorliegt und 1 bis 18 Kohlenwasserstoffatome enthält. Besonders geeignet sind C<sub>1-18</sub>-Alkylene oder C<sub>6-12</sub>-Arylene, insbesondere C<sub>1-10</sub>-Alkylene, besonders C<sub>2-4</sub>-Alkylene und ganz be-

sonders Propylen.

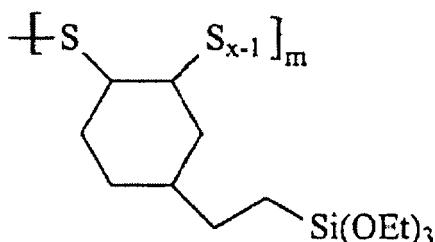
[0073] Bei den Gruppen R<sup>1</sup> handelt es sich vorzugsweise um C<sub>1-6</sub>-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkyl und besonders Methyl und/oder Ethyl. Bei den Gruppen R<sup>2</sup> handelt es sich vorzugsweise um C<sub>1-8</sub>-Alkoxy oder C<sub>5-8</sub>-Cycloalkoxy, insbesondere Methoxy und/oder Ethoxy.

[0074] Das verwendete ASPS ist vorzugsweise ein Polysulfid und insbesondere ein Disulfid oder Tetrasulfid von Bis-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)silylalkyl(C<sub>1-10</sub>) und besonders Bis-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)silylpropyl, insbesondere Bis-trialkoxy(C<sub>1-4</sub>)silylpropyl, besonders Bis(3-triethoxysilylpropyl) oder Bis(3-trimethoxysilylpropyl).

[0075] Das Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid oder TESPD der Formel [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S]<sub>2</sub> ist beispielsweise von der Firma Degussa unter den Bezeichnungen Si266 oder Si75 (im zweiten Fall als Gemisch Disulfid (75 Gew.-%) / Polysulfid) oder von der Firma Witco unter der Bezeichnung Silquest Al589 im Handel erhältlich. Das Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid oder TESPT der Formel [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ist beispielsweise von der Firma Degussa unter der Bezeichnung Si69 im Handel (oder X50S, wenn es auf einem Rußträger (50 Gew.-%) vorliegt) oder wird von der Firma Witco unter der Bezeichnung Silquest A1289 (in beiden Fällen Handelsgemisch von Polysulfiden mit einem Mittelwert für n in der Nähe von 4) angeboten.

[0076] Vorzugsweise wird das TESPT verwendet. Eine vorteilhafte erfindungsgemäße Ausführungsform besteht jedoch darin, TESPD zu verwenden, das zwar weniger wirksam als TESPT ist, wenn es alleine verwendet wird, dessen Wirksamkeit jedoch durch das Vorhandensein des Aldimin und des Guanidinderivats deutlich verbessert wird.

[0077] Ein weiteres Beispiel für ein Organosilan ASPS ist beispielsweise ein Organosilan vom oligomeren oder polymeren Typ, das beispielsweise in den Patentanmeldungen WO96/10604 oder DE-A-44 35 311 beschrieben ist und der folgenden Formel entspricht:



worin bedeuten: x = 1 bis 8, m = 1 bis 200 und OEt = Ethoxy.

[0078] In den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen liegt der ASPS-Gehalt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, d. h., in den meisten Fällen im Bereich von 1 bis 10 pce und vorzugsweise 3 bis 8 pce. Es ist jedoch im Allgemeinen wünschenswert, so wenig wie möglich davon zu verwenden. Die Gegenwart des Aldimin und des Guanidinderivats in diesen Zusammensetzungen ermöglicht es vorteilhaft, das ASPS in einem bevorzugten Gehalt unter 10% und sogar unter 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, verwenden zu können; vorteilhafte Mengenanteile im Bereich von 4 bis 8% sind daher möglich.

[0079] Das ASPS kann zunächst (über die Funktion "X") auf das Dienelastomer der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gepropft werden, wobei das auf diese Weise funktionalisierte oder "vorgekuppelte" Elastomer dann die freie Funktion "Y" für den verstärkenden anorganischen Füllstoff enthält. Das ASPS kann auch zuvor (über die Funktion "Y") auf den anorganischen verstärkenden Füllstoff gepropft werden, wobei der so "vorgekuppelte" Füllstoff dann über die freie Funktion "X" an das Dienelastomer gebunden werden kann.

[0080] Es ist jedoch vorzuziehen, insbesondere aus Gründen der besseren Verarbeitung der Zusammensetzungen im unvulkanisierten Zustand, das Kupplungsmittel entweder gepropft auf den verstärkenden anorganischen Füllstoff oder, wie das Aldimin und das Guanidinderivat, mit dem es in dem erfindungsgemäßen Kupplungssystem kombiniert ist, in freiem Zustand (d. h. nicht gepropft) zu verwenden.

#### II-4. Aktivierung der Kupplung

[0081] Das erfindungsgemäße Kupplungssystem besteht aus dem weiter oben definierten ASPS und einem Hilfsmittel zur Aktivierung der Kupplung für dieses Alkoxyilan. Unter einem "Aktivierungsmittel" für die Kupplung wird hier ein Stoff (eine Verbindung oder eine Kombination von Verbindungen) verstanden, die im Gemisch mit dem Kupplungsmittel die Wirksamkeit des Kupplungsmittels verbessern.

[0082] Das erfindungsgemäß verwendete Hilfsmittel zur Aktivierung der Kupplung besteht aus der Kombination eines freien Aldimins der Formel (R-CH=N-R) und eines Guanidinderivats.

##### A) Aldimin (Komponente D)

[0083] Die Imine können bekanntlich hergestellt werden, indem ein Aldehyd oder ein Keton unter Wasseraus-

tritt mit einem primären Amin umgesetzt werden. Die von Aldehyden stammenden Imine werden als Aldimine bezeichnet. Die Synthese von Aldiminen wurde beispielsweise in "Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure", 4. Ausgabe, Jerry March, John Wiley and Sons, 1992, S. 896 beschrieben.

[0084] Die in den erfundungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten Aldimine entsprechen der allgemeinen Formel R-CH=N-R (Formel II), wobei die Gruppen R, die gleich oder verschieden sind, eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten.

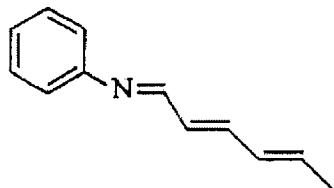
[0085] In der Formel (II) ist die an das Kohlenstoffatom gebundene Gruppe R vorzugsweise eine Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; die an das Stickstoffatom gebundene Gruppe R enthält vorzugsweise 1 bis 30 Kohlenstoffatome. Die Gruppen R können geradkettig, zyklisch oder verzweigt, substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch oder aromatisch, gesättigt oder ungesättigt vorliegen. Die beiden Gruppen R können beispielsweise gemeinsam einen C<sub>3-8</sub>-Ring bilden, wobei der Ring ggf. ein weiteres Heteroatom enthalten kann, das beispielsweise unter S, O und N ausgewählt ist.

[0086] Als Beispiele für Gruppen R können genannt werden: C<sub>1-18</sub>-Alkyl, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7-20</sub>-Arylalkyl, C<sub>6-18</sub>-Aryl, C<sub>7-20</sub>-Alkylaryl, C<sub>2-18</sub>-Alkenyl. Noch bevorzugter sind die Gruppen R ausgewählt unter C<sub>1-10</sub>-Alkyl (insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl), C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl (insbesondere Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl), C<sub>7-20</sub>-Arylalkyl (insbesondere Benzyl, Phenylethyl), C<sub>6-12</sub>-Aryl (insbesondere Phenyl, Naphthyl), C<sub>7-14</sub>-Alkylaryl (insbesondere Tolyl, Xylyl, Ethylphenyl) und C<sub>2-20</sub>-Alkenyl (insbesondere Propenyl, Butenyl).

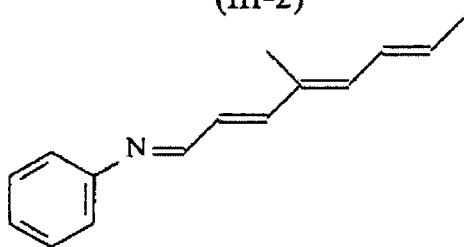
[0087] Von den in den erfundungsgemäßen Zusammensetzungen verwendbaren Aldiminen sind insbesondere die von Anilin abgeleiteten Aldimine zu nennen, besonders die Aldimine der Formeln (III-1) und (III-2) und die von Cyclohexylamin abgeleiteten Aldimine, insbesondere die Aldimine der nachfolgenden Formel (III-3) bis (III-5).

[0088] Die Erfindung wird vorzugsweise mit einem (mindestens einem) Aldimin ausgeführt, das unter den folgenden Verbindungen der Formel (III) ausgewählt ist:

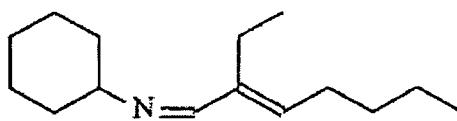
(III-1)



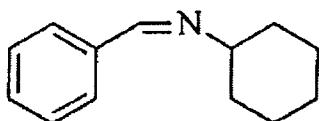
(III-2)



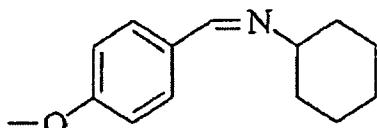
(III-3)



(III-4)



(III-5)



[0089] Mindestens eine der beiden Gruppen R des Aldimins ist vorzugsweise eine Arylgruppe, insbesondere eine Phenylgruppe. Noch bevorzugter sind die Aldimine unter den von Anilin abgeleiteten Aldiminen ausgewählt, insbesondere den Aldiminen der Formeln (III-1) und (III-2).

[0090] Der Fachmann ist in Kenntnis der Erfindung imstande, den optimalen Mengenanteil des Aldimins in Abhängigkeit von der jeweiligen Anwendung, dem verwendeten anorganischen Füllstoff und der Art des verwendeten Elastomers in einem Bereich einzustellen, der vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 2 pce und insbesondere 0,2 bis 1 pce liegt; Gehalte im Bereich von 0,2 bis 0,6 pce sind beispielsweise vorteilhaft für Zusammensetzungen möglich, die für Laufstreifen von Luftreifen für Personenkraftwagen vorgesehen sind.

[0091] Selbstverständlich wird der optimale Aldimingehalt in erster Linie in Abhängigkeit von der verwendeten

ASPS-Menge gewählt. In dem erfindungsgemäßen Kupplungssystem macht das Aldimin vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die ASPS-Menge aus; unterhalb der angegebenen Minimalmengen besteht die Gefahr, dass die Wirkung nicht ausreichend ist, während oberhalb der oben angegebenen Maximalmengen im Allgemeinen keine weitere Verbesserung hinsichtlich der Kupplung beobachtet wird, während die Gestehungskosten der Zusammensetzungen steigen und zum anderen die Gefahr für eine vorzeitig ausgelöste Anvulkanisation besteht. Aus diesen Gründen liegt die Aldiminkonzentration noch bevorzugter im Bereich von 3 bis 12%, bezogen auf das ASPS-Gewicht.

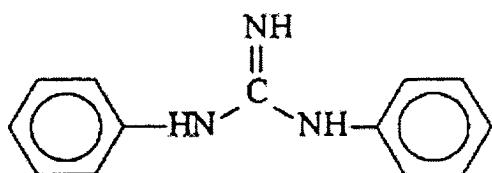
[0092] In den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen liegt die Gesamtmenge an ASPS und Aldimin vorzugsweise bei weniger als 10% und noch bevorzugter im Bereich von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs. Dies entspricht in den meisten Fällen einem Gehalt (ASPS + Aldimin) im Bereich von 1 bis 10 pce und vorzugsweise 4 bis 8 pce.

#### B) Guanidinderivat (Komponente E)

[0093] Der zweite für die Aktivierung der Kupplung erforderliche Bestandteil ist ein Guanidinderivat, d. h. ein substituiertes Guanidin. Die substituierten Guanidine sind dem Fachmann wohlbekannt, vor allem als Vulkanisationsmittel, und sie wurden in zahlreichen Druckschriften beschrieben (siehe beispielsweise "Vulcanization and vulcanizing agents" von W. Hofmann, Herausgeber McLaren and sons, London, 1967; EP-A-0 683 203 oder US-A-5 569 721).

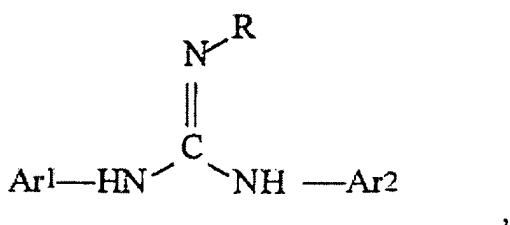
[0094] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wird vorzugsweise das N,N'-Diphenylguanidin ("DPG" abgekürzt) der folgenden speziellen Formel (IV-1) verwendet:

(IV-1)



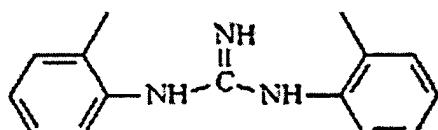
[0095] Es können aber von DPG verschiedene Guanidinderivate verwendet werden, vor allem aromatische Guanidinderivate der folgenden allgemeinen Formel (IV)

(IV)



worin Ar<sup>1</sup> und Ar<sup>2</sup> substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen und vorzugsweise Phenyl bedeuten und R Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe ist. Beispiele für Verbindungen der oben angegebenen Formel (IV) sind neben dem bereits genannten DPG entweder das Triphenylguanidin (TPG) oder das Di-o-tolylguanidin (DOTG) der Formel (IV-2):

(IV-2)



[0096] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt die Menge des Guanidinderivats vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, insbesondere im Bereich von 1 bis 3 Gew.-%, entsprechend vorzugsweise 0,25 bis 4 pce und noch bevorzugter 0,5 bis 2 pce. Unterhalb der angegebenen Minimalmenge besteht die Gefahr, dass die aktivierende Wirkung

nicht ausreichend ist, während oberhalb der angegebenen Maximalmenge im Allgemeinen keine weitere Verbesserung der Kupplung mehr beobachtet wird und gleichzeitig das Risiko besteht, dass es zu einer Anvulkanisation kommt.

[0097] In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen liegt die Gesamtmenge des Kupplungssystems, das aus ASPS und dem Kupplungsaktivator (Aldimin + Guanidinderivat) gebildet wird, insgesamt im Bereich von 2 bis 20% und vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs. In den meisten Fällen hat sich dieses Kupplungssystem für die Anforderungen von Zusammensetzungen, die für die Herstellung von Luftreifen und insbesondere Laufstreifen für Luftreifen vorgesehen sind, in Mengen unter 12 Gew.-% und sogar unter 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, als ausreichend leistungsfähig erwiesen. Bezogen auf das Gewicht des Dienelastomers liegt der Mengenanteil des erfindungsgemäßen Kupplungssystems vorzugsweise im Bereich von 2 bis 15 pce und insbesondere 5 bis 10 pce.

## II-5. Verschiedene Additive

[0098] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten selbstverständlich außerdem alle oder einen Teil der Additive, die üblicherweise in den mit Schwefel vernetzbaren und für die Herstellung von Luftreifen vorgesehenen Kautschukmischungen verwendbar sind, wie beispielsweise Weichmacher, Pigmente, Schutzmittel vom Typ der Antioxidantien, Ozonschutzmittel, ein Vernetzungssystem auf der Basis von Schwefel oder Schwefeldonoren und/oder Peroxid und/oder Bismaleimiden, Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsaktivatoren, Strecköle und dergleichen. Mit dem verstärkenden anorganischen Füllstoff kann erforderlichenfalls auch ein herkömmlicher nicht verstärkender heller Füllstoff kombiniert werden, wie beispielsweise Partikel aus Ton, Bentonit, Talk, Kreide, Kaolin und Titanoxiden.

[0099] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können neben dem ASPS auch zusätzlich Mittel zur Bedeckung (die beispielsweise nur die Funktion Y enthalten) für den verstärkenden anorganischen Füllstoff oder allgemein Hilfsstoffe für die Verarbeitung enthalten, die in bekannter Weise durch eine Verbesserung der Dispersion des anorganischen Füllstoffs in der Polymermatrix und ein Absenken der Viskosität der Zusammensetzungen die Verarbeitbarkeit im unvulkanisierten Zustand verbessern können, wobei diese Hilfsstoffe beispielsweise Alkylalkoxysilane (insbesondere Alkyltrieethoxysilane), Polyole, Polyether (beispielsweise Polyethylenglykole), primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, hydroxylierte oder hydrolysierbare Polyorganosiloxane, beispielsweise  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polyorganosiloxane (insbesondere  $\alpha,\omega$ -Dihydroxy-polydimethylsiloxane) sind. Die Zusammensetzungen können ferner andere Kupplungsmittel als ASPS enthalten.

## II-6. Herstellung der Kautschukmischungen

[0100] Die Zusammensetzungen werden in dem Fachmann bekannter Weise in geeigneten Mischern hergestellt, indem zwei aufeinander folgende Herstellungsphasen durchlaufen werden, eine erste Phase, die aus einer thermomechanischen Bearbeitung bei hoher Temperatur besteht, und einer anschließenden zweiten Phase der mechanischen Bearbeitung bei niedrigerer Temperatur; dieses Herstellungsverfahren wurde beispielsweise in den Patentanmeldungen EP-A-0 501 227, EP-A-0 810 258 oder W099/28376 beschrieben.

[0101] Die erste Phase der thermomechanischen Bearbeitung (manchmal auch als "nichtproduktive" Phase bezeichnet) dient dazu, die verschiedenen Bestandteile der Zusammensetzung mit Ausnahme des Vulkanisationssystems durch Kneten innig zu vermischen. Sie wird in einer geeigneten Vorrichtung, beispielsweise einem Innenmischer oder Extruder durchgeführt, bis durch die Wirkung der mechanischen Bearbeitung und der starken Scherbeanspruchung in dem Gemisch eine Maximaltemperatur im Allgemeinen im Bereich von 120 bis 190°C und vorzugsweise 130 bis 180°C erreicht ist.

[0102] Diese erste Phase kann aus nur einem Schritt oder mehreren Schritten der thermomechanischen Bearbeitung bestehen, wobei beispielsweise eine oder mehrere Abkühlphasen zwischen den Bearbeitungen liegen. Die verschiedenen Bestandteile der Zusammensetzung, das Elastomer oder die Elastomere, der verstärkende Füllstoff und sein Kupplungssystem und die verschiedenen anderen Komponenten (Hilfsstoffe) können in einer oder mehreren Portionen im Laufe der ersten thermomechanischen Bearbeitung oder verteilt im Laufe der ggf. durchgeführten verschiedenen thermomechanischen Bearbeitungen in den Mischer gegeben werden. Die Gesamtdauer der thermomechanischen Bearbeitung (typischerweise im Bereich von 1 bis 20 min, beispielsweise 2 bis 10 min) wird vorzugsweise in Abhängigkeit von den speziellen Arbeitsbedingungen, insbesondere der gewählten Spitzentemperatur, der Art und des Volumens der Bestandteile und in Abhängigkeit davon, ob es wesentlich ist, die verschiedenen Bestandteile, die miteinander reagieren, gut in der Elastomermatrix zu dispergieren, gewählt, wodurch zunächst eine gute Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung im unvulkanisierten Zustand und dann ein ausreichendes Verstärkungsniveau nach der Vulkanisation durch den verstärkenden Füllstoff und sein Kupplungssystem ermöglicht wird.

[0103] Nach dem Abkühlen des auf diese Weise erhaltenen Gemisches wird dann eine zweite Phase der ther-

momechanischen Bearbeitung bei einer tieferen Temperatur durchgeführt. Die gelegentlich als "produktive Phase" bezeichnete Endphase besteht darin, durch Mischen das Vulkanisationssystem (oder Vernetzungssystem) in einer geeigneten Vorrichtung (beispielsweise einem Zylindermischer) einzubringen. Sie wird während einer geeigneten Dauer (typischerweise 1 bis 30 min, beispielsweise 2 bis 5 min) und einer ausreichend niedrigen Temperatur (typischerweise unter 120°C, beispielsweise 60 bis 100°C) durchgeführt, die auf jeden Fall niedriger ist als die Vulkanisationstemperatur des Gemisches, um einer vorzeitigen Vulkanisation (Anvulkanisation) vorzubeugen.

[0104] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden alle Grundbestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, nämlich (ii) der verstärkende anorganische Füllstoff und das erfindungsgemäße Kupplungssystem, das aus der Kombination von (iii) ASPS, (iv) Aldimin und (v) Guanidinderivat besteht, in (i) das Dienelastomer im Laufe der sog. nichtproduktiven ersten Phase eingearbeitet, d. h., zumindest diese Grundbestandteile werden in den Mischer gegeben und in einem oder mehreren Schritten thermomechanisch bearbeitet, bis eine Maximaltemperatur von 120 bis 190°C und vorzugsweise 130 bis 180°C erreicht ist.

[0105] Die erste Phase (nichtproduktiv) wird beispielsweise in zwei aufeinanderfolgenden Schritten mit einer Dauer von 1 bis 5 min in einem üblichen Innenmischer mit Rührschaufeln vom Typ "Banbury" durchgeführt, wobei die Temperatur des Behälters anfänglich in der Größenordnung von 60°C liegt. Zunächst wird das Elastomer (oder die Elastomere) zugegeben, wonach beispielsweise nach 1-minütigem Kneten der verstärkende Füllstoff und das zugehörige Kupplungssystem eingearbeitet werden; man knetet weiter und gibt dann beispielsweise 1 Minute später die verschiedenen Hilfsstoffe einschließlich des ggf. vorliegenden Bedeckungsmittels oder die zusätzlichen Verarbeitungshilfsstoffe mit Ausnahme des Vulkanisationssystems (Schwefel und Beschleuniger vom Typ Sulfenamid) zu. Wenn die Viskositätszahl des verstärkenden Füllstoffs (oder eines verstärkenden Füllstoffs, wenn mehrere verwendet werden) relativ gering ist (beispielsweise im Falle von Kiesel säuren), kann die Zugabe des Füllstoffs vorzugsweise in mehreren Portionen erfolgen und ggf. auch die Zugabe des zugehörigen Kupplungssystems, um das Einarbeiten in die Elastomermatrix zu erleichtern, beispielsweise die Hälfte oder etwa 3/4 des Füllstoffs nach der ersten Minute Kneten und der Rest nach zwei Minuten Kneten. Die thermomechanische Bearbeitung wird durchgeführt, bis eine Maximaltemperatur, die sog. Spitzen temperatur, von beispielsweise 150 bis 170°C erreicht ist. Der auf diese Weise erhaltene Block des Gemisches wird gewonnen und auf eine Temperatur unter 100°C abgekühlt. Nach dem Abkühlen wird eine zweite thermomechanische Bearbeitung in dem gleichen oder einem anderen Mischer durchgeführt, um dem Gemisch eine zusätzliche thermomechanische Bearbeitung zu geben und insbesondere eine bessere Dispersion des verstärkenden Füllstoffs zu erreichen; einige Hilfsstoffe, wie beispielsweise Stearinäure, als Ozonschutzmittel dienende Wachse, Antioxidationsmittel, Zinkoxid oder weitere können natürlich auch ganz oder teilweise während des zweiten Schritts der thermomechanischen Bearbeitung in den Mischer gegeben werden. Das Ergebnis dieser ersten Phase der thermomechanischen Bearbeitung wird dann in einen Zylindermischer (Außenmischer) bei niedriger Temperatur (beispielsweise 30 bis 60°C) überführt und man gibt das Vulkanisationssystem zu; das Ganze wird dann einige Minuten, beispielsweise 2 bis 5 Minuten vermischt (produktive Phase).

[0106] Die auf diese Weise erhaltene fertige Zusammensetzung wird anschließend beispielsweise in Form von Folien oder Platten kalandriert, insbesondere für eine Charakterisierung im Labor, oder extrudiert, um beispielsweise ein Kautschukprofil zu bilden, das für die Herstellung von Halbfertigprodukten verwendet wird, wie Laufstreifen, Scheitellagen, Seitenprofilen, Karkassenlagen, Reifenwülsten, Protektoren, Luftkammern oder Innenseelen für schlauchlose Reifen.

[0107] Die Vulkanisation (oder Härtung) wird in bekannter Weise bei einer Temperatur im Allgemeinen von 130 bis 200°C unter Druck während einer ausreichenden Zeitspanne durchgeführt, die beispielsweise in Abhängigkeit insbesondere von der Vulkanisationstemperatur, dem Vulkanisationssystem, dem geeigneten Vernetzungssystem und der Vulkanisationskinetik der entsprechenden Zusammensetzung beispielsweise im Bereich von 5 bis 90 min liegen kann.

[0108] Die Erfindung betrifft selbstverständlich sowohl die oben beschriebenen Kautschukmischungen im sog. unvulkanisierten Zustand (d. h. vor der Vulkanisation) als auch die gehärteten oder vulkanisierten Zusammensetzungen (d. h. nach der Vernetzung oder Vulkanisation).

[0109] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können natürlich einzeln oder im Verschnitt mit beliebigen anderen, für die Herstellung von Laufreifen verwendbaren, Kautschukmischungen eingesetzt werden.

### III. AUSFÜHRUNGSBEISPIELE DER ERFINDUNG

#### III-1. Synthese der Aldimine

[0110] Die in den folgenden Versuchen verwendeten Aldimine werden gemäß den folgenden Vorgehensweisen synthetisiert:

[0111] Verbindung der Formel III-1: Dieses Aldimin wird ausgehend von Anilin und 2,4-Hexadienal folgender-

maßen synthetisiert: In einem mit einem Kugelkühler und einer Vorrichtung vom Typ Dean Stark zur Gewinnung des gebildeten Wassers versehenen Dreihalskolben werden 100 ml (Milliliter) Toluol und 27,92 g (0,3 mol) Anilin gegeben; das Reaktionsmedium wird dann gerührt und erwärmt; wenn die Rückflusstemperatur des Toluols erreicht ist, werden 28,84 g (0,3 mol) 2,4-Hexadienal über einen Tropftrichter zugegeben; nach zwei Stunden haben sich 5,1 ml Wasser gebildet und die Reaktion ist abgeschlossen; die Lösung wird dann am Rotationsverdampfer konzentriert, ohne dass eine Temperatur von 50°C überstiegen wird, um das erhaltene Produkt nicht zu ersetzen; es handelt sich um eine sehr viskose Flüssigkeit von dunkelbrauner Farbe, deren hauptsächlicher Bestandteil die erwartete Verbindung der Formel III-1 ist, wie die NMR-Analysen ( $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ ) und das Massenspektrum zeigen.

Verbindung der Formel III-2:

[0112] In einem mit einem Kugelkühler versehenen Dreihalskolben werden 25 g Molekularsieb und 100 ml Toluol gegeben; das Gemisch wird einige Minuten gerührt, worauf 9,3 g (0,12 mol) Anilin zugegeben werden; darauf wird über einen Tropftrichter (0,25 g, 0,11 mol) trans-2-Pentenal zugefügt; das Reaktionsmedium wird bei 25°C 16 h gerührt. Die Lösung wird dann an einer Fritte mit Porosität 4 filtriert und am Rotationsverdampfer konzentriert; schließlich wird im Vakuum destilliert, um das überschüssige Anilin zu entfernen. Man erhält 8,5 g öliges Produkt von orangegelber Farbe, dessen Hauptbestandteil die erwartete Verbindung der Formel III-2 ist (NMR-Analyse und Massenspektrum).

Verbindung der Formel III-3:

[0113] In einem mit einem Kugelkühler und einer Dean Stark-Vorrichtung ausgestatteten Dreihalskolben werden 100 ml Toluol und 29,75 g (0,3 mol) Cyclohexylamin gegeben; das Reaktionsmedium wird dann gerührt und erwärmt; wenn die Rückflusstemperatur des Toluols erreicht ist, werden 25,84 g (0,3 mol) Valeraldehyd über einen Tropftrichter zugegeben; nach zwei Stunden haben sich 5,1 ml Wasser gebildet und die Umsetzung ist beendet; die Lösung wird dann am Rotationsverdampfer konzentriert, wobei eine Temperatur von 50°C nicht überschritten wird, um das Produkt nicht zu ersetzen; nach dem Destillieren (Entfernen des überschüssigen Anilins) erhält man 2 g ölige Flüssigkeit mit einer orangen Farbe, dessen Hauptkomponente die erwartete Verbindung der Formel III-3 ist (NMR-Analyse und Massenspektrometrie).

[0114] Verbindungen der Formeln III-4 und III-5: Die beiden bekannten Aldimine werden ausgehend von Cyclohexylamin und einem aromatischen Aldehyd (im Falle der Verbindung III-4 Benzaldehyd und für die Verbindung III-5 Anisaldehyd) folgendermaßen synthetisiert: In einen 250-ml-Dreihalskolben, der mit einem Kühlsystem und einer Vorrichtung Dean Stark ausgestattet ist, werden 19,84 g (0,2 mol) frisch destilliertes Cyclohexylamin in 50 ml Toluol verdünnt; mit einem Tropftrichter werden langsam (etwa 2 Stunden) 21,22 g (entsprechend 0,2 mMol) Benzaldehyd in das Gemisch gegeben, das weiterhin gerührt wird; nach abgeschlossener Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf die Rückflusstemperatur des Toluols (etwa 110°C) erwärmt, wobei mit diesem Schritt das aus der Kondensation der beiden Reaktanten stammende Wasser entfernt werden kann; wenn das gesamte erwartete Wasser abgezogen ist, wird das Reaktionsmedium gewonnen und die Lösung im Vakuum konzentriert (Entfernen des Toluols); ein öliges Produkt (gelborange Farbe), das dem Aldimin III-4 entspricht, wird auf diese Weise erhalten; die gleiche Vorgehensweise wird mit p-Anisaldehyd (0,2 mol, 27,23 g) wiederholt, wodurch das Aldimin III-5 erhalten wird. Die NMR-Analysen bestätigen die Struktur der erwarteten Produkte.

[0115] Die auf diese Weise synthetisierten Aldimine werden als solche ohne zusätzliche Reinigung verwendet.

III-2. Herstellung der Kautschukmischungen

[0116] Für die folgenden Versuche wird in zwei thermomechanischen Bearbeitungen und einer zwischenzeitlichen Abkühlphase folgendermaßen verfahren.

[0117] In einen Laborrinnenmischer (0,4 Liter) vom Typ "Banbury", der zu 70% gefüllt wird und dessen Anfangstemperatur im Behälter etwa 60°C beträgt, werden das Elastomer oder die Elastomere, etwa eine Minute später 2/3 des verstärkenden anorganischen Füllstoffs und das zugehörige Kupplungssystem und eine weitere Minute später der restliche verstärkende Füllstoff und das zugehörige Kupplungssystem sowie die verschiedenen Zusätze mit Ausnahme des Antioxidationsmittels, des Zinkoxid und des Vulkanisationssystems (Schwefel und Sulfenamid) zugegeben; anschließend wird etwa 3 bis 4 min eine erste Phase der thermomechanischen Bearbeitung durchgeführt, bis eine maximale Spitzentemperatur von etwa 165°C erreicht ist; der Elastomerblock wird entnommen und abgekühlt. Dann wird in dem gleichen Mischer unter den gleichen Bedingungen eine zweite Phase durchgeführt: Der Elastomerblock wird ebenfalls während 3 bis 4 min unter Zugabe des Zinkoxid und Antioxidationsmittels nochmals thermomechanisch bearbeitet, bis eine Maximaltemperatur (Spitzentem-

peratur) von etwa 165°C erreicht ist.

[0118] Das erhaltene Gemisch wird entnommen und abgekühlt, worauf in einem Außenmischer (Homogenisator/Nachbereiter) bei 30°C dann Schwefel und Sulfenamid zugegeben werden, wobei das Ganze (produktive Phase) etwa 3 bis 4 Minuten vermischt wird.

[0119] Die auf diese Weise erhaltenen Zusammensetzungen werden anschließend kalandriert, entweder in Form von Kautschukplatten (Dicke 2 bis 3 mm) oder dünnen Kautschukfolien für die Messung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften oder in Form von Profilen, die nach Zuschneiden und/oder Zusammenfügen in den gewünschten Abmessungen unmittelbar verwendbar sind, beispielsweise als Halbfertigprodukte für Luftreifen und insbesondere Laufstreifen. Die Vulkanisation (Härtung) erfolgt dann 40 min bei 150°C.  
[0120] In den folgenden Versuchen bildet der verstärkende anorganische Füllstoff (Kieselsäure und/oder Aluminiumoxid) den gesamten verstärkenden Füllstoff, der vorzugsweise in einem Mengenanteil von 50 bis 100 pce verwendet wird; ein Teil des verstärkenden Füllstoffs und vorzugsweise ein kleinerer Anteil kann jedoch selbstverständlich durch Ruß ersetzt werden.

### III-3. Versuche

#### A) Versuch 1

[0121] In diesem ersten Versuch werden drei Kautschukmischungen (Gemisch von Dienelastomeren SBR und BR) verglichen, die mit Kieselsäure verstärkt sind und für die Herstellung von Laufstreifen für Luftreifen vorgesehen sind. Das SBR-Elastomer wird in Lösung hergestellt und enthält 26,5% Styrol, 59,5% 1,2-Butadieneinheiten und 23% trans-1,4-Polybutadieneinheiten; das BR-Elastomer enthält 93% cis-1,4-Einheiten.

[0122] Die drei Zusammensetzungen sind identisch mit dem einzigen Unterschied, dass zwei Zusammensetzungen (Zusammensetzungen Nr. 2 und Nr. 3) ferner eine geringe Menge (0,5 pce, entsprechend 7,8 Gew.-%, bezogen auf die ASPS-Menge) Aldimin (Aldimin der Formel III-2 für die Zusammensetzung Nr. 2 und Aldimin der Formel III-3 für die Zusammensetzung Nr. 3) enthalten. Der ASPS-Gehalt (TESPT) ist in allen drei Fällen gleich und entspricht 6,4 pce (8 Gew.-%, bezogen auf die Kieselsäuremenge). Jede Zusammensetzung enthält ferner 1,5 pce DPG (etwa 1,9 Gew.-%, bezogen auf die Kieselsäuremenge). Der Gehalt des erfindungsgemäßigen Kupplungssystems (TESPT + Aldimin + DPG) macht in den Zusammensetzungen Nr. 2 und 3 vorteilhaft weniger als 12 Gew.-% (genauer 10,5%), bezogen auf die Menge des verstärkten anorganischen Füllstoffs, aus.

[0123] In den Tabellen 1 und 2 sind die Rezepturen der verschiedenen Zusammensetzungen (Tabelle 1 – Mengenanteile der verschiedenen Produkte, ausgedrückt in pce) und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation angegeben. In der **Fig. 1** sind die Kurven des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung für die verschiedenen Zusammensetzungen dargestellt, wobei die Kurven mit C1, C2 und C3 bezeichnet sind und den Zusammensetzungen Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3 entsprechen.

[0124] Die Auswertung der Ergebnisse der Tabelle 2 zeigt, dass die erfindungsgemäßigen Zusammensetzungen Nr. 2 und Nr. 3 im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung Nr. 1 im unvulkanisierten Zustand eine geringere Mooney-Viskosität und daher deutlich bessere Verarbeitungseigenschaften und Anvulkanisationszeiten besitzen, die zwar kürzer, aber dennoch akzeptabel sind (es wird dennoch eine deutliche Beschleunigung der Vulkanisation durch die Verbindung der Formel III-2 festgestellt). Im vulkanisierten Zustand weisen die erfindungsgemäßigen Zusammensetzungen (Nr. 2 und Nr. 3) deutlich bessere Eigenschaften auf:

- Höhere Moduln bei starken Deformationen (M 100 und M300) und besseres Verhältnis M300/M100, wobei diese Werte dem Fachmann eine bessere Verstärkung der Zusammensetzung durch den verstärkenden anorganischen Füllstoff anzeigen;
- geringere (und damit bessere) Hystereseverluste (HV); und
- eine identische Bruchspannung.

[0125] Die beigegebene **Fig. 1** bestätigt die obigen Ergebnisse: Bei Dehnungen von 100% und darüber sind für die Zusammensetzungen Nr. 2 und 3 alle Werte des Moduls höher; in einem derartigen Dehnungsbereich weist ein solches Verhalten auf eine bessere Wechselwirkung zwischen dem verstärkenden anorganischen Füllstoff und dem Elastomer hin. Es wird insbesondere auf die hervorragende Verstärkung hingewiesen, die mit der Zusammensetzung Nr. 2 erreicht wird, die das Aldimin der Formel III-2 enthält (die Kurve C2 liegt deutlich über der Vergleichskurve C1).

[0126] Zusammenfassend sind alle nach der Vulkanisation erhaltenen Ergebnisse charakteristisch für eine bessere Kupplung zwischen dem verstärkenden anorganischen Füllstoff und dem Dienelastomer oder anders ausgedrückt, für eine Aktivierung der Kupplungsfunktion des ASPS durch die Kombination von Aldimin und Guanidinderivat.

## B) Versuch 2

[0127] Es werden in diesem Versuch drei Kautschukmischungen (Gemisch SBR/BR) verglichen, die abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch sind:

- Zusammensetzung Nr. 4: TESPT (6,4 pce) mit DPG (1,5 pce), jedoch ohne Aldimin;
- Zusammensetzung Nr. 5: TESPT (6,4 pce) mit 1,5 pce DPG und 0,2 pce Aldimin der Formel III-1 (entsprechend 3,1 Gew.-%, bezogen auf die TESPT-Menge) aktiviert;
- Zusammensetzung Nr. 6: TESPT (6,4 pce) mit 1,5 pce DPG und 0,4 pce Aldimin der Formel III-1 (entsprechend 6,25%, bezogen auf die TESPT-Menge) aktiviert.

[0128] Nur bei den Zusammensetzungen Nr. 5 und 6 handelt es sich um erfindungsgemäße Zusammensetzungen; die Zusammensetzung Nr. 4 dient für den Versuch als Vergleichsprobe. In den Tabellen 3 und 4 sind die Formulierungen der verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation angegeben. Die **Fig. 2** zeigt die Kurven des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung, wobei die Kurven mit C4 bis C6 bezeichnet sind und den Kautschukmischungen Nr. 4 bis 6 entsprechen. In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Nr. 5 und 6 bleibt die Gesamtmenge (TESPT + Aldimin) vorteilhaft unter 10 Gew.-% (8,25% bzw. 8,5%), bezogen auf die Gesamtmenge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs. Das erfindungsgemäße Kupplungssystem (TESPT + Aldimin + DPG) macht insgesamt weniger als 12 Gew.-% (10,1% bzw. 10,4%), bezogen auf das Gesamtgewicht des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, aus.

[0129] Aus den Ergebnissen der Tabelle 4 geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Nr. 5 und 6 im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung Nr. 4 im unvulkanisierten Zustand eine etwas höhere Mooney-Viskosität aufweisen, die einer beschleunigenden Wirkung auf die Vulkanisation durch das verwendete Aldimin zugeschrieben werden kann (ein Effekt, der für die Zusammensetzung Nr. 6, die den höchsten Aldimингehalt aufweist, besonders deutlich ist).

[0130] Im vulkanisierten Zustand sind die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen (Nr. 5 und Nr. 6) besser: höhere Moduln M 100 und M300 und besseres Verhältnis M300/M100 (die die bessere Verstärkung anzeigen), etwas niedrigere Hystereseverluste (HV) für die Zusammensetzung Nr. 6, wobei die Verluste HV der Zusammensetzung Nr. 5 mit den Verlusten der Vergleichszusammensetzung identisch sind. Die beigefügte **Fig. 2** bestätigt diese Ergebnisse: Für die größten Dehnungen (über 200 oder 300%) sind die Werte für den Modul im Falle der Zusammensetzungen Nr. 5 und Nr. 6 besser und zeigen eine etwas bessere Kupplung zwischen dem verstärkenden anorganischen Füllstoff und dem Dienelastomer an.

## C) Versuch 3

[0131] Dieser Versuch soll zeigen, dass es durch die Aktivierung durch das Aldimin und das Guanidinderivat möglich ist, die ASPS-Menge deutlich zu senken, ohne die Verstärkungseigenschaften des anorganischen Füllstoffs zu beeinträchtigen.

[0132] Es werden hier drei Kautschukmischungen (Gemisch SBR/BR) verglichen, die abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch sind:

- Zusammensetzung Nr. 7: TESPT (6,4 pce) mit DPG (1,5 pce), jedoch ohne Aldimin;
- Zusammensetzung Nr. 8: TESPT (5 pce) mit DPG (1,5 pce), jedoch ohne Aldimin;
- Zusammensetzung Nr. 9: TESPT (5 pce) mit 1,5 pce DPG und 0,3 pce (entsprechend 6 Gew.-%, bezogen auf die TESPT-Menge) Aldimin der Formel III-1 aktiviert.

[0133] Nur die Zusammensetzung Nr. 9 ist also eine erfindungsgemäße Zusammensetzung: Die Zusammensetzung Nr. 7 ist die Referenzzusammensetzung des Standes der Technik, die Zusammensetzung Nr. 9 ist eine Vergleichszusammensetzung, die im Vergleich mit der Zusammensetzung Nr. 9 eine identische Menge TESPT und DPG enthält. In den Tabellen 5 und 6 sind die Rezepturen der verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation angegeben.

[0134] Die **Fig. 3** zeigt die Kurven des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung, wobei die Kurven mit C7 bis C9 bezeichnet sind und den Kautschukmischungen Nr. 7 bis 9 entsprechen.

[0135] Es wird darauf hingewiesen, dass in der Zusammensetzung Nr. 7 des Standes der Technik der TESPT-Gehalt 8% (Gew.-%), bezogen auf die Kieselsäuremenge, ausmacht. Dieser Gehalt ist im Vergleich mit üblicherweise enthaltenen Mengenanteilen bereits vorteilhaft niedrig und liegt dennoch 30% über dem in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Nr. 9 verwendeten TESPT-Gehalt.

[0136] In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung Nr. 9 macht der TESPT-Gehalt vorteilhaft weniger als 8 Gew.-% (genauer 6,25%), bezogen auf das Gesamtgewicht der Kieselsäure, aus. Die Gesamtmenge (TESPT + Aldimin) liegt auch unter 8 Gew.-% (genauer 6,6%), bezogen auf die Kieselsäuremenge. Das erfindungsgemäße Kupplungssystem (TESPT + Aldimin + DPG) macht extrem vorteilhaft insgesamt weniger als 10 Gew.-% (genauer 8,5%), bezogen auf die Gesamtmenge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, aus.

[0137] Die Auswertung der verschiedenen Ergebnisse zeigt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung Nr. 9 gegenüber der Vergleichszusammensetzung Nr. 8, die den gleichen TESPT-Gehalt aufweist, nach der Vulkanisation insgesamt bessere Eigenschaften besitzt; sie hat ferner Eigenschaften, die den Eigenschaften der Vergleichszusammensetzung Nr. 7 in etwa entsprechen, obwohl der TESPT-Gehalt in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung deutlich niedriger ist:

- Höherer Modul bei starken Deformationen (M300) als Zusammensetzung Nr. 8; mit der Zusammensetzung Nr. 7 identisches und im Vergleich mit der Zusammensetzung Nr. 8 größeres Verhältnis M300/M100;
- mit der Zusammensetzung Nr. 7 identische Hystereseverluste (HV), deutlich niedrigere (und daher bessere) Hystereseverluste als die Zusammensetzung Nr. 8;
- mit der Zusammensetzung Nr. 7 äquivalente Bruch-eigenschaften.

[0138] Die beigefügte **Fig. 3** bestätigt die Aktivierung der Kupplung durch das Aldimin und Guanidinderivat: Für Dehnungen von 100% und darüber sind die Werte des Moduls im Wesentlichen identisch für die Zusammensetzungen Nr. 7 und Nr. 9 (fast nicht unterscheidbare Kurven C7 und C9), wobei sie deutlich über der Kurve C8 (Zusammensetzung Nr. 8) liegen.

[0139] Es ist also möglich, die TESPT-Menge in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen deutlich (hier 6,4 pce auf 5 pce) zu senken, ohne die Verstärkungseigenschaften zu beeinträchtigen.

[0140] Die Verminderung des Silangehalts führt zwar überraschend zu einer Erhöhung der Viskosität im unvulkanisierten Zustand, die beobachteten Änderungen bleiben jedoch akzeptabel; insbesondere kann der Fachmann erforderlichenfalls die Erhöhung der Viskosität im unvulkanisierten Zustand durch Einarbeiten einer geringen Menge eines oben beschriebenen Bedeckungsmittels korrigieren. Die Verminderung der Anvulkanisationszeit T5, die der Gegenwart von Aldimin zuzuschreiben ist, bleibt ebenfalls akzeptabel, wobei die Sicherheitsmarge im Hinblick auf die Probleme der Anvulkanisation noch ausreichend ist.

#### D) Versuch 4

[0141] In diesem Versuch werden drei Kautschukmischungen verglichen (Gemisch SBR und BR), die abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch sind:

- Zusammensetzung Nr. 10: TESPT (6,4 pce) mit DPG (1,5 pce), jedoch ohne Aldimin;
- Zusammensetzung Nr. 11: TESPT (6,4 pce) mit DPG (1,5 pce) und Aldimin der Formel III-3 (0,5 pce; 7,8 Gew.-%, bezogen auf TESPT), aktiviert;
- Zusammensetzung Nr. 12: TESPT (6,4 pce) mit DPG (1,5 pce) und Aldimin der Formel III-4 (0,6 pce; 9,4 Gew.-%, bezogen auf die TESPT-Menge), aktiviert.

[0142] Die Zusammensetzungen Nr. 11 und Nr. 12 sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die Zusammensetzung Nr. 10 dient als Vergleich. In den Tabellen 7 und 8 sind die Rezepturen der verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation angegeben. Die **Fig. 4** zeigt die Kurven des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung, wobei die Kurven mit C 10 bis C 12 bezeichnet sind und den Kautschukmischungen Nr. 10 bis Nr. 12 entsprechen. In den erfindungsgemäßen Mischungen Nr. 11 und Nr. 12 bleibt die Gesamtmenge (TESPT + Aldimin) vorteilhaft unter 10 Gew.-% (8,6% bzw. 8,75%), bezogen auf die Menge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs. Das erfindungsgemäße Kupplungssystem (TESPT + Aldimin + DPG) macht insgesamt weniger als 12 Gew.-% (10,5% bzw. 10,6%), bezogen auf die Gesamtmenge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, aus.

[0143] Aus den Ergebnissen der Tabelle 8 geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung Nr. 10 im unvulkanisierten Zustand identische Mooney-Viskositäten und eine identische Zeit T5 und somit äquivalente Verarbeitungseigenschaften aufweisen, im vulkanisierten Zustand jedoch bessere Eigenschaften haben: Einerseits ein höheres Verhältnis M300/M100, das eine bessere Verstärkung anzeigt, und andererseits etwas geringere und damit bessere Hystereseverluste (HV). Die beigefügte **Fig. 4** bestätigt diese Ergebnisse: Für Dehnungen von 300% und darüber liegen die Werte des Moduls für die Zusammensetzungen Nr. 11 und Nr. 12 immer höher, was eine bessere Wechselwirkung zwischen dem verstärkenden anorganischen Füllstoff und dem Elastomer zeigt.

#### E) Versuch 5

[0144] Die Erfindung wird hier mit Bis-3-triethoxysilylpropyldisulfid (TESPD abgekürzt) als ASPS-Kupplungsmittel ausgeführt. Es werden zwei Kautschukmischungen verglichen, die den Mischungen der vorhergehenden Versuche ähneln, wobei die beiden Zusammensetzungen abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch sind:

- Zusammensetzung Nr. 13: TESPD (5,6 pce);
- Zusammensetzung Nr. 14: TESPD (5,6 pce) plus Aldimin der Formel III-1 (0,4 pce entsprechend 7,1

Gew.-%, bezogen auf die TESPD-Menge).

[0145] Jede Zusammensetzung enthält außerdem 1,5 pce Guanidinderivat. Die Zusammensetzung Nr. 13 dient für den Versuch als Vergleich (7% TESPD, bezogen auf die Kieselsäuremenge); in der erfindungsgemäß Zusammensetzung Nr. 14 macht der ASPS-Gehalt weniger als 8 Gew.-% (genauer 7%), bezogen auf die Kieselsäuremenge (80 pce) aus, genauso wie die Menge (TESPD + Aldimin) (genauer 7,5%). Bei dem erfindungsgemäß Kupplungssystem (hier TESPD + Aldimin + DPG) beträgt der Mengenanteil vorteilhaft weniger als 10 Gew.-% (genauer 9,4%), bezogen auf die Menge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs.

[0146] In den Tabellen 9 und 10 sind die Formulierungen der verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation angegeben; die **Fig. 5** zeigt die Kurven des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung, wobei die Kurven mit C13 und C14 bezeichnet sind und den Zusammensetzungen Nr. 13 und Nr. 14 entsprechen. Es wird darauf hingewiesen, dass der Zusatz einer geringen Aldiminmenge in die Zusammensetzung Nr. 14 zu einer Verbesserung der Verstärkungseigenschaften führt (höhere Werte M300 und M300/M100). Die Wirksamkeit des Aldimins und des Guanidinderivats in Kombination als Kupplungsaktivator für TESPD ist auch klar aus den Kurven der **Fig. 5** ersichtlich (Kurve C 14 liegt für Dehnungen über 200% über der Kurve C13).

#### F) Versuch 6

[0147] Es werden zwei Kautschukmischungen hergestellt, die den zuvor getesteten Mischungen entsprechen, wobei der verstärkende Füllstoff hier aus einem Gemisch (50/50) von Kieselsäure und Aluminiumoxid zur Verstärkung besteht. Das Aluminiumoxid ist ein Aluminiumoxid, wie es in der oben genannten Patentanmeldung EP-A-0 810 258 beschrieben ist.

[0148] Die beiden Zusammensetzungen sind abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch:

- Zusammensetzung Nr. 15: TESPT (6, 5 pce);
- Zusammensetzung Nr. 16: TESPT (6,5 pce) in Kombination mit dem Aldimin der Formel III-1 (0,5 pce, entsprechend 7,7%, bezogen auf das TESPT-Gewicht).

[0149] Jede Zusammensetzung enthält außerdem 0,9 pce Diphenylguanidin (entsprechend etwa 0,9 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs). Die Zusammensetzung Nr. 15 ist die Vergleichszusammensetzung und enthält einen ASPS-Gehalt von etwa 6,6 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des anorganischen verstärkenden Füllstoffs (6,5 pce TESPT, bezogen auf 99 pce verstärkender anorganischer Füllstoff), enthält jedoch kein Aldimin. Die erfindungsgemäß Zusammensetzung Nr. 16 enthält das erfindungsgemäß Kupplungssystem (TESPT + Aldimin + DPG) in einem vorteilhaften Gehalt unter 10 Gew.-% (genauer 8,1%), bezogen auf die Gesamtmenge des verstärkenden anorganischen Füllstoffs.

[0150] In den Tabellen 11 und 12 sind die Rezepturen der verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation (40 min bei 150°C) angegeben. Die **Fig. 6** zeigt die Kurven des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung, wobei die Kurven mit C15 und C16 bezeichnet sind und den Zusammensetzungen Nr. 15 und Nr. 16 entsprechen.

[0151] Aus den Ergebnissen der Tabelle 12 geht hervor, dass die Eigenschaften im unvulkanisierten Zustand vergleichbar und damit die Verarbeitungseigenschaften äquivalent sind. Im vulkanisierten Zustand sind die Eigenschaften der erfindungsgemäß Zusammensetzung deutlich besser: höhere Moduln M100 und M300, höheres Verhältnis M300/M100, etwas geringere Hystereseverluste (HV), bessere Bruchspannung. Die bessere Kupplung zwischen dem Dienelastomer und dem verstärkendem anorganischen Füllstoff geht auch deutlich aus der **Fig. 6** hervor (Kurve C 16 liegt für Dehnungen von 200% und darüber über der Kurve C15).

#### G) Versuch 7

[0152] Dieser Versuch zeigt, dass die Gegenwart eines Guanidinderivats eine wesentliche Eigenschaft für das erfindungsgemäß Kupplungssystem ist.

[0153] Es werden drei identische Kautschukmischungen verglichen, die abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch sind:

- Zusammensetzung Nr. 17: TESPT (6,4 pce) mit DPG, jedoch ohne Aldimin;
- Zusammensetzung Nr. 18: TESPT (6,4 pce) plus Aldimin der Formel III-1 (0,5 pce; 7,8 Gew.-%, bezogen auf die TESPT-Menge) in Kombination mit DPG (1,5 pce);
- Zusammensetzung Nr. 19: TESPT (6,4 pce) plus Aldimin, jedoch ohne DPG.

[0154] Nur die Zusammensetzung Nr. 18 ist daher eine erfindungsgemäß Zusammensetzung; die Zusammensetzung Nr. 17 dient für den Versuch als Vergleich. Die Tabellen 13 und 14 geben die Rezepturen der verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation an.

[0155] Die Auswertung der verschiedenen Ergebnisse zeigt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung Nr. 18 im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung Nr. 17 im unvulkanisierten Zustand eine höhere Mooney-Viskosität und eine zwar etwas geringere, jedoch ausreichende Anvulkanisationszeit und im vulkanisierten Zustand bessere Eigenschaften aufweist: Deutlich höhere Moduln M 100 und M300, höheres Verhältnis M300/M100, etwas niedrigere Verluste (HV). Zusammensetzung Nr. 19, die kein Guanidinderivat enthält, weist im Vergleich mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sowohl vor als auch nach der Vulkanisation (höhere Mooney-Viskosität, höhere Verluste HV, gemäß den Werten M 100, M300 und M300/100 schlechteres Verstärkungs niveau) deutlich schlechtere Eigenschaften auf. Offensichtlich hat bei Fehlen des Guanidinderivats das Aldimin keine Wirkung auf die ASPS-Kupplung.

[0156] Zusammenfassend sind alle vorgestellten Ergebnisse repräsentativ für eine bessere Kupplung zwischen dem verstärkenden anorganischen Füllstoff und dem Dienelastomer, wenn in Kombination mit dem ASPS gleichzeitig ein Aldimin und ein Guanidinderivat verwendet werden. Mit anderen Worten sind die Ergebnisse repräsentativ für eine Aktivierung der Kupplungsfunktion des ASPS durch das Aldimin in Kombination mit dem Guanidinderivat.

[0157] Durch eine solche Aktivierung kann die ASPS-Menge und insbesondere die Menge an TESPT vermindert werden und gleichzeitig die Kupplungseigenschaften und damit die Abnutzung auf äquivalenten Niveaus gehalten werden; die Gestehungskosten der Kautschukmischung sowie die Kosten der Reifen, die sie enthalten, können daher gesenkt werden.

[0158] Eine Verminderung des ASPS-Gehalts hat im Übrigen aus Umweltschutzgründen (Entstehung von VOC – "Volatile Organic Compounds"), den Vorteil, dass der Alkoholgehalt (Ethanol im Fall von TESPT) vermindert werden kann, der im Laufe der Herstellung der Kautschukmischungen oder bei der Vulkanisation von Kautschukgegenständen, die diese Mischungen enthalten, abgegeben wird.

[0159] Wenn ein hoher ASPS-Gehalt beibehalten wird, kann durch die Erfindung ein höheres Kupplungsniveau und damit eine noch bessere Verstärkung der Kautschukmischungen durch den verstärkenden anorganischen Füllstoff erzielt werden.

[0160] Durch die Erfindung können daher Laufstreifen für Luftreifen angegeben werden, die eine sehr hohe Abriebfestigkeit in Kombination mit einem niedrigen Rollwiderstand aufweisen, sogar bei einem verminderten ASPS-Gehalt (insbesondere TESPT-Gehalt).

[0161] Das neue erfindungsgemäße Kupplungssystem (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) ermöglicht damit für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Vergleich mit den Zusammensetzungen des Standes der Technik, die mit einem anorganischen Füllstoff verstärkt sind, einen besonders vorteilhaften Eigenschaftskompromiss.

Tabelle 1

Zusammensetzungen Nr.:	1	2	3
SBR (1)	88,5	88,5	88,5
BR (2)	25	25	25
Kieselsäure (3)	80	80	80
aromatisches Öl	21,5	21,5	21,5
TESPT (Si69)	6,4	6,4	6,4
Aldimin (4)	-	0,5	-
Aldimin (5)	-	-	0,5
DPG (6)	1,5	1,5	1,5
Wachs (Ozonschutzmittel)	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	2	2	2
Antioxidationsmittel (7)	1,9	1,9	1,9
ZnO	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,1	1,1	1,1
CBS (8)	2	2	2

<sup>1</sup>SBR-Lösung mit 59,5% 1,2-Polybutadien-Einheiten; 26,5% Styrol, Tg = -29°C; 75 pce trockenes SBR, gestreckt mit 13,5 pce aromatischem Öl (entsprechend insgesamt 88,5 pce);

<sup>2</sup>BR mit 4,3% 1,2; 2,7% traps; 93% cis-1,4 (Tg = -106°C);

<sup>3</sup>Kieselsäure Typ "HDS" – Zeosil 1165MP von der Firma Rhodia in Form von Mikroperlen (BET und CTAB: etwa 160 m<sup>2</sup>/g);

<sup>4</sup>Verbindung der Formel III-2;

<sup>5</sup>Verbindung der Formel III-3;

<sup>6</sup>N,N'-Diphenylguanidin (Vulkacit D von der Firma Bayer);

<sup>7</sup>N-1,3-Dimethylbutyl-N-phenyl-p-phenylen diamin (Santoflex 6-PPD von der Firma Flexsys);

<sup>8</sup>N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid (Santocure CBS von der Firma Flexsys).

Tabelle 2

Zusammensetzung Nr.:	1	2	3
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>			
Mooney (ME)	90	81	77
T5 (min)	17	9	16
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>			
M10 (MPa)	5,15	5,18	5,04
M100 (MPa)	1,53	1,86	1,69
M300 (MPa)	1,88	2,65	2,21
M300 / M100	1,23	1,42	1,31
HV (%)	31	25	28
Bruchspannung (MPa)	22,1	22,3	21,9
Bruchdehnung (%)	608	495	569

Tabelle 3

Zusammensetzungen Nr.:	4	5	6
SBR (1)	88,5	88,5	88,5
BR (2)	25	25	25
Kieselsäure (3)	80	80	80
aromatisches Öl	21,5	21,5	21,5
TESPT (Si69)	6,4	6,4	6,4
Aldimin (9)	-	0,2	0,4
DPG (6)	1,5	1,5	1,5
Wachs (Ozonschutzmittel)	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	2	2	2
Antioxidationsmittel (7)	1,9	1,9	1,9
ZnO	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,1	1,1	1,1
CBS (8)	2	2	2

(1) bis (3); (6) bis (8)

wie Tabelle 1;

(9)

Verbindung der Formel III-1.

Tabelle 4

Zusammensetzung Nr.:	4	5	6
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>			
Mooney (ME)	83	87	92
T5 (min)	20	14	10
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>			
M10 (MPa)	5,34	5,15	4,90
M100 (MPa)	1,77	1,78	1,81
M300 (MPa)	2,17	2,26	2,42
M300 / M100	1,23	1,27	1,34
HV (%)	28	28	27
Bruchspannung (MPa)	22	22	22,3
Bruchdehnung (%)	574	550	533

Tabelle 5

Zusammensetzungen Nr.:	7	8	9
SBR (1)	88,5	88,5	88,5
BR (2)	25	25	25
Kieselsäure (3)	80	80	80
aromatisches Öl	21,5	21,5	21,5
TESPT (Si69)	6,4	5	5
Aldimin (9)	-	-	0,3
DPG (6)	1,5	1,5	1,5
Wachs (Ozonschutzmittel)	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	2	2	2
Antioxidationsmittel (7)	1,9	1,9	1,9
ZnO	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,1	1,1	1,1
CBS (8)	2	2	2

(1) bis (9)

wie Tabelle 3.

Tabelle 6

Zusammensetzung Nr.:	7	8	9
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>			
Mooney (ME)	83	93	102
T5 (min)	20	18	11
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>			
M10 (MPa)	5,54	5,12	4,79
M100 (MPa)	1,79	1,58	1,56
M300 (MPa)	2,31	1,83	2,02
M300 / M100	1,29	1,16	1,29
HV (%)	28	33	28
Bruchspannung (MPa)	23	21,3	22,8
Bruchdehnung (%)	568	630	584

Tabelle 7

Zusammensetzungen Nr.:	10	11	12
SBR (1)	88,5	88,5	88,5
BR (2)	25	25	25
Kieselsäure (3)	80	80	80
aromatisches Öl	21,5	21,5	21,5
TESPT (Si69)	6,4	6,4	6,4
Aldimin (10)	-	0,5	-
Aldimin (11)	-	-	0,6
DPG (6)	1,5	1,5	1,5
Wachs (Ozonschutzmittel)	1,5	1,5	1,5
Stearinsäure	2	2	2
Antioxidationsmittel (7)	1,9	1,9	1,9
ZnO	2,5	2,5	2,5
Schwefel	1,1	1,1	1,1
CBS (8)	2	2	2

(1) bis (3); (6) bis (8) wie Tabelle 1;

(10) N-Cyclohexylbenzaldimin (Verbindung III-4);

(11) N-Cyclohexyl-o-methoxybenzaldimin Verbindung III-5.

Tabelle 8

Zusammensetzung Nr.:	10	11	12
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>			
Mooney (ME)	86	85	86
T5 (min)	21	20	20
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>			
M10 (MPa)	4,85	4,59	4,41
M100 (MPa)	1,59	1,61	1,52
M300 (MPa)	1,96	2,06	1,93
M300 / M100	1,23	1,28	1,27
HV (%)	29	27,5	28
Bruchspannung (MPa)	22,8	22,9	22
Bruchdehnung (%)	625	592	597

Tabelle 9

Zusammensetzungen Nr.:	13	14
SBR (1)	88,5	88,5
BR (2)	25	25
Kieselsäure (3)	80	80
aromatisches Öl	21,5	21,5
TESPD (Si266)	5,6	5,6
Aldimin (9)		0,4
DPG (6)	1,5	1,5
Wachs (Ozonschutzmittel)	1,5	1,5
Stearinsäure	2	2
Antioxidationsmittel (7)	1,9	1,9
ZnO	2,5	2,5
Schwefel	1,1	1,1
CBS (8)	2	2

(1) bis (9)

wie Tabelle 3.

Tabelle 10

Zusammensetzung Nr.:	13	14
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>		
Mooney (ME)	83	82
T5 (min)	28	15
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>		
M10 (MPa)	4,33	5,18
M100 (MPa)	1,30	1,30
M300 (MPa)	1,44	1,51
M300 / M100	1,11	1,15
HV (%)	35	34
Bruchspannung (MPa)	22,4	22,5
Bruchdehnung (%)	718	683

Tabelle 11

Zusammensetzungen Nr.:	15	16
SBR (1)	88,5	88,5
BR (2)	25	25
Kieselsäure (3)	49,5	49,5
Aluminiumoxid (3bis)	49,5	49,5
aromatisches Öl	21,5	21,5
TESPT (Si69)	6,5	6,5
Aldimin (9)	-	0,5
ZnO	2,5	2,5
Stearinsäure	2	2
Antioxidationsmittel (6)	1,9	1,9
DPG (7)	0,9	0,9
Schwefel	1,1	1,1
CBS (8)	2	2

(1) bis (9) wie Tabelle 3;

(3bis) Aluminiumoxid "CR125" von der Firma Balkowski  
(in Pulverform – BET: etwa 105 m<sup>2</sup>/g).

Tabelle 12

Zusammensetzung Nr.:	15	16
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>		
Mooney (ME)	93	102
T5 (min)	14	11
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>		
M10 (MPa)	5,18	5,05
M100 (MPa)	1,84	1,92
M300 (MPa)	2,17	2,41
M300 / M100	1,18	1,26
HV (%)	31	29
Bruchspannung (MPa)	21,3	22,4
Bruchdehnung (%)	598	591

Tabelle 13

Zusammensetzungen Nr.:	17	18	19
SBR (1)	88,5	88,5	88,5
BR (2)	25	25	25
Kieselsäure (3)	80	80	80
aromatisches Öl	21,5	21,5	21,5
TESPT (Si69)	6,4	6,4	6,4
Aldimin (9)	-	0,5	0,5
ZnO	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	2	2	2
Antioxidationsmittel (6)	1,9	1,9	1,9
DPG (7)	1,5	1,5	-
Schwefel	1,1	1,1	1,1
CBS (8)	2	2	2

(1) bis (9)

wie Tabelle 3.

Tabelle 14

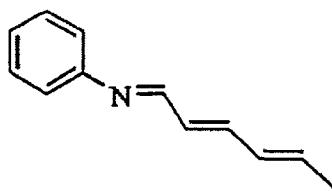
Zusammensetzung Nr.:	17	18	19
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>			
Mooney (ME)	82	97	> 110
T5 (min)	16	11	14
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>			
M10 (MPa)	5,04	4,83	4,68
M100 (MPa)	1,71	1,77	1,54
M300 (MPa)	2,24	2,49	1,74
M300 / M100	1,31	1,41	1,13
HV (%)	27	26	34
Bruchspannung (MPa)	22,7	23,3	20,4
Bruchdehnung (%)	592	558	633

**Patentansprüche**

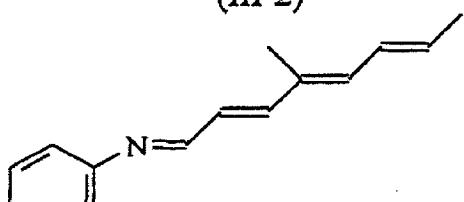
1. Kautschukmischung, die für die Herstellung von Luftreifen verwendbar ist, auf der Basis von zumindest (i) einem Dienelastomer, (ii) einem anorganischen Füllstoff als verstärkenden Füllstoff, (iii) einem Alkoxy silanpolysulfid ("ASPS") als Kupplungsmittel (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer), mit dem (iv) ein Aldimin ( $R-CH=N-R$ ) und (v) ein Guanidinderivat kombiniert sind.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Dienelastomer unter den Polybutadienen, Polyisoprenen, Naturkautschuk, Butadien-Copolymeren, Isopren-Copolymeren und Gemischen dieser Elastomere ausgewählt ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der verstärkende anorganische Füllstoff ein Kiesel säure-haltiger oder Aluminiumoxid-haltiger Füllstoff und vorzugsweise eine hochdispergierbare Kieselsäure ist.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das ASPS ein Bis-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)silylalkyl(C<sub>1-10</sub>)polysulfid ist.
5. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei mindestens eine der Gruppen R des Aldimin eine Arylgruppe bedeutet.
6. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Aldimin unter den von Anilin oder Cyclohexylamin abgeleiteten Aldiminen ausgewählt ist.
7. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Aldiminmenge im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die ASPS-Menge, liegt.
8. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Gesamtmenge von ASPS und Aldimin weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, ausmacht.
9. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Guanidinderivat das N,N'-Diphenylguanidin (DPG) ist.
10. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Mengenanteil des Guanidinderivats im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, liegt.
11. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Gesamtmenge von ASPS, Aldimin und Guanidinderivat 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, ausmacht.
12. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 2 bis 11, wobei das Dienelastomer ein Butadien/Styrol-Copolymer (SBR) mit einem Styrolgehalt im Bereich von 20 bis 30 Gew.-%, einem Anteil an Vinylbindungen des Butadienteils im Bereich von 15 bis 65%, einen Gehalt an trans-1,4-Bindungen von 20 bis 75% und einer Glasübergangstemperatur im Bereich von -20 bis -55°C ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei der SBR ein in Lösung hergestellter SBR ist.
14. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 12 oder 13, wobei der SBR im Gemisch mit Polybutadien verwendet wird.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, wobei das Polybutadien mehr als 90% cis-1,4-Bindungen besitzt.
16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei der verstärkende anorganische Füllstoff den gesamten verstärkenden Füllstoff bildet.
17. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei der verstärkende anorganische Füllstoff im Gemisch mit Ruß verwendet wird.
18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 4 bis 17, wobei das ASPS ein Bis-alkoxy(C<sub>1-4</sub>)silylpropylpolysulfid ist.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, wobei das ASPS das 3-Triethoxysilylpropyldisulfid oder das 3-Triethoxysilylpropyltetrasulfid ist.
20. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 6 bis 19, wobei das Aldimin unter den Verbindungen der folgenden Formeln (III-1) bis (III-5) ausgewählt ist:

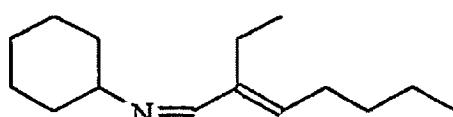
(III-1)



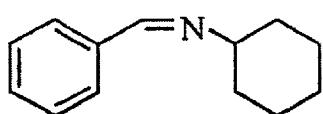
(III-2)



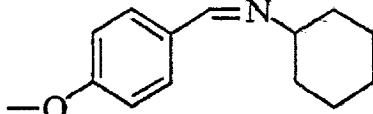
(III-3)



(III-4)



(III-5)



21. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie im vulkanisierten Zustand vorliegt.

22. Verfahren zur Herstellung einer mit Schwefel vulkanisierbaren und zur Herstellung von Luftreifen verwendbaren Kautschukmischung, dadurch gekennzeichnet, dass in (i) ein Dienelastomer (ii) ein anorganischer Füllstoff als verstärkender Füllstoff, (iii) ein Alkoxy silanpolysulfid ("ASPS"), (iv) ein Aldimin und (v) ein Guanidinderivat eingearbeitet werden, und dadurch, dass das Ganze in einem oder mehreren Schritten thermomechanisch geknetet wird, bis eine Maximaltemperatur von 120 bis 190°C erreicht ist.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei das Dienelastomer unter den Polybutadienen, Polyisoprenen, Naturkautschuk, Butadien-Copolymeren, Isopren-Copolymeren und Gemischen dieser Elastomere ausgewählt ist.

24. Verfahren nach den Ansprüchen 22 oder 23, wobei es sich bei dem verstärkenden anorganischen Füllstoff um einen Kieselsäurehaltigen oder Aluminiumoxid-haltigen Füllstoff und vorzugsweise eine hochdispergierbare Kieselsäure handelt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, wobei das ASPS ein Bis-alkoxy( $\text{C}_{1-4}$ )silylalkyl( $\text{C}_{1-10}$ )polysulfid ist.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, wobei mindestens eine der Gruppen R des Aldimin eine Arylgruppe bedeutet.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, wobei das Aldimin unter den von Anilin oder Cyclohexylamin abgeleiteten Aldiminien ausgewählt ist.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 27, wobei die Aldiminmenge 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des ASPS, ausmacht.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 28, wobei die Gesamtmenge von ASPS und Aldimin weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, ausmacht.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 29, wobei das Guanidinderivat das N,N'-Diphenylguanidin

(DPG) ist.

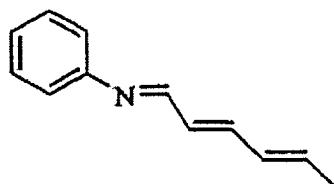
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 30, wobei der Mengenanteil des Guanidinderivats im Bereich von 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Menge des anorganischen verstärkenden Füllstoffs, liegt.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 31, wobei die Gesamtmenge von ASPS, Aldimin und Guanidinderivat im Bereich von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Mengenanteil des verstärkenden anorganischen Füllstoffs, liegt.

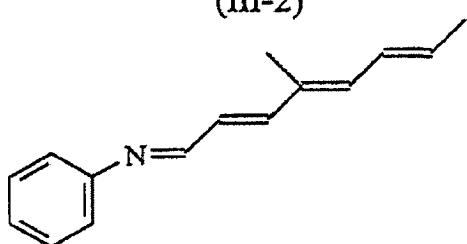
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 32, wobei das ASPS ein Bis-C<sub>1-4</sub>-alkoxysilylpropylpolysulfid ist.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 33, wobei das Aldimin unter den folgenden Verbindungen der Formeln (III-1) bis (III-5) ausgewählt ist:

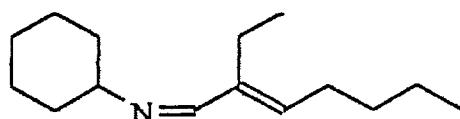
(III-1)



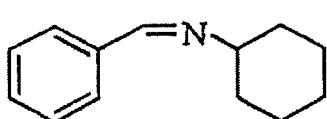
(III-2)



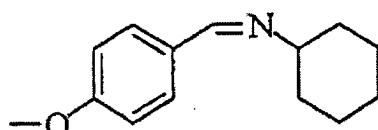
(III-3)



(III-4)



(III-5)



35. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 34, wobei die Maximaltemperatur beim Kneten im Bereich von 130 bis 180°C liegt.

36. Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Luftreifen oder Halbfertigprodukten aus Kautschuk, die für Luftreifen vorgesehen sind, wobei diese Halbfertigprodukte insbesondere unter den Laufstreifen, Unterplatten, Scheitellagen, Seitenprofilen, Karkassenlagen, Reifenwülsten, Protektoren, Luftkammern oder Innenseelen für schlauchlose Reifen ausgewählt sind.

37. Luftreifen im unvulkanisierten Zustand, der eine Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 enthält.

38. Luftreifen im vulkanisierten Zustand, der eine Kautschukmischung nach Anspruch 21 enthält.

39. Halbfertigprodukt aus Kautschuk für Luftreifen, das eine Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 20 enthält, wobei dieses Halbfertigprodukt insbesondere unter den Laufstreifen, Unterplatten, Scheitellagen, Seitenprofilen, Karkassenlagen, Reifenwülsten, Protektoren, Luftkammern oder Innenseelen für schlauchlose Reifen ausgewählt ist.

40. Halbfertigprodukt nach Anspruch 39 in Form eines Laufstreifens für Luftreifen.

41. Laufstreifen für Luftreifen nach Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 12 bis 15 enthält.

42. Verfahren zur Verknüpfung eines anorganischen Füllstoffs und eines Dienelastomers in einer Kautschukmischung, dadurch gekennzeichnet, dass in (i) ein Dienelastomer (ii): ein anorganischer Füllstoff als verstärkender Füllstoff; (iii) ein Alkoxy-silanpolysulfid ("ASPS"); (iv) ein Aldimin ( $R-CH=N-R$ ) und (v) ein Guanidinderivat eingebracht wird, und dadurch, dass das Ganze bis zum Erreichen einer Maximaltemperatur von 120 bis 190°C in einem oder mehreren Schritten thermomechanisch geknetet wird.

43. Verfahren nach Anspruch 42, wobei das Dienelastomer unter den Polybutadienen, Polyisoprenen, Naturkautschuk, Butadien-Copolymeren, Isopren-Copolymeren und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt ist.

44. Verfahren nach den Ansprüchen 42 oder 43, wobei der verstärkende anorganische Füllstoff ein Kiesel säure-haltiger oder Aluminiumoxid-haltiger Füllstoff und vorzugsweise eine hochdispergierbare Kieselsäure ist.

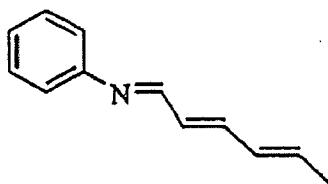
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 44, wobei das ASPS ein Bis-alkoxy( $C_{1-4}$ )silylalkyl( $C_{1-10}$ )polysulfid ist.

46. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 45, wobei mindestens eine Gruppe R des Aldimins eine Arylgruppe ist.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 46, wobei das Aldimin unter den von Anilin oder Cyclohexylamin abgeleiteten Aldiminien ausgewählt ist.

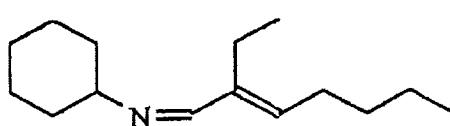
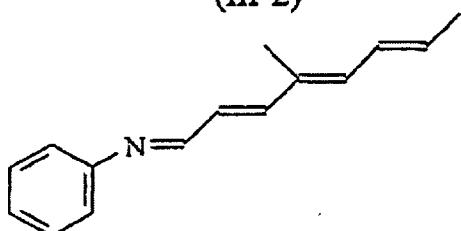
48. Verfahren nach Anspruch 47, wobei das Aldimin unter den Verbindungen der Formel (III-1) bis (III-5) ausgewählt ist:

(III-1)



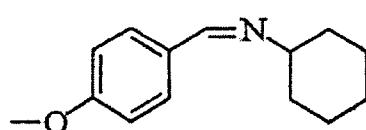
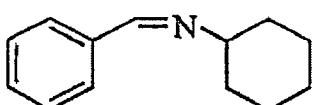
(III-2)

(III-3)



(III-4)

(III-5)



49. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 48, wobei das Guanidinderivat das N,N'-Diphenylguanidin (DPG) ist.

50. Verfahren nach einem der Ansprüche 42 bis 49, wobei die Maximaltemperatur beim Kneten im Bereich

von 130 bis 180°C liegt.

51. Verwendung eines Aldimins ( $R-CH=N-R$ ) in Kombination mit einem Guanidinderivat in einer Kautschukmischung auf der Basis eines mit einem anorganischen Füllstoff verstärkten Dienelastomers zur Aktivierung der Kupplungsfunktion (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) eines Alkoxy silanpolysulfids.

52. Kupplungssystem (anorganischer Füllstoff/Dienelastomer) für eine Zusammensetzung auf der Basis eines mit einem anorganischen Füllstoff verstärkten Dienelastomers, dadurch gekennzeichnet, dass es aus der Kombination eines Alkoxy silanpolysulfids ("ASPS"), eines Guanidinderivats und eines Aldimins ( $R-CH=N-R$ ) besteht.

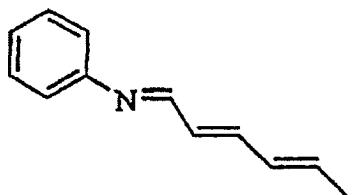
53. Kupplungssystem nach Anspruch 52, wobei das ASPS ein Bis-alkoxy( $C_{1-4}$ )silylalkyl( $C_{1-10}$ )polysulfid ist.

54. Kupplungssystem nach den Ansprüchen 52 bis 53, wobei mindestens eine Gruppe R des Aldimin eine Arylgruppe ist.

55. Kupplungssystem nach einem der Ansprüche 52 bis 54, wobei das Aldimin unter den von Anilin oder Cyclohexylamin abgeleiteten Aldiminen ausgewählt ist.

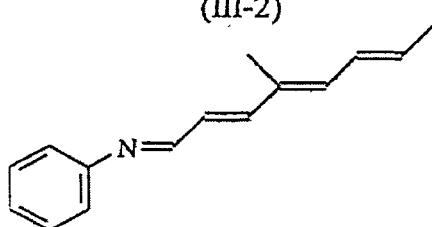
56. Kupplungssystem nach Anspruch 55, wobei das Aldimin unter den folgenden Verbindungen der Formel (III-1) bis (III-5) ausgewählt ist:

(III-1)

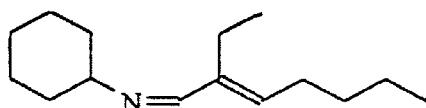


(III-2)

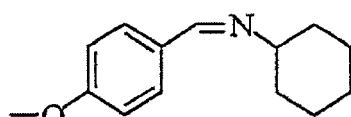
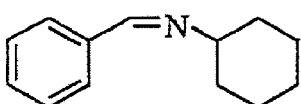
(III-3)



(III-4)



(III-5)

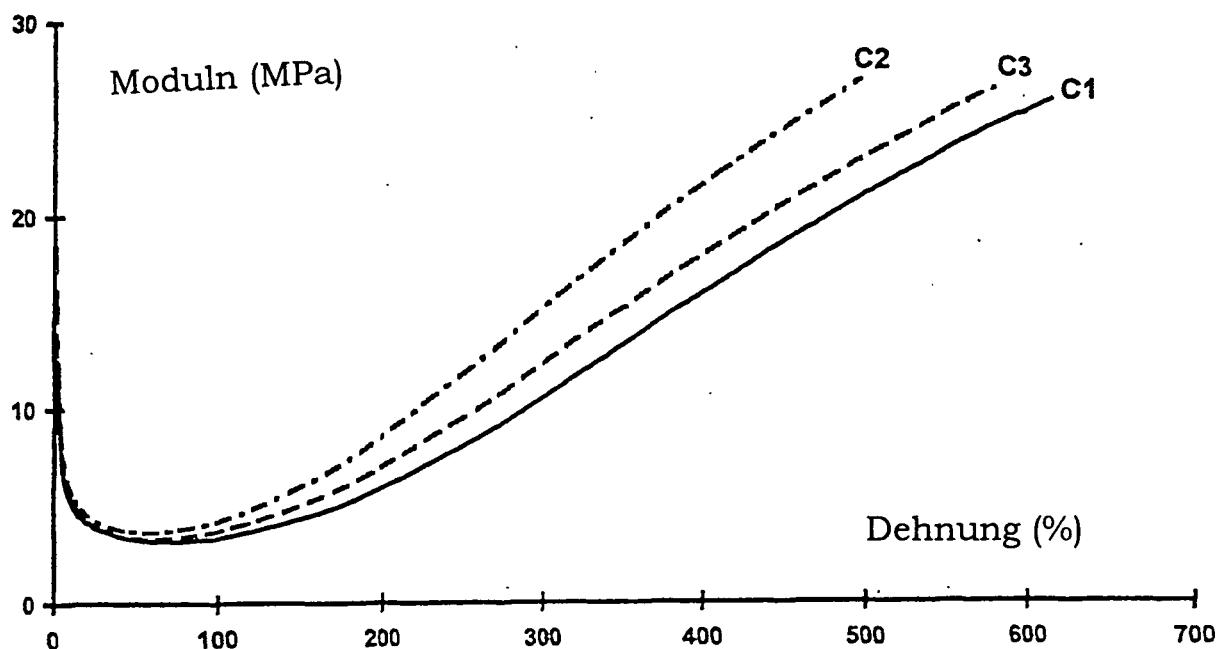


57. Kupplungssystem nach einem der Ansprüche 52 bis 56, wobei das Guanidinderivat das N,N'-Diphenyl-guanidin (DPG) ist.

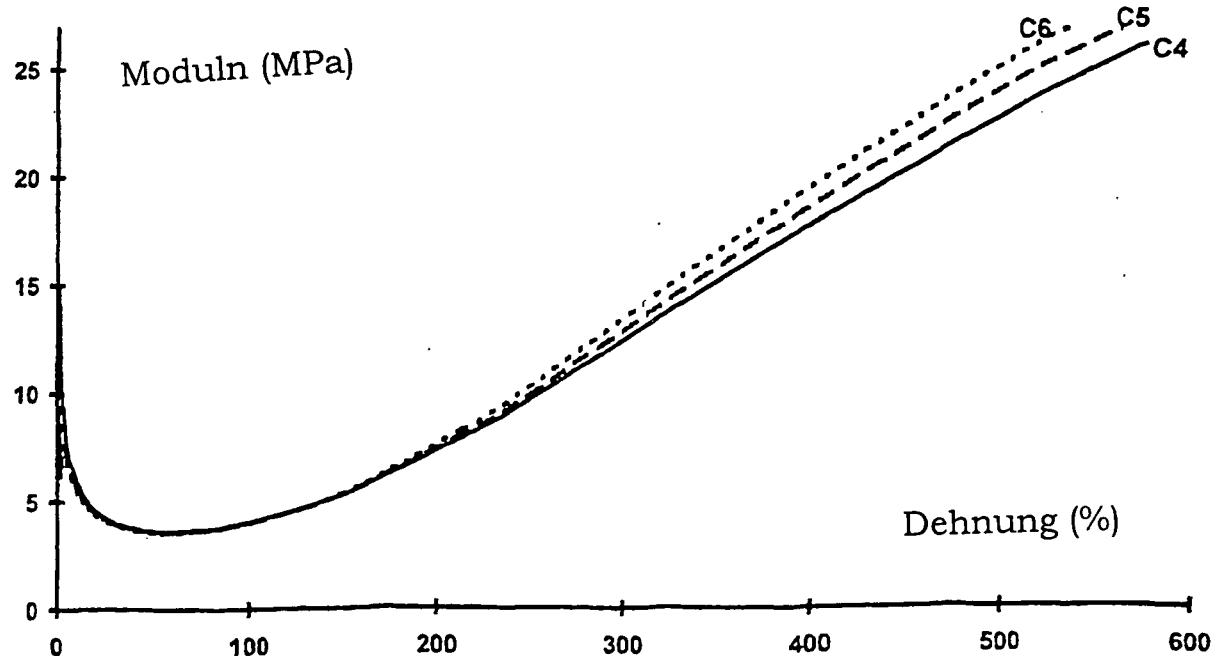
58. Verwendung eines Kupplungssystems nach einem der Ansprüche 52 bis 57 für die Verknüpfung eines verstärkenden anionischen Füllstoffs und eines Dienelastomers in einer Kautschukmischung auf der Basis eines mit einem anorganischen Füllstoff verstärkten Dienelastomers.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

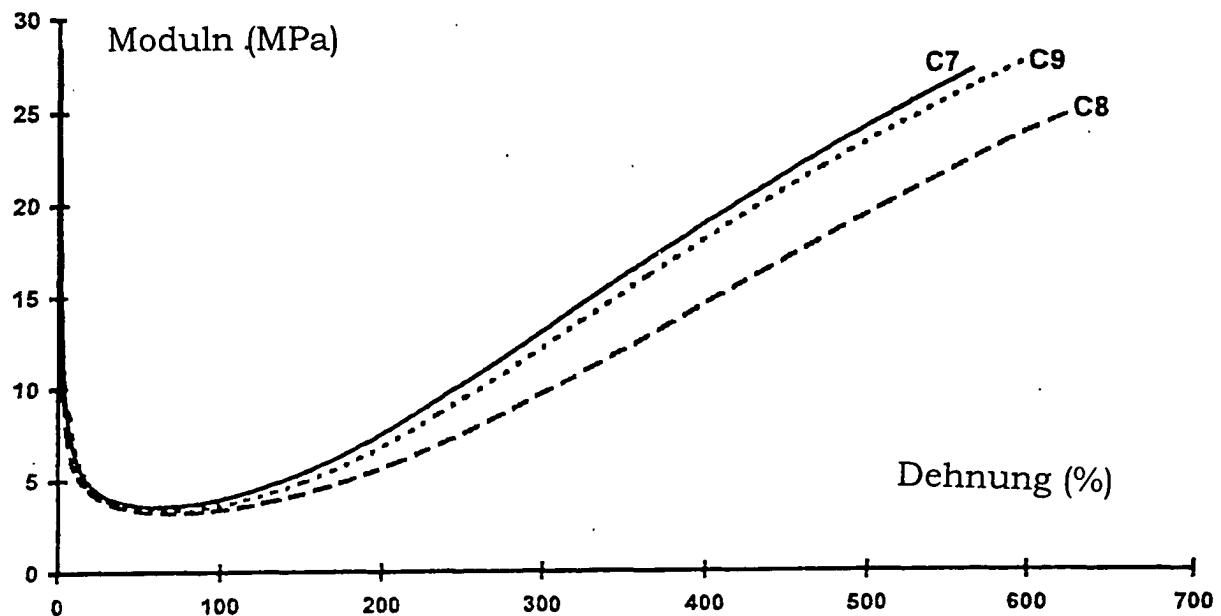
Figur 1



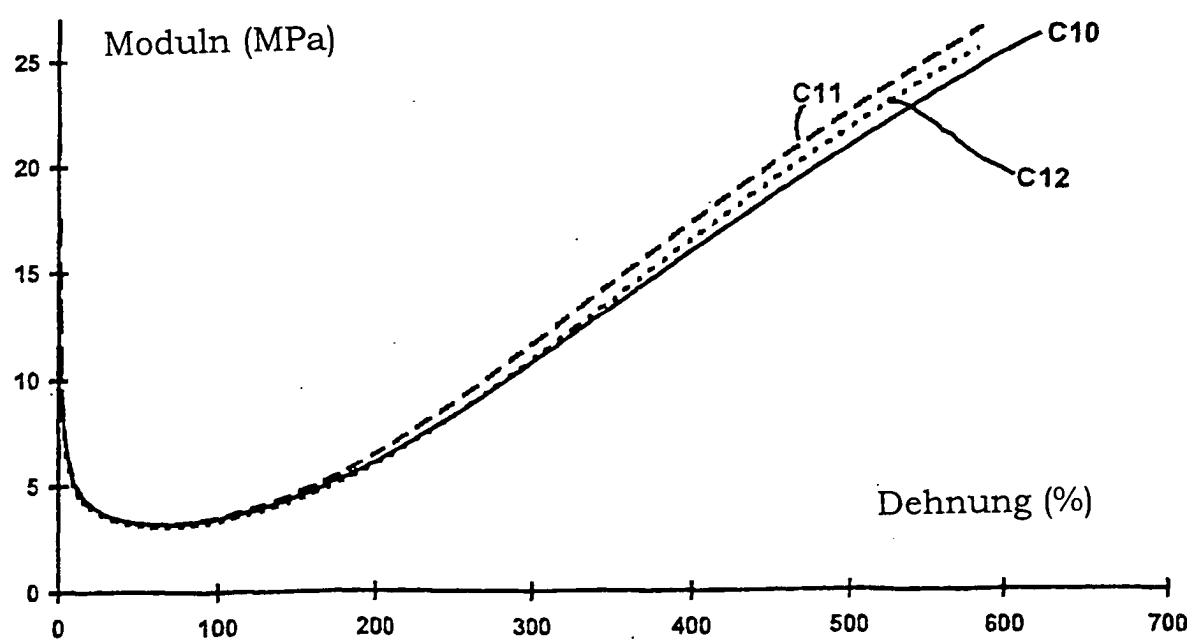
Figur 2



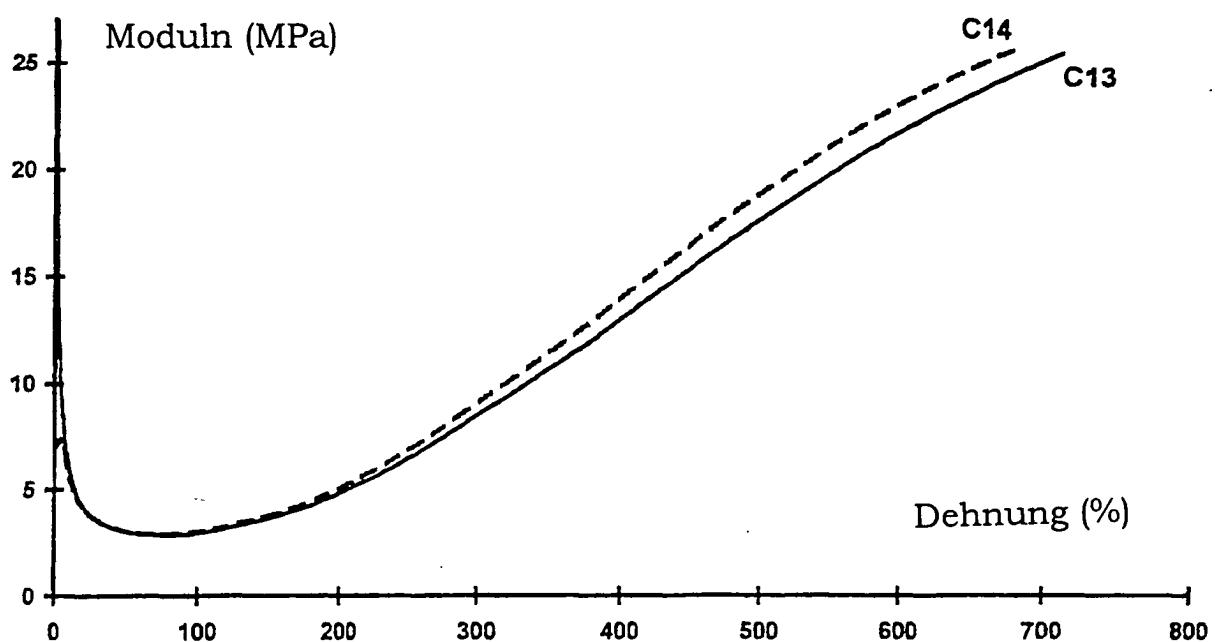
Figur 3



Figur 4



Figur 5



Figur 6

