



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 595 T2** 2006.02.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 385 708 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 595.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/03941**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 727 547.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/083432**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.04.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **24.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.02.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **13.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.02.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B60C 1/00** (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01109205	13.04.2001	EP
285270 P	23.04.2001	US
01113226	30.05.2001	EP
295590 P	05.06.2001	US

(73) Patentinhaber:

Pirelli Pneumatici S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

v. Fünér Ebbinghaus Finck Hano, 81541 München

(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:

**GALIMBERTI, Maurizio, I-20133 Milano, IT; FINO,
Luigi, I-20030 Bovisio Masciago, IT; CAPRIO,
Michela, I-83100 Avellino, IT**

(54) Bezeichnung: **REIFEN MIT HOHER STRASSENHAFTUNG, LAUFFLÄCHE UND DARIN BENUTZTE ELASTOMER-MISCHUNG**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reifen für Kraftfahrzeugräder, ein Laufflächenband und ein vernetzbares Elastomergemisch.

[0002] Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung einen Reifen für Kraftfahrzeugräder, der wenigstens ein aus einem vernetzten Elastomermaterial hergestelltes Element umfasst, das wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält.

[0003] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Laufflächenband, das ein vernetzbares Elastomergemisch umfasst, das wenigstens ein Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin umfasst, sowie ein Elastomergemisch das wenigstens ein Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin umfasst.

[0004] Auf dem Gebiet der Herstellung von Reifen für Kraftfahrzeugräder, insbesondere von Höchstleistungsreifen, besteht bekanntlich eines der am schwersten zu lösenden Probleme immer in der gleichzeitigen Erzielung eines geringen Rollwiderstandes bei normalen Betriebstemperaturen des Reifens (40°C-70°C) bei gleichzeitiger guter Straßenhaftung, wenn der Reifen diese Temperaturen bei hohen thermomechanischen Belastungen, wie z.B. beim Lenken eines Fahrzeugs unter harten "Handling"-Bedingungen überschreitet.

[0005] Im Stand der Technik wurden Versuche unternommen, das Verhalten von Reifen innerhalb eines weiteren Temperaturbereichs, als den normalen Betriebsbedingungen entspricht, zu verbessern.

[0006] Die europäische Patentanmeldung EP 117 834 beschreibt einen Reifen mit einem Laufflächenband, das aus einem mit Schwefel vernetzten Elastomergemisch besteht, das eine Dispersion, die ca. 2 bis ca. 15 ThE, vorzugsweise ca. 3 bis ca. 10 ThE, eines Polystyrolharzes in Form von Teilchen mit einem Erweichungspunkt von ca. 90 bis ca. 120°C, vorzugsweise von ca. 90 bis ca. 110°C, umfasst. Die Anwesenheit des Polystyrolharzes im Laufflächenband des Reifens soll die Haftung auf nassen Oberflächen unter unveränderter Aufrechterhaltung des Rollwiderstandes unter normalen Betriebsbedingungen erhöhen und Haftung unter besonders hohen Reibungsbedingungen gewährleisten. Dazu ist folgendes zu sagen:

[0007] Erreicht die Temperatur des Laufflächenbandes 120–150°C oder höhere Werte aufgrund besonders hoher Reibungsbedingungen und damit Temperaturwerte oberhalb des Erweichungspunktes des Polystyrolharzes, erweicht der äußere Teil des Laufflächenbandes, was die Erhöhung der Mitnahmereibung und eine bessere Straßenhaftung des Reifens gewährleisten soll. Andererseits bleibt das Harz während des normalen Betriebs des Reifens bis zu Temperaturen von ca. 70°C und damit bei Temperaturwerten unterhalb des Erweichungspunktes des Polystyrolharzes passiv und der Reifen behält seine niederen Rollwiderstandswerte bei.

[0008] Die Patentanmeldung EP 1 029 874 beschreibt ein Polymerharz, erhalten durch Polymerisation von Limonen, Dicyclopentadien und t-Butylstyrol zur Verwendung in Elastomergemischen zur Herstellung von Reifenlaufflächenbändern. Die Anwesenheit des Polymerharzes im Reifenlaufflächenband soll eine Steigerung der Haftung auf trockenen Oberflächen ohne negative Auswirkungen auf die Haltbarkeit des Reifens erhöhen.

[0009] Die Patentanmeldung EP 1 063 246 beschreibt ein Polymerharz, erhalten durch Polymerisation von Limonen, Dimethyldicyclopentadien, Inden und Vinyltoluol zur Verwendung in Elastomergemischen zur Herstellung von Reifenlaufflächenbändern. Die Anwesenheit des Polymerharzes im Reifenlaufflächenband soll eine Steigerung der Haftung auf trockenen Oberflächen ohne negative Auswirkungen auf die Haltbarkeit des Reifens bewirken.

[0010] Die Patentanmeldung EP 1 050 547 beschreibt ein Polymerharz, erhalten durch Polymerisation von Limonen und Dimethyldicyclopentadien zur Verwendung in Elastomergemischen zur Herstellung von Reifenlaufflächenbändern. Die Anwesenheit des Polymerharzes im Reifenlaufflächenband soll eine Steigerung der Haftung auf trockenen Oberflächen ohne negative Auswirkungen auf die Haltbarkeit des Reifens bewirken.

[0011] Die Patentanmeldung EP 754 070 beschreibt ein vernetzbares Elastomergemisch, das eine Polymerbasis umfasst, die eine vernetzbare ungesättigte Kette und wenigstens eine organische Verbindung enthält, die bei Raumtemperatur fest ist, in der Polymerbasis praktisch unlöslich ist und eine Übergangstemperatur erster oder zweiter Ordnung von 80 bis 160°C und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 10.000 bis 1.000.000 aufweist. Die organische Verbindung wird unter Polyphenylenether (z.B. VestoranTM 1100 der Firma Hüls), Polyethylen, Polypropylen, Polymethylmethacrylat, Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylalkohol-Copolyme-

ren, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Terpolymeren, Ethylen-Methacrylsäure-Copolymeren, Styrol-Isopren (SIS)-, Styrol-Butadien (SBS)-, Styrol-Ethylenbutylen-Styrol (S-E/B-S)- und Styrol-Ethylenpropylen (S/E-P)-Blockcopolymeren oder Gemischen davon ausgewählt. Das erwähnte Elastomergemisch kann zur Herstellung von Laufflächenbändern verwendet werden und soll die Herstellung von Reifen sowohl mit niederm Rollwiderstand bei den normalen Betriebstemperaturen (40–70°C) als auch hohe Straßenhaftung, wenn der Reifen diese Temperaturen aufgrund hoher thermomechanischer Belastungen übersteigt, ermöglichen.

[0012] Die US-PS 5 744 566 beschreibt ein ungesättigtes statistisches Copolymer, bestehend aus den folgenden Comonomeren:

- (a1) einem α -Olefin mit 2 bis 20 C-Atomen,
- (a2) einem Vinylmonomer mit einem aromatischen Ring und
- (a3) einem nichtkonjugierten Trien oder Tetraen mit einer Vinylgruppe im Molekül.

[0013] Dieses Copolymer kann in Elastomergemischen verwendet werden, die gute dynamische Dauerfestigkeit (Biegefestigkeit), Beständigkeit gegenüber Witterungseinflüssen, Wärme, Ozon und niederen Temperaturen aufweisen sollen. Außerdem soll das Copolymer aufgrund der Anwesenheit von Ungesättigtheiten enthaltenden Seitenketten gutes Verhalten im Hinblick auf die chemische Reaktionsfähigkeit, Verarbeitbarkeit, Verträglichkeit und Covernetzbarkeit mit Dienelastomeren, wie z.B. Natur-, Butadien-, Isoprenkautschuk, Styrol-Butadien (SBR)-Copolymeren, Nitrilkautschuken und Chloropren aufweisen. Dieses Copolymer enthaltende Elastomergemische sollen insbesondere unter anderem für die Herstellung der Seitenwände von Reifen geeignet sein.

[0014] Die Europäische Patentanmeldung EP 889 901 beschreibt ein Elastomergemisch für die Herstellung der Seitenwände bzw. Laufflächenbänder von Reifen, das ein ungesättigtes olefinisches Copolymer umfasst, erhalten durch Polymerisation von (i) Ethylen, (ii) einer vinylaromatischen Verbindung, (iii) eines nichtkonjugierten Polyens und gegebenenfalls (iv) eines wenigstens 3 C-Atome enthaltenden α -Olefins. Die Anwesenheit des olefinischen Copolymers im Elastomergemisch für die Seitenwände von Reifen soll eine Verbesserung der Zugfestigkeitseigenschaften und der Kurvenfestigkeit sowie eine Verminderung des Kraftstoffverbrauchs ermöglichen. Die Anwesenheit des olefinischen Copolymers im Elastomergemisch für Reifenlaufflächenbänder soll die Zugfestigkeitseigenschaften, die Abriebfestigkeit und die Straßenhaftung auf nassen Oberflächen verbessern und einen niederen Rollwiderstand erzielen lassen.

[0015] Der erwähnte Stand der Technik zeigt, dass die Anwesenheit von Doppelbindungen in olefinischen Copolymeren, d.h. die Verwendung ungesättigter olefinischer Copolymere entscheidend ist für die Erzielung von vernetzbaren Elastomergemischen, die in vorteilhafter Weise zur Herstellung von vernetzten Produkten und insbesondere von Reifen verwendet werden können.

[0016] Der Anmelder ist der Auffassung, dass die Schwierigkeit der gleichzeitigen Erzielung der erwähnten Eigenschaften, d.h. sowohl eines niedrigen Rollwiderstandes bei normalen Betriebstemperaturen als auch einer ausreichenden Straßenhaftung, wenn der Reifen diese Temperaturen übersteigt, in erster Linie auf der Tatsache beruht, dass diese Eigenschaften in genau der entgegengesetzten Richtung durch die Hystereseigenschaften des Elastomergemisches, welches das Laufflächenband des Reifens bildet, d.h. durch die Menge der vom Elastomermaterial abgegebenen Energie bei Einwirkung dynamischer Belastungen beeinflusst wird.

[0017] Zur Erzielung des erwünschten niederen Rollwiderstandes des Reifens ist es nämlich notwendig, Elastomergemische mit einem niederen Hysteresewert und damit Gemische zu verwenden, welche eine begrenzte Energiemenge abzuleiten vermögen. Andererseits ist es zur Erzielung der erwünschten hohen Straßenhaftung des Reifens erforderlich, Elastomergemische mit einem hohen Hysteresewert und damit Gemische zu verwenden, welche eine große Energiemenge abführen, um eine bessere Haftung zwischen dem Laufflächenband und dem Untergrund zu gewährleisten.

[0018] Die Lösung des erwähnten Problems ist somit umso schwieriger, als das Elastomergemisch, welches das Laufflächenband des Reifens bildet, genau entgegengesetztes und wechselseitig unverträgliches Hystereseverhalten je nach dem Temperaturbereich, in dem der Reifen in Betrieb ist, benötigt.

[0019] Der Anmelder hat nun gefunden, dass es möglich ist, vernetzbare Elastomergemische herzustellen, die in vorteilhafter Weise zur Herstellung vernetzter Produkte, insbesondere zur Herstellung von Reifen, verwendet werden können, wenn man ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin verwendet, das im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst. Auf diese Weise ist es möglich, ein vernetzbares Elastomergemisch mit differenziertem Hystereseverhalten je nach der Be-

triebstemperatur des Reifens zu erhalten, um zu folgenden Eigenschaften zu gelangen:

- Zufriedenstellende Straßenhaftung auf nassen Oberflächen (0–10°C),
- niederer Rollwiderstand bei normalen Betriebstemperaturen des Reifens (40–70°C),
- zufriedenstellende Straßenhaftung, wenn der Reifen diese Temperaturen aufgrund der hohen thermomechanischen Belastungen übersteigt.

[0020] Außerdem behält das vernetzte Elastomerprodukt seine guten mechanischen Eigenschaften, d.h. sowohl Zug- und dynamische Eigenschaften bei, ohne dass dies auf Kosten der Abriebbeständigkeit gehen würde.

[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft somit einen Reifen für Kraftfahrzeugräder, der wenigstens ein aus einem vernetzten Elastomermaterial hergestelltes Element umfasst, das

- (a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
- (b) wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst.

[0022] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung einen Reifen für Kraftfahrzeugräder, der

- einen Karkassenaufbau mit wenigstens einer Karkassenzwischenschicht mit im Wesentlichen ringförmiger Konfiguration, deren gegenüberliegende Seitenkanten mit den entsprechenden rechten und linken Wulstdrähten verbunden sind, von denen jeder in den entsprechenden Wulst eingebettet ist,
 - einen Gürtelaufbau, der wenigstens einen Gürtelstreifen umfasst, der außen am Umfang des Karkassenaufbaus aufgebracht ist,
 - ein auf den Umfang des Gürtelaufbaus aufgebrachtes Laufflächenband und
 - ein Paar von Seitenwänden umfasst, die seitlich auf den gegenüberliegenden Seiten, bezogen auf den Karkassenaufbau, aufgebracht sind,
- wobei das Element, das ein Elastomergemisch umfasst, das

- (a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
- (b) wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst, das Laufflächenband ist.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Reifenlaufflächenband für Kraftfahrzeugräder, das ein vernetzbares Elastomergemisch umfasst, das

- (a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
- (b) wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst.

[0024] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein elastomeres Gemisch, das

- (a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
- (b) wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst.

[0025] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein vernetztes Elastomerprodukt, erhalten durch Vernetzung eines Elastomergemisches, das

- (a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
- (b) wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst.

[0026] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) im Elastomergemisch in einer Menge von 0,1 bis 100 ThE, vorzugsweise von 3 bis 50 ThE und insbesondere von 5 bis 20 ThE vor.

[0027] In der Beschreibung und in den Patentansprüchen bedeutet der Ausdruck "ThE" die Gewichtsteile einer gegebenen Komponente des Elastomergemisches pro 100 Gewichtsteile der Elastomerbasis, die wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a), gegebenenfalls im Gemisch mit wenigstens einem weiteren elastomeren Polymer (c), wie unten beschrieben, umfasst.

[0028] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das elastomere Gemisch wenigstens ein von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliches elastomeres Polymer (c) umfassen.

[0029] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das elastomere 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a), das erfindungsgemäß verwendet werden kann, unter solchen ausgewählt werden, wie sie üblicherweise in mit Schwefel vernetzbaren elastomeren Gemischen verwendet werden, die insbesondere für die Herstellung von Reifen geeignet sind, d.h. aus elastomeren 1,3-Homopolymeren oder -Copolymeren mit einer Glasumwandlungstemperatur (T_g), die im Allgemeinen unter 20°C, vorzugsweise jedoch zwischen 0 und -90°C liegt. Diese Homopolymere oder Copolymere können durch Lösungs-, Emulsions- oder Gasphasenopolymerisation von 1,3-Butadien, gegebenenfalls im Gemisch mit wenigstens einem Comonomer, ausgewählt unter von 1,3-Butadien, Monovinylarenen und/oder polaren Comonomeren unterschiedlichen konjugierten Diolefinen, hergestellt werden.

[0030] Die von 1,3-Butadien unterschiedlichen konjugierten Diolefine enthalten im Allgemeinen 5 bis 12 und vorzugsweise 5 bis 8 C-Atome und können z.B. unter Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 3-Butyl-1,3-octadien, 2-Phenyl-1,3-butadien oder Gemischen davon ausgewählt werden, wobei Isopren besonders bevorzugt ist.

[0031] Monovinylarene, die gegebenenfalls als Comonomere verwendet werden können, enthalten im Allgemeinen 8 bis 20 und vorzugsweise 8 bis 12 C-Atome und können z.B. unter Styrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, unterschiedlichen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylderivaten von Styrol, wie z.B. α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-benzylstyrol, 4-p-Tolylstyrol, 4-(4-Phenylbutyl)styrol oder Gemischen davon ausgewählt werden, wobei Styrol besonders bevorzugt ist.

[0032] Polare Comonomere, die gegebenenfalls verwendet werden können, können z.B. unter Vinylpyridin, Vinylchinolin, Acryl- und Alkylacrylsäureestern, Nitrilen oder Gemischen davon, wie z.B. unter Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Acrylnitril oder Gemischen davon ausgewählt werden.

[0033] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform hat das 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) im Allgemeinen die folgende Zusammensetzung: 25–100 Gew.-%, vorzugsweise 35–95 Gew.-% 1,3-Butadien und 0–75 Gew.-%, vorzugsweise 5–55 Gew.-% eines Monovinylarens, vorzugsweise Styrol.

[0034] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) auch noch 0–60 Gew.-%, vorzugsweise 25–50 Gew.-% eines von 1,3-Butadien unterschiedlichen Diolefins und/oder 0–60 Gew.-%, vorzugsweise 15–50 Gew.-% eines polaren Comonomers umfassen.

[0035] Vorzugsweise kann das 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a), das erfindungsgemäß verwendet wird, ausgewählt werden z.B. unter Poly(1,3-butadien) (insbesondere Poly(1,3-Butadien mit hohem 1,4-cis-Gehalt), 1,3-Butadien-Acrylnitril-, Styrol-1,3-Butadien-, Styrol-Isopren-1,3-Butadien-, Styrol-1,3-Butadien-Acrylonitril-Copolymeren oder Gemischen davon.

[0036] Ein 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a), das verwendet werden kann, ist ein solches, das durch Umsetzung mit geeignetem Abbruch- oder Kupplungsmitteln funktionalisiert wurde. Insbesondere können die durch anionische Polymerisation in Anwesenheit eines Organometallinitiators, insbesondere eines Organolithiuminitiators, erhaltenen 1,3-Butadien-Homopolymere oder -Copolymere durch Umsetzung der restlichen aus dem Initiator abgeleiteten Organometallgruppen mit geeigneten Abbruch- oder Kupplungsmitteln, wie z.B. Iminen, Carbodiimiden, Alkylzinnhalogeniden, substituierten Benzophenonen, Alkoxyisilanen oder Aryloxyisilanen funktionalisiert werden (siehe z.B. die Europäische Patentschrift EP 451 604 oder die US-Patentschriften 4 742 124 und 4 550 142).

[0037] Was das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) betrifft, so bedeutet der Ausdruck "aromatisches α -Olefin" im Allgemeinen ein Olefin der Formel I



ist, worin R_1 , R_2 und R_3 , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen, oder R_3 im Unterschied zu R_1 und R_2 eine Alkoxy-, Carboxy- oder Acyloxygruppe darstellt, wobei die Acyloxygruppe gegebenenfalls durch Alkylgruppen mit 1 bis 8 C-Atomen oder Hydroxylgruppen oder Halogenatome substituiert sein kann, x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis einschließlich 5 und y 0, 1 oder 2 bedeuten.

[0038] Konkrete Beispiele für Olefine der Formel (I) sind Styrol, Mono- oder Polyalkylstyrole wie z.B. 4-Me-

thylstyrol, Dimethylstyrol, Ethylstyrol, Vinyltoluol, funktionelle Gruppen enthaltende Styrolderivate wie z.B. Methoxystyrol, Ethoxystyrol, Vinylbenzoesäure, Methylvinylbenzoat, Vinylbenzylacetat, Hydroxystyrol, Chlorstyrol, Divinylbenzol, phenylsubstituierte Alkene wie z.B. Allylbenzol, 4-Phenylbuten-1, 3-Phenylbuten-1, 4-(4-Methylphenyl)buten-1, 4-(3-Methylphenyl)buten-1, 4-(2-Methylphenyl)buten-1, 4-(4-Ethylphenyl)buten-1, 4-(4-Butylphenyl)buten-1, 5-Phenylpenten-1, 4-Phenylpenten-1, 3-Phenylpenten-1, 5-(4-Methylphenyl)penten-1, 4-(2-methylphenyl)-penten-1, 3-(4-Methylphenyl)penten-1, 6-Phenylhexen-1, 5-Phenylhexen-1, 4-Phenylhexen-1, 3-Phenylhexen-1, 6-(4-Methylphenyl)hexen-1, 5-(2-methylphenyl)hexen-1, 4-(4-Methylphenyl)hexen-1, 3-(2-Methylphenyl)hexen-1, 7-Phenylhepten-1, 6-Phenylhepten-1, 5-Phenylhepten-1, 4-Phenylhepten-1, 8-Phenyllocten-1, 7-Phenyllocten-1, 6-Phenyllocten-1, 5-Phenyllocten-1, 4-Phenyllocten-1, 3-Phenyllocten-1, 10-Phenyldecen-1 oder Gemische davon. Das aromatisch α -Olefin wird vorzugsweise ausgewählt unter Styrol, Vinyltoluol oder Gemischen davon, wobei Styrol besonders bevorzugt ist.

[0039] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) gekennzeichnet durch:

- eine Dichte von 0,86 bis 1,05 g/cm³ und vorzugsweise von 0,92 bis 1,0 g/cm³,
- einen Schmelzflussindex (SI), gemessen nach der ASTM-Norm D1238-00 von 0,1 bis 35 g/10 min und vorzugsweise von 0,5 bis 20 g/10 min.

[0040] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) eine Glasumwandlungstemperatur, gemessen durch DSC (Differentialscanningkalorimetrie), von wenigstens –25°C und weist keinen Schmelzpunkt auf.

[0041] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform hat das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) eine Glasumwandlungstemperatur von wenigstens –25°C und einen Schmelzpunkt von wenigstens 25°C, jeweils gemessen durch DSC.

[0042] Das Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) hat im Allgemeinen folgende Zusammensetzung: 50 bis 97 mol-%, vorzugsweise 60 bis 93 mol-% Ethylen, 3 bis 50 mol-%, vorzugsweise 7 bis 40 mol-% aromatisches α -Olefin.

[0043] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsvorm hat das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatisch α -Olefin (b) einen Molekulargewichtsverteilungsindex (MGI) von weniger als 5 und vorzugsweise von 1,5 bis 3,5. Dieser Molekulargewichtsverteilungsindex wird definiert als das Verhältnis zwischen der massegemittelten Molekülmasse (M_w) und der zahlgemittelten Molekülmasse (M_n) und kann durch übliche Techniken, wie z.B. durch Gelchromatographie ermittelt werden.

[0044] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) durch hohe Regioregularität in der Abfolge der Monomereinheiten gekennzeichnet. Insbesondere weist das Copolymer eine Menge an $-\text{CH}_2-$ -Gruppen in den $-(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen, worin n eine gerade ganze Zahl bedeutet, von im Allgemeinen weniger als 5 mol-% und vorzugsweise von weniger als 1 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an $-\text{CH}_2-$ -Gruppen, auf. Die Menge an $-(\text{CH}_2)_n$ -Sequenzen kann entsprechend den üblichen Techniken durch ¹³C-NMR-Analyse ermittelt werden.

[0045] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) durch einen Zusammensetzungsverteilungsindex von über 45 % gekennzeichnet, wobei dieser Index definiert wird als der Gewichtsprozentanteil an Copolymermolekülen mit einem α -Olefin-Gehalt von bis zu 50 %, bezogen auf den durchschnittlichen Gesamtmolargehalt an α -Olefin.

[0046] Der Zusammensetzungsverteilungsindex liefert ein Maß für die Verteilung des aromatischen α -Olefins unter den Copolymermolekülen und kann durch die Technik der "Temperature Rising Elution Fractionation", wie sie z.B. in der US-PS 5 008 204 oder von Wild et al. in J. Poly. Sci. Poly. Phys. ed., Bd. 20, S. 441 (1982) beschrieben wird, ermittelt werden.

[0047] Das Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) kann durch Copolymerisation von Ethylen mit einem aromatischen α -Olefin in Anwesenheit eines ein einziges Zentrum aufweisenden Katalysators, wie z.B. eines Metallocenkatalysators oder eines sogenannten "Constrained Geometry Catalyst" erhalten werden.

[0048] Metallocenkatalysatoren, die für die Polymerisation von Olefinen in Frage kommen, sind z.B. Koordinationskomplexe zwischen einem Übergangsmetall, gewöhnlich aus der Gruppe IV, insbesondere Titan, Zirkon

konium oder Hafnium, und zwei gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienylliganden, die in Kombination mit einem Cokatalysator, wie z.B. einem Aluminoxan, vorzugsweise Methylaluminoxan oder einer Borverbindung (siehe z.B. Adv. Organomet. Chem., Bd. 18, S. 99 (1980); Adv. Organomet. Chem., Bd. 32, S. 325 (1991); J.M.S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., Bd. C34(3) SS. 439–514 (1994); J. Organometallic Chemistry, Bd. 479, SS. 1–29 (1994); Angew. Chem. Int., Ed. Engl., Bd. 34, S. 1143 (1995); Prog. Polym. Sci., Bd. 20, S. 459 (1995); Adv. Polym. Sci., Bd. 127, S. 144 (1997); US-PS 5 229 478 oder Patentanmeldungen WO 93/19107, EP 35 342, EP 129 368, EP 277 003, EP 277 004 und EP 632 065) verwendet werden.

[0049] Katalysatoren vom sogenannten "Constrained Geometry Catalyst-Typ", die für die Polymerisation von Olefinen in Frage kommen, sind z.B. Koordinationskomplexe zwischen einem Metall, gewöhnlich der Gruppen III-X oder aus der Lanthanreihe und einem einzelnen, gegebenenfalls substituierten Cyclopentadienylliganden, die in Kombination mit einem Cokatalysator, wie z.B. einem Aluminoxan, vorzugsweise mit Methylaluminoxan, oder einer Borverbindung verwendet werden (siehe z.B. Organometallics, Bd. 16, S. 3649 (1997); J. Am. Chem. Soc., Bd. 118, S. 13021 (1996); J. Am. Chem. Soc., Bd. 118, S. 12451 (1996); J. Organometallic Chemistry, Bd. 482, S. 169 (1994); J. Am. Chem. Soc., Bd. 116, S. 4623 (1994); Organometallics, Bd. 9, S. 867 (1990); US-PS 5 096 867, US-PS 5 414 040 oder die Patentanmeldungen WO 982/00333, WO 97/15583, WO 01/12708, EP 416 815, EP 418 044, EP 420 436, EP 514 828).

[0050] Die Synthese der Copolymeren aus Ethylen und wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) in Anwesenheit von Metallocenkatalysatoren wird z.B. in "Macromol. Rapid. Commun., Bd. 17, SS. 745–748, (1996)" oder in "Macromol. Chem., Bd. 191 SS. 2378–2306, (1990)" beschrieben.

[0051] Die Synthese der Copolymeren aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) in Anwesenheit von Katalysatoren von sogenannten "Constrained Geometry Catalyst-Typ" wird z.B. in "Macromol. Chem. Phys., Bd. 197, SS. 1071–1083, (1996); Macromolecules, Bd. 32, S. 7587–7593 (1998)" oder in den Patentanmeldungen WO 01/112 078, EP 514 828 oder EP 416 815 beschrieben.

[0052] Das Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) kann gegebenenfalls funktionelle Gruppen enthalten, ausgewählt unter Carboxyl-, Anhydrid-, Ester-, Silan- und Epoxidgruppen. Die Menge der funktionellen Gruppen im Copolymer liegt gewöhnlich in einem Bereich von 0,05 bis 50 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b).

[0053] Die funktionellen Gruppen können während der Herstellung des Copolymers aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) durch Copolymerisation mit entsprechend funktionalisierten Monomeren, die wenigstens eine ethylische Ungesättigtheit enthalten, oder durch nachfolgende Modifizierung des Copolymers aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) durch Aufpfropfen der erwähnten funktionalisierten Monomere in Anwesenheit eines Radikalinitiators, insbesondere eines organischen Peroxids, eingeführt werden.

[0054] Es ist aber auch möglich, die funktionellen Gruppen durch Umsetzung von am Copolymer aus Ethylen mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) bereits vorhandenen Gruppen mit einem geeigneten Reagens, wie z.B. durch eine Epoxidationsreaktion eines Dienpolymers, das in der Hauptkette und/oder als Seitengruppen Doppelbindungen aufweist, mit einer Persäure, wie z.B. mit m-Chlorperbenzoe- oder Peressigsäure oder mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit einer Carbonsäure oder eines Derivats davon einzubauen.

[0055] Funktionalisierte Monomeren, die z.B. verwendet werden können, sind Silane mit wenigstens einer ethylenischen Ungesättigtheit, Epoxide mit wenigstens einer ethylenischen Ungesättigtheit, Monocarbon- oder vorzugsweise Dicarbonsäuren mit wenigstens einer ethylenischen Ungesättigtheit oder Derivate davon, insbesondere Anhydride oder Ester.

[0056] Beispiele für Silane mit wenigstens einer ethylenischen Ungesättigtheit sind: γ -Methacryloxypropyltrimethoxy-, Allyltrimethoxy-, Allyltriethoxy-, Allylmethyldimethoxy-, Allylmethyldiethoxy-, Vinyltris(2-methoxyethoxy)-, Vinyltrimethoxy-, Vinylmethyldimethoxy-, Vinyltriethoxysilan oder Gemische davon.

[0057] Beispiele für Epoxide mit wenigstens einer ethylenischen Ungesättigtheit sind: Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Monoglycidylester der Itaconsäure, Glycidylester der Maleinsäure, Vinylglycidylether, Allylglycidylether oder Gemische davon.

[0058] Beispiele für Monocarbon- oder Dicarbonsäuren mit wenigstens einer ethylenischen Ungesättigtheit

oder Derivate davon sind: Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumar-, Citracon-, Itacon-, Acryl-, Methacrylsäure oder Gemische davon und davon abgeleitete Anhydride oder Ester oder Gemische davon, insbesondere Maleinsäureanhydrid.

[0059] Wie oben erwähnt, kann das Elastomergemisch außerdem noch wenigstens ein elastomeres Polymer (c) enthalten, das sich von 1,3-Butadien-Copolymeren oder -Homopolymeren unterscheidet.

[0060] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das elastomere Polymer (c) unter solchen Dienpolymeren ausgewählt werden, wie sie üblicherweise in mit Schwefel vernetzbaren elastomeren Gemischen verwendet werden, die insbesondere für die Herstellung von Reifen geeignet sind, d.h. unter elastomeren Homopolymeren oder -Copolymeren mit ungesättigter Kette mit einer Glasumwandlungstemperatur (T_g), die im Allgemeinen unter 20°C, vorzugsweise jedoch zwischen 0 und -90°C liegt. Diese Homopolymere oder Copolymere können natürlichen Ursprungs sein oder können durch Lösungs-, Emulsions- oder Gasphasenopolymerisation eines oder mehrerer konjugierter Diolefine, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren Monovinylarenen, in Mengen von gewöhnlich höchstens 50 Gew.-% hergestellt werden:

[0061] Die konjugierten Diolefine enthalten im Allgemeinen 5 bis 12 und vorzugsweise 5 bis 8 C-Atome und können z.B. unter Isopren, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 3-Butyl-1,3-octadien oder Gemischen davon ausgewählt werden, wobei Isopren besonders bevorzugt ist.

[0062] Monovinylarene, die gegebenenfalls als Comonomere verwendet werden können, enthalten im Allgemeinen 8 bis 20 und vorzugsweise 8 bis 12 C-Atome und können z.B. unter Styrol, 1-Vinylnaphthalin, 2-Vinylnaphthalin, unterschiedlichen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkylderivaten von Styrol, wie z.B. α -Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-benzylstyrol, 4-p-Tolylstyrol, 4-(4-Phenylbutyl)styrol oder Gemischen davon ausgewählt werden, wobei Styrol besonders bevorzugt ist.

[0063] Vorzugsweise kann das von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c), das erfindungsgemäß verwendet werden kann, ausgewählt werden z.B. unter cis-1,4-Polyisopren (Natur- oder Synthesekautschuk, vorzugsweise Naturkautschuk), 3,4-Polyisopren, Styrol-Isopren-Copolymeren oder Gemischen davon.

[0064] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das von 1,3-Butadien-Copolymeren oder -Homopolymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c) ausgewählt werden unter elastomeren Polymeren aus einem oder mehreren Monoolefinen mit einem olefinischen Comonomer oder Derivaten davon. Die Monoolefine können ausgewählt werden unter Ethylen und α -Olefinen, die im allgemeinen 3 bis 12 C-Atome enthalten, wie z.B. unter Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen oder Gemischen davon. Bevorzugt werden dabei Copolymere von Ethylen und einem α -Olefin und gegebenenfalls einem Dien, Isobuten-Homopolymere oder -Copolymere davon mit geringen Mengen eines Diens, das wenigstens teilweise halogeniert sein kann. Das gegebenenfalls vorliegende Dien enthält im allgemeinen 4 bis 20 C-Atome und wird vorzugsweise ausgewählt unter 1,3-Butadien, Isopren, 1,4-Hexadien, 1,4-Cyclohexadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Methyliden-2-norbornen, Vinylnorbornen oder Gemischen davon. Unter diesen werden besonders bevorzugt: Ethylen-Propylen-Copolymere (EPR) oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere (EPDM), Polyisobuten, Butylkautschuke, Halobutylkautschuke, insbesondere Chlorbutyl- oder Brombutylkautschuke, oder Gemische davon.

[0065] Ein von einem 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymeer unterschiedliches elastomeres Polymer (c), das durch Umsetzung mit geeigneten Abbruch- oder Kupplungsmitteln funktionalisiert ist, kann ebenfalls verwendet werden. Insbesondere können die durch anionische Polymerisation in Anwesenheit eines Organometallinitiators, insbesondere eines Organolithiuminitiators, erhaltenen elastomeren Polymere durch Umsetzung der restlichen aus dem Initiator abgeleiteten Organometallgruppen mit geeigneten Abbruch- oder Kupplungsmitteln, wie z.B. Iminen, Carbodiimiden, Alkylzinnhalogeniden, substituierten Benzophenonen, Alkoxysilanen oder Aryloxysilanen funktionalisiert werden (siehe z.B. die Europäische Patentschrift EP 451 604 oder die US-Patentschriften 4 742 124 und 4 550 142).

[0066] In vorteilhafter Weise wird dem erfindungsgemäßen Elastomergemisch wenigstens ein Verstärkungsfüller in einer Menge im Allgemeinen von 0,1 bis 120 ThE und vorzugsweise von 20 bis 90 ThE zugesetzt. Der Verstärkungsfüller kann ausgewählt werden unter solchen, wie sie üblicherweise für die Herstellung von vernetzten Erzeugnissen, insbesondere für Reifen, verwendet werden, wie z.B. Ruß, Kieselerde, Tonerde, Aluminosilicate, Calciumcarbonat, Kaolin oder Gemische davon.

[0067] Die Rußart, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, kann ausgewählt werden unter solchen Rußarten, wie sie gewöhnlich zur Erzeugung von Reifen verwendet werden und im Allgemeinen eine Oberfläche von wenigstens 20 m²/g (ermittelt durch CTAB-Absorption, wie in der ISO-Norm 6810 beschrieben) aufweisen.

[0068] Die Kieselerte, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, kann im Allgemeinen eine pyrogene Kieselerte oder vorzugsweise Kieselerde mit einer durch die BET-Methode ermittelten Oberfläche (gemessen nach ISO-Norm 5794/1) von 50 m²/g bis 500 m²/g und vorzugsweise von 70 m²/g bis 200 m²/g sein.

[0069] Liegt ein Kieselerte umfassender Verstärkungsfüller vor, kann das Elastomergemisch in vorteilhafter Weise auch ein Kupplungsmittel enthalten, das zur Wechselwirkung mit der Kieselerte und zur Verknüpfung mit der Elastomerbasis während der Vulkanisation befähigt ist, enthalten.

[0070] Kupplungsmittel, die vorzugsweise verwendet werden, sind solche auf Silanbasis, die z.B. die folgende Strukturformel (II)



aufweisen können, bei denen die Gruppen R identisch oder unterschiedlich sein können, ausgewählt unter Alkyl-, Alkoxy- oder Aryloxygruppen oder unter Halogenatomen, mit der Maßgabe, dass wenigstens eine der Gruppen R eine Alkoxy- oder Aryloxygruppe ist, n eine ganze Zahl von 1 bis einschließlich 6 darstellt und X eine Gruppe ist, ausgewählt unter Nitroso, Mercapto, Amino, Epoxid, Vinyl, Imid und Chlor, sowie der Strukturformel $-(S)_m-C_nH_{2n}-Si(R)_3$, worin m und n eine ganze Zahl von 1 bis einschließlich 6 darstellen und die Gruppen R die oben angeführte Definition haben.

[0071] Unter diesen Mitteln ist das Silanbindemittel Bis (3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (Si69) besonders bevorzugt, und zwar als solches oder zweckmäßigerweise gemischt mit einer mäßigen Menge eines inerten Füllers (z.B. Ruß) zur Erleichterung der Einarbeitung in das Elastomergemisch.

[0072] Das erfindungsgemäße Elastomergemisch kann mit bekannten Techniken, insbesondere mit Vulkanisationssystemen auf Schwefelbasis, wie sie im Allgemeinen für Dienelastomere verwendet werden, vulkanisiert werden. Zu diesem Zweck wird in das Gemisch nach einer ersten Stufe der thermomechanischen Behandlung ein Vulkanisationsmittel auf Schwefelbasis zusammen mit Vulkanisationsbeschleunigern und -aktivatoren eingearbeitet. Auf dieser zweiten Verarbeitungsstufe wird dann die Temperatur im Allgemeinen unter 120°C und vorzugsweise unter 100°C gehalten, um unerwünschte Phänomene der Vernetzungsverknüpfung zu vermeiden.

[0073] Die am zweckmäßigsten zu verwendenden Vulkanisationsmittel sind Schwefel oder schwefelhaltige Moleküle (Schwefelspender) zusammen mit Beschleunigern und Aktivatoren, wie sie dem Fachmann bekannt sind.

[0074] Aktivatoren, die besonders wirksam sind, sind Zinkverbindungen und insbesondere ZnO, ZnCO₃, Zinksalze gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen, wie z.B. Zinkstearat, die vorzugsweise in situ im Elastomergemisch aus ZnO und Fettsäure gebildet werden, sowie BiO, PbO, Pb₃O₄ und PbO₂ oder Gemische davon.

[0075] Beschleuniger, die allgemein verwendet werden können, sind z.B. Dithiocarbamate, Guanidin, Thioharnstoff, Thiazole, Sulfenamide, Thiurame, Amine, Xanthate oder Gemische davon.

[0076] Das erfindungsgemäße Elastomergemisch kann auch noch weitere üblicherweise verwendete Zusätze enthalten, die entsprechend der konkreten Verwendung des Gemisches ausgewählt werden. Dem Gemisch werden z. B. Antioxydantien, Alterungsschutzmittel, Weichmacher, Klebstoffe, Ozonschutzmittel, modifizierende Harze, Fasern (z.B. Kevlar®-Fasermasse) oder Gemische davon zugesetzt.

[0077] Zur weiteren Verbesserung der Verarbeitbarkeit des erfindungsgemäßen Elastomergemisches kann ein Weichmacher zugesetzt werden, im Allgemeinen ausgewählt unter Mineralölen, Pflanzenölen, synthetischen Ölen oder Gemischen davon, wie z.B. unter aromatischem Öl, Naphthenöl, Phthalaten, Sojabohnenöl oder Gemischen davon. Die Menge an Weichmacher liegt gewöhnlich in einem Bereich von 2 bis 100 ThE und vorzugsweise von 5 bis 50 ThE.

[0078] Das erfindungsgemäße Elastomergemisch kann durch Mischen der Polymerkomponenten mit dem gegebenenfalls vorliegenden Verstärkungsfüller und mit den übrigen Zusätzen entsprechend den Techniken des Standes der Technik gemischt werden. Das Mischen kann z.B. durch Verwendung eines Walzenmischers oder eines Innenmischers, wie z.B. eines solchen mit tangentialen Rotoren (Banburymischer) oder mit Sperrrotoren (Intermix-Mischer) oder in kontinuierlich arbeitenden Mischern vom Ko-Kneeter-Typ (Bussmischer) oder korotierenden oder entgegengesetzt rotierenden Mischern vom Doppelschnecken-Typ durchgeführt werden.

[0079] Das Copolymer aus Ethylen und wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) kann in Form eines Pulvers, Granulats oder in Form von Pellets verwendet werden.

[0080] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Einzelnen anhand einer Reihe von Herstellungsbeispielen unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#), die einen Querschnitt durch einen Teil eines erfindungsgemäß hergestellten Reifens darstellt, illustriert.

[0081] "a" zeigt die axiale Richtung und "r" zeigt die radiale Richtung an. Der Einfachheit halber ist in [Fig. 1](#) lediglich ein Teil des Reifens dargestellt, wobei der restliche Reifen, der nicht dargestellt ist, im Hinblick auf die radiale Richtung "r" identisch und symmetrisch ist.

[0082] Der Reifen (**100**) umfasst wenigstens eine Karkassenzwischenschicht (**101**), deren gegenüberliegenden Seitenkanten mit den entsprechenden Wulstdrähten (**102**) verbunden sind. Die Verbindung zwischen der Karkassenzwischenschicht (**101**) und den Wulstdrähten (**102**) erfolgt durch Biegen der gegenüberliegenden Seitenkanten der Karkassenzwischenschicht (**101**) um die Wulstdrähte (**102**), wodurch die sogenannten Karkassenumfaltungen (**101a**), wie in [Fig. 1](#) dargestellt, gebildet werden.

[0083] Die konventionellen Wulstdrähte (**102**) können jedoch auch durch ein Paar am Umfang undehnbarer ringförmiger Einsätze ersetzt werden, die aus länglichen, in konzentrischen Windungen angeordneten Elementen gebildet werden (in [Fig. 1](#) nicht dargestellt) (siehe z.B. die Europäische Patentanmeldungen EP 928 680 und EP 928 702). In diesem Fall wird die Karkassenzwischenschicht (**101**) nicht um diese ringförmigen Einsätze gebogen, wobei die Verbindung durch eine zweite Karkassenzwischenschicht (in [Fig. 1](#) nicht dargestellt) erfolgt, die außen auf die erste Karkassenzwischenschicht aufgebracht wird.

[0084] Die Karkassenzwischenschicht (**101**) besteht im allgemeinen aus einer Vielzahl von Verstärkungscords, die parallel zueinander angeordnet und zumindest teilweise mit einer Schicht aus einem Elastomercompound beschichtet sind. Diese Verstärkungscords werden gewöhnlich aus Textilfasern, wie z.B. aus Rayon, Nylon oder Polyethylenterephthalat oder aus Stahldrahtlitzen hergestellt, die mit einer Metalllegierung, wie z.B. aus Kupfer-Zink, Zink-Mangan, Zink-Molybdän-Kobalt und dergleichen beschichtet sind.

[0085] Die gummierte Karkassenzwischenschicht (**101**) ist gewöhnlich vom Radialtyp, d.h. sie umfasst Verstärkungscords, die in praktisch senkrechter Richtung zu einer umlaufenden Richtung angeordnet sind. Jeder Wulstdraht (**102**) ist in einen Wulst (**103**) eingebaut, der entlang einer umlaufenden Kante des Reifens (**100**) begrenzt ist, mit dem der Reifen auf einer Felge (in [Fig. 1](#) nicht dargestellt) verbunden ist und einen Teil des Kraftfahrzeugs bildet. Der durch jede umgebogene Karkasse begrenzte Raum (**101a**) enthält einen Wulstfüller (**104**), in den die Wulstdrähte (**102**) eingebettet sind. Gewöhnlich ist axial außen in Bezug auf die Karkassenumfaltung (**101a**) ein Verschleißschutzstreifen (**105**) angeordnet.

[0086] Entlang des Umfangs der gummierten Karkassenzwischenschicht (**101**) ist ein Gürtelaufbau (**106**) aufgebracht. Bei der konkreten Ausführungsform gemäß [Fig. 1](#) umfasst der Gürtelaufbau (**106**) zwei Gürtelstreifen (**106a** und **106b**), die eine Vielzahl von Verstärkungscords, gewöhnlich Metallcords umfassen, die in jedem Streifen parallel zueinander angeordnet sind und sich mit dem angrenzenden Streifen durchdringen und so ausgerichtet sind, dass sie einen vorgegebenen Winkel zum Umfang bilden. Auf den radial äußersten Gürtelstreifen (**106b**) kann gegebenenfalls wenigstens eine 0°-Verstärkungsschicht (**106c**) aufgebracht werden, die allgemein als "0°-Gürtel" bekannt ist, der im Allgemeinen eine Vielzahl von Verstärkungscords, gewöhnlich Textilkords, umfasst, die unter einem Winkel von einigen wenigen Graden zur Umlaufrichtung angeordnet sind und mit einem Elastomermaterial beschichtet bzw. damit verschweißt sind.

[0087] Außen auf die gummierte Karkassenzwischenschicht (**101**) wird eine Seitenwand (**108**) aufgebracht, wobei diese sich axial außen vom Wulst (**103**) zum Ende des Gürtelaufbaus (**106**) hin erstreckt.

[0088] Am Umfang radial außen zum Gürtelaufbau (**106**) wird ein Laufflächenband (**109**) aufgebracht, dessen Seitenkanten mit den Seitenwänden (**108**) verbunden sind. Außen weist das Laufflächenband (**109**), das erfin-

dungsgemäß hergestellt werden kann, eine Rolloberfläche (**109a**) auf, die dazu dient, den Kontakt mit dem Untergrund herzustellen. Auf dieser Oberfläche (**109a**), die der Einfachheit halber in [Fig. 1](#) glatt dargestellt ist, werden im Allgemeinen umlaufende Vertiefungen hergestellt, die durch quer verlaufende Kerben (in [Fig. 1](#) nicht dargestellt) so miteinander verbunden sind, dass sie eine Vielzahl von Blöcken unterschiedlicher Form und Größe, die über die Rollfläche (**109a**) verteilt sind, bilden.

[0089] Ein aus Elastomermaterial hergestellter Streifen (**110**), der gewöhnlich allgemein als "Miniseitenwand" bekannt ist, kann im Verbindungsbereich zwischen den Seitenwänden (**108**) und dem Laufflächenband (**109**) vorhanden sein, wobei diese Miniseitenwand im Allgemeinen durch Coextrusion mit dem Laufflächenband erhalten wird, was eine Verbesserung der mechanischen Wechselwirkung zwischen dem Laufflächenband (**109**) und den Seitenwänden (**108**) ermöglicht. Der Endteil der Seitenwand (**108**) kann aber auch unmittelbar die Seitenkante der Lauffläche (**109**) überziehen. Zwischen dem Gürtelaufbau (**106**) und dem Laufflächenband (**109**) kann gegebenenfalls eine Unterlage angeordnet werden, die zusammen mit dem Laufflächenband (**109**) einen Aufbau bildet, der im Allgemeinen als "cap and base" (in [Fig. 1](#) nicht dargestellt) bekannt ist.

[0090] Zwischen dem Laufflächenband (**109**) und dem Gürtelaufbau (**106**) kann eine Schicht aus Elastomermaterial (**111**) angeordnet sein, die als "Haftfläche" dient, d.h. als Fläche, welche die Verbindung zwischen der Lauffläche (**109**) und dem Gürtelaufbau (**106**) herzustellen vermag.

[0091] Im Fall von schlauchlosen Reifen kann außerdem radial innen zur gummierten Karkassenzwischenschicht (**101**) eine Kautschukschicht (**112**), die im Allgemeinen als "Auskleidung" bekannt ist, angeordnet werden. Diese gewährleistet die erforderliche Undurchlässigkeit gegenüber der Aufblasluft des Reifens.

[0092] Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Reifens erfolgt entsprechend den aus dem Stande der Technik bekannten Techniken und der dort zum Einsatz gelangenden Anlage (siehe z.B. die Patentschriften EP 199 064, US 4 872 822 und US 4 768 937). Das Verfahren umfasst dabei wenigstens eine Stufe der Herstellung des Reifenrohlings und wenigstens eine Stufe der Vulkanisation dieses Reifens.

[0093] Insbesondere umfasst das Verfahren zur Herstellung des Reifens die Stufen der vorgängigen und getrennt voneinander erfolgenden Bereitstellung einer Reihe von Halbfertigprodukten, die den einzelnen Teilen des Reifens entsprechen (Karkassenzwischenschichten, Gürtelaufbau, Wulstdrähte, Füller, Seitenwände und Laufflächenband), die dann miteinander unter Einsatz einer geeigneten Maschine verbunden werden. Anschließend werden durch nachfolgende Vulkanisation die erwähnten Halbfertigerzeugnisse zu einem monolithischen Block, d.h. zum fertig gestellten Reifen verbunden.

[0094] Natürlich kann der Stufe der Bereitstellung der erwähnten Halbfertigerzeugnisse eine Stufe der Bereitstellung und Formung der einzelnen Gemische vorangehen, aus denen die Halbfertigerzeugnisse dann hergestellt werden, was mit Hilfe üblicher Techniken erfolgt.

[0095] Der auf diese Weise erhaltene Reifenrohling wird dann den nachfolgenden Stufen der Formung und Vulkanisation unterworfen. Zu diesem Zweck wird eine Vulkanisationsform verwendet, die so konstruiert ist, dass sie den zu verarbeitenden Reifen in einen Formhohlraum aufnimmt, der Wandungen besitzt, die komplementär zur Außenfläche des Reifens nach Abschluss der Vulkanisation geformt sind.

[0096] Weitere Verfahren zur Herstellung eines Reifens oder von Reifenteilen ohne Einsatz von Halbfertigerzeugnissen werden z.B. in den oben erwähnten Patentanmeldungen EP-A-0 928 680 und EP-A-0 928 702 offenbart.

[0097] Der Rohling kann durch Einleiten eines Druckfluids in den durch die Innenfläche des Reifens begrenzten Raum geformt werden, um auf diese Weise die Außenfläche des Rohlings gegen die Wandungen des Formhohlraums zu drücken. Gemäß einem der am weitesten verbreiteten Formverfahren wird eine aus einem Elastomermaterial hergestellte Vulkanisationskammer, die mit Dampf und/oder einem anderen unter Druck stehenden Fluid gefüllt ist, im Inneren des in den Formhohlraum eingeschlossenen Reifens aufgeblasen. Auf diese Weise wird der Rohling gegen die Innenwandungen des Formhohlraums gedrückt, wodurch die erwünschte Formung erfolgt. Die Formung kann aber auch ohne eine aufblasbare Vulkanisationskammer durchgeführt werden, indem man im Inneren des Reifens einen der Konfiguration der Innenoberfläche des zu erhaltenen Reifens entsprechend geformten ringförmigen Metallträger vorsieht (siehe z.B. EP-PS 242 840). Den Unterschied im Wärmedehnungskoeffizienten zwischen dem ringförmigen Metallträger und dem rohen Elastomermaterial macht man sich zunutze, um einen entsprechenden Pressdruck zu erzeugen.

[0098] Zu diesem Zeitpunkt erfolgt die Stufe der Vernetzung des rohen Elastomermaterials im Reifen. Zu diesem Zweck wird die Außenwand der Vulkanisationsform mit einem Erwärmungsfluid (gewöhnlich Dampf) in Kontakt gebracht, so dass die Außenwand eine Maximaltemperatur im Bereich von im Allgemeinen 100 bis 230°C erreicht. Gleichzeitig wird die Innenfläche des Reifens bis zur Vulkanisationstemperatur unter Einsatz derselben Druckflüssigkeit erwärmt, wie sie auch verwendet wird, um den Reifen gegen die Wandungen des Formhohlraums zu drücken, der auf die Maximaltemperatur zwischen 100 und 250°C erwärmt ist. Die Zeit, die erforderlich ist, um einen ausreichenden Vulkanisationsgrad in der gesamten Masse des Elastomermaterials zu erzielen, kann sich innerhalb eines Bereichs im Allgemeinen von 3 min bis 90 min bewegen und hängt in erster Linie von den Abmessungen des Reifens ab. Ist die Vulkanisation beendet, wird der Reifen der Vulkanisierform entnommen.

[0099] Obwohl die vorliegende Erfindung konkret in Bezug auf einen Reifen illustriert wird, können auch andere vernetzte Elastomererzeugnisse, die erfindungsgemäß hergestellt werden können, darstellen, wie z.B. Förderbänder, Treibriemen und Schläuche.

[0100] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand einer Reihe von Herstellungsbeispielen, die lediglich illustrierenden Charakter haben und die Erfindung nicht einschränken, näher erläutert.

BEISPIEL 1

Herstellung des Ethylen-Styrol-Copolymers

[0101] 320 ml Toluol, 110 ml Styrol und 20 ml einer Toluollösung bei 10 % G/V Methylaluminoxan wurden in einem 1 l-Glasautoklaven (Buchi), ausgestattet mit einem mechanischen Rührwerk, einem Mantel für die Wärmeregelung und Ventilen für die Verbindung mit den Vakuum- und Stickstoffleitungen für die Zufuhr des Lösungsmittels und der Reagenslösungen unter Stickstoffatmosphäre und bei Raumtemperatur vorgelegt. Das Reaktionsgefäß wurde dann thermostatisch bei 50°C gehalten und mit Ethylen bei 1 atm gehalten. Danach wurden 20 ml einer Toluollösung eingespritzt, die $2,7 \times 10^{-5}$ mol $\eta 1$, $\eta 5$ -(t-Butylamidodimethylsilyl)(2,3,4,5-tetramethyl-1-cyclopentadienyl)titandichlorid und $2,7 \times 10^{-3}$ mol Methylaluminoxan enthielt. Die Polymerisation erfolgte unter Halten der Temperatur bei 50°C und Anheben des Ethylendruckes auf 3 atm. Nach 150 min unter diesen Bedingungen wurde die Polymerisation durch Einspritzen von Methanol abgebrochen. Das erhaltene Copolymer wurde aus mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Ethanol ausgefällt, gewaschen, abfiltriert und unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ausbeute betrug 70 g. Die eingestellten Polymerisationsbedingungen und die Eigenschaften des erhaltenen Ethylen-Styrol-Copolymers sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0102] Der Styrolgehalt wurde durch ^{13}C -NMR-Analyse ermittelt, wobei man wie von L. Oliva et al. in *Macromolecules*, Bd. 30, SS. 5616–5619, (1997) beschrieben, arbeitete. Die Glasumwandlungstemperatur (T_g) wurde durch Differentialscanningkalorimetrie mit Hilfe eines Mettler-Toledo DSC 820-Differentialscanningkalorimeters ermittelt. Die zu analysierende Probe wurde dem nachfolgenden Temperaturprogramm unterworfen:

- Erwärmung von –100°C auf 150°C bei einer Geschwindigkeit von 10°C/min,
- isotherm während 5 Minuten bei 150°C,
- Abkühlung auf –100°C bei einer Geschwindigkeit von 2°C/min,
- isotherm während 10 Minuten bei –100°C,
- Erwärmung auf 150°C bei einer Geschwindigkeit von 10°C/min.

TABELLE 1

COPOLYMER	
Polymerisationsbedingungen	
Toluol	350
η_1, η_5 - (t-Butylamidodimethylsilyl) (2,3,4,5- tetramethyl-1-cyclopentadienyl)titan- dichlorid ($\times 10^{-5}$ mol)	2,7
Ethylen (atm)	3
Beschickung mit Styrol (ml)	110
Reaktionsdauer (min)	150
Reaktionstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	50
Ausbeute (g)	70
EIGENSCHAFTEN DES COPOLYMERS	
Styrolgehalt (mol-%)	25
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	-9

BEISPIELE 2-5

Herstellung der Elastomergemische

[0103] Die Elastomergemische in Tabelle 2 (die Mengen der einzelnen Komponenten sind in ThE angegeben) werden wie folgt hergestellt:

[0104] Alle Komponenten mit Ausnahme des Schwefels und des Beschleunigers wurden in einem Innenmischer (Modell PL 1,6 der Firma Pomini) während ca. 5 Minuten gemischt (1. Stufe). Sobald die Temperatur von $145 \pm 5^{\circ}\text{C}$ erreicht war, wurde das Elastomergemisch ausgetragen. Danach wurden der Schwefel und der Beschleuniger zugesetzt und das Mischen erfolgte in einem offenen Mischer (2. Stufe).

TABELLE 2

Beispiel	2 (*)	3 (*)	4 (*)	5
1. Stufe				
SBR	100	100	100	100
Ruß	60	60	60	60
Stearinsäure	1	1	1	1
Zinkoxid	2,5	2,5	2,5	2,5
Aromatisches Öl	10	-	-	-
Cumaronharz	-	10	-	-
Methylstyrolharz	-	-	10	-
Ethylen-Styrol-Copolymer	-	-	-	10
Antioxidans	2	2	2	2
2. Stufe				
CBS	2	2	2	2
Schwefel	1	1	1	1

(*) : Vergleichsbeispiel

SBR: Styrol-Butadien-Copolymer, erhalten durch Lösungspolymerisation, das 40 Gew.-% Styrol enthielt und mit 37,5 ThE an Öl (Europrene® 1721 EmiChem Elastomeri) gefüllt war;

Ruß: N115 (Vulcan® 9 - Cabot);

Cumaronharz: Produkt, erhalten durch Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, ausschließlich erhalten aus Kohlenteer (Rhenosin® 100 - Rhein-Chemie);

Methylstyrolharz: Thermoplastisches Kohlenwasserstoffharz, erhalten in erster Linie aus α -Methylstyrol (Kris-talex™ F85 - Hercules);

Antioxidans: Phenyl-p-phenylendiamin;

CBS (Beschleuniger): (N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid (Vulkacit® CZ - Bayer).

[0105] Die statischen mechanischen Eigenschaften wurden an Proben der erwähnten, bei 151°C während 30 min vulkanisierten, Elastomergemische gemäß ISO-Norm 37 gemessen und die Härte in IRHD-Graden wurde bei 23°C und bei 100°C (nach Iso-Norm 48) gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

[0106] Tabelle 3 zeigt auch die dynamischen mechanischen Eigenschaften, gemessen mit Hilfe einer dynamischen Instron-Vorrichtung auf Zug und Druck entsprechend den folgenden Methoden: Eine Probe des vernetzten Materials in zylindrischer Form (Länge 25 mm und Durchmesser 14 mm), die bis zu einer Längenverformung von 10 %, bezogen auf die Ausgangslänge, durch Druck vorbelastet und bei einer vorgegebenen Temperatur von 70°C bzw. 10°C im Verlaufe der Prüfung gehalten worden war, wurde einer dynamischen Sinusverformung mit einer Amplitude von $\pm 3,33$ %, bezogen auf die Länge, unter Vorbelastung bei einer Frequenz von 10 Hz unterworfen. Die dynamischen mechanischen Eigenschaften werden als Elastizitätsmodul (E') und als $\tan \delta$ (Verlustfaktor) ausgedrückt. Der $\tan \delta$ -Wert wird bekanntlich als Verhältnis zwischen dem Viskositätsmodul (E'') und dem Elastizitätsmodul (E') berechnet, die beide durch die erwähnten dynamischen Messungen ermittelt werden.

[0107] Schließlich wurden die DIN-Abriebwerte gemäß ISO-Norm 4649 gemessen, die ebenfalls in Tabelle 3 angegeben sind. Sie sind als relativer volumetrischer Verlust in Bezug auf das Vergleichsgemisch nach Beispiel 2 (Wert 100) ausgedrückt.

TABELLE 3

Beispiel	2 (*)	3 (*)	4 (*)	5

STATISCHE MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN				

100 %-Modul (MPa)	1,93	2,14	2,30	2,56
400 %-Modul (MPa)	8,72	8,90	9,78	10,93
Reißlast (MPa)	16,37	17,52	17,35	17,47
Reißdehnung (%)	537	563	518	491

DYNAMISCHE MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN				

E' (23°C) (MPa)	7,88	10,09	9,52	10,98
E' (70°C) (MPa)	4,39	4,72	4,84	5,41
E' (100°C) (MPa)	3,88	3,92	4,16	4,47
E' (120°C) (MPa)	3,83	3,81	4,13	4,33

tan δ (23°C)	0,469	0,528	0,522	0,440
tan δ (70°C)	0,291	0,344	0,316	0,312
tan δ (100°C)	0,226	0,264	0,239	0,263
tan δ (120°C)	0,199	0,231	0,210	0,240

tan δ (100°C)/tan δ (70°C)	0,777	0,767	0,756	0,843
tan δ (120°C)/tan δ (70°C)	0,684	0,672	0,665	0,769

IHRD-Härte bei 23°C	69	75	73	76
IRHD-Härte bei 100°C	55	55	58	62

DIN-Abrieb (Index)	100	106	97	79

(*) : Vergleichsbeispiel

BEISPIELE 6-9

Herstellung der Elastomergemische

[0108] Die in Tabelle 4 angegebenen Elastomergemische (die Mengen der einzelnen Komponenten sind in ThE angegeben) wurden nach denselben Methoden wie für Beispiel 2-5 beschrieben, hergestellt.

TABELLE 4

Beispiel	6 (*)	7 (*)	8 (*)	9
1. Stufe				
SBR	90	90	90	90
Ruß	35	35	35	35
Kieselerde	70	70	70	70
Silan	5,6	5,6	5,6	5,6
Stearinsäure	2	2	2	2
Zinkoxid	2,5	2,5	2,5	2,5
Aromatisches Öl	8	-	-	-
Cumaronharz	-	8	-	-
Methylstyrolharz	-	-	8	-
Ethylen-Styrol-Copolymer	-	-	-	8
Antioxidans	2	2	2	2
Mikrokristallines Wachs	1	1	1	1
2. Stufe				
CBS	2	2	2	2
DPG	1,9	1,9	1,9	1,9
Schwefel	1	1	1	1

(*) : Vergleichsbeispiel

SBR: Styrol-Butadien-Copolymer, erhalten durch Lösungspolymerisation, das 25 Gew.-% Styrol enthielt und mit 37,5 ThE an Öl (Bims® VSL 5025 - Bayer) gefüllt war;

BR: cis-1,4-Polybutadien (Europrene® Neocis BR40 - EniChem Elastomeri);

Kieselerde: Kieselhydrogel (Zeosil® 1165 - Rhone-Poulenc);

Cumaronharz: Produkt, erhalten durch Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe, ausschließlich erhalten aus Kohlenteer (Rhenosin® 100 - Rhein-Chemie);

Methylstyrolharz: Thermoplastisches Kohlenwasserstoffharz, erhalten in erster Linie aus α -Methylstyrol (Kris-talex™ F85 - Hercules)

Silan: Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (Produkt X50 mit 50 % Ruß und 50 % Silan – Degussa);

Antioxidans: Phenyl-p-phenylendiamin;

DPG: Diphenylguanidin (Vulkacit® D - Bayer), CBS (Beschleuniger): N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid (Vulkacit® CZ - Bayer).

[0109] Es wurden dieselben Messungen wie in Beispiel 2-5 an den auf diese Weise erhaltenen Elastomerge-mischen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

TABELLE 5

Beispiel	6 (*)	7 (*)	8 (*)	9
STATISCHE MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN				
100 %-Modul (MPa)	1,95	1,92	2,07	2,26
400 %-Modul (MPa)	8,22	8,67	9,35	9,95
Reißlast (MPa)	11,28	13,37	11,31	12,14
Reißdehnung (%)	385	436	372	375
DYNAMISCHE MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN				
E' (23°C) (MPa)	6,55	6,94	6,63	7,75
E' (70°C) (MPa)	4,79	4,95	4,76	5,73
E' (100°C) (MPa)	4,55	4,57	4,54	5,01
E' (120°C) (MPa)	4,52	4,50	4,51	4,92
tan δ (23°C)	0,212	0,248	0,230	0,226
tan δ (70°C)	0,124	0,142	0,130	0,136
tan δ (100°C)	0,103	0,117	0,102	0,120
tan δ (120°C)	0,092	0,101	0,076	0,108
tan δ (100°C)/tan δ (70°C)	0,831	0,824	0,816	0,882
tan δ (120°C)/tan δ (70°C)	0,742	0,711	0,608	0,900
IHRD-Härte bei 23°C	69	68	69	72
IRHD-Härte bei 100°C	64	63	64	64
DIN-Abrieb (Index)	100	88	103	99

(*) : Vergleichsbeispiel

[0110] Die Ergebnisse in Tabelle 3 und Tabelle 5 zeigen, dass das hergestellte vernetzte Erzeugnis, das das erfindungsgemäße Ethylen-Styrol-Copolymer umfasst (Beispiele 5 und 9), verbesserte Hystereseeigenschaften zeigt. Obwohl der tan δ -Wert des Ethylen-Styrol-Copolymer umfassenden Gemisches mit zunehmender Temperatur abnimmt, ist die Abnahme doch geringer als bei Vergleichsharze enthaltenden Gemischen. Die erfindungsgemäßen Elastomergemische lassen somit einen geringen Rollwiderstand und damit einen begrenzten Energieverbrauch bei den normalen Betriebstemperaturen des Reifens und eine bessere Straßenhaftung bei höheren Temperaturen erzielen. Außerdem werden diese Wirkungen ohne Beeinträchtigung der Abriebbeständigkeit erzielt.

Patentansprüche

1. Reifen für Kraftfahrzeugräder, der wenigstens ein aus einem vernetzten Elastomermaterial hergestelltes

Element umfasst, das seinerseits ein Elastomergemisch umfasst, das

- a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
- b) wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst.

2. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach Anspruch 1, der

- einen Karkassenaufbau mit wenigstens einer Karkassenschicht mit im Wesentlichen ringförmiger Konfiguration, deren gegenüberliegende Seitenkanten mit den entsprechenden rechten und linken Wulstdrähten verbunden sind, von denen jeder in den entsprechenden Wulst eingebettet ist,
- einen Gürtelaufbau, der wenigstens einen Gürtelstreifen umfasst, der außen am Umfang des Karkassenaufbaus aufgebracht ist,
- ein auf den Umfang des Gürtelaufbaus aufgebrachtes Laufflächenband und
- ein Paar von Seitenwänden umfasst, die seitlich auf den gegenüberliegenden Seiten, bezogen auf den Karkassenaufbau, aufgebracht sind, wobei das Element, das ein Elastomergemisch umfasst, das
 - a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
 - b) wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst, das Laufflächenband ist.

3. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) im Elastomergemisch in einer Menge von 0,1 bis 100 Teilen pro 100 Teile Kautschuk vorliegt.

4. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach Anspruch 3, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) im Elastomergemisch in einer Menge von 3 bis 50 Teilen pro 100 Teile Kautschuk vorliegt.

5. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach Anspruch 4, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) im Elastomergemisch in einer Menge von 5 bis 20 Teilen pro 100 Teile Kautschuk vorliegt.

6. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem im Copolymer (b) das aromatische α -Olefin ein Olefin der Formel I



ist, worin R_1 , R_2 und R_3 , die gleich oder unterschiedlich sein können, Wasserstoff oder eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen darstellen, oder R_3 im Unterschied zu R_1 und R_2 eine Alkoxy-, Carboxy- oder Acyloxygruppe darstellt, wobei die Acyloxygruppe gegebenenfalls durch Alkylgruppen mit 1 bis 8 C-Atomen oder Hydroxylgruppen oder Halogenatome substituiert sein kann, x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis einschließlich 5 und y 0, 1 oder 2 bedeuten.

7. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach Anspruch 6, bei dem das aromatische α -Olefin (b) ausgewählt wird unter Styrol, Mono- oder Polyalkylstyrolen, funktionelle Gruppen enthaltenden Styrolderivaten, phenylsubstituierten Alkenen oder Gemischen davon.

8. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach Anspruch 7, bei dem das aromatische α -Olefin Styrol ist.

9. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem α -Olefin (b) eine Dichte von 0,86 g/cm³ bis 1,05 g/cm³ hat.

10. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem α -Olefin (b) einen Schmelzindex (SI) von 0,1 g/10 min bis 35 g/10 min hat.

11. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem α -Olefin (b) eine Glasumwandlungstemperatur von wenigstens –25°C aufweist und keinen Schmelzpunkt hat.

12. Reifen für Kraftfahrzeuigräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem α -Olefin (b) eine Glasumwandlungstemperatur von wenigstens –25°C und ei-

nen Schmelzpunkt von wenigstens 25°C aufweist.

13. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem α -Olefin (b) die folgende Zusammensetzung hat: 50 mol-% – 97 mol-% Ethylen und 3 mol-% – 50 mol-% eines aromatischen α -Olefins.

14. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem α -Olefin (b) einen Molekulargewichtsverteilungsindex (MGVI) von unter 5 aufweist.

15. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem α -Olefin (b) funktionelle Gruppen enthält, ausgewählt unter Carboxyl-, Anhydrid-, Ester-, Silan- und Epoxidgruppen.

16. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 15, bei dem die funktionellen Gruppen in einer Menge von 0,05 bis 50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem α -Olefin (b), vorliegen.

17. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das elastomere 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) eine Glasumwandlungstemperatur (T_g) von unter 20°C aufweist.

18. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) die folgende Zusammensetzung hat: 25 – 100 Gew.-% 1,3-Butadien und 0 bis 75 Gew.-% eines Monovinylarens.

19. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 18, bei dem das Monovinylaren Styrol ist.

20. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 18 oder 19, bei dem das 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) 0 bis 60 Gew.-% eines von 1,3-Butadien unterschiedlichen konjugierten Diolefins und/oder 0 bis 60 Gew.-% eines polaren Comonomers umfasst.

21. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das elastomere 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) ausgewählt wird unter Poly(1,3-butadien), 1,3-Butadien-Acrylnitril-, Styrol-1,3-Butadien-, Styrol-Isopren-1,3-Butadien-, Styrol-1,3-Butadien-Acrylnitril-Copolymeren oder Gemischen davon.

22. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das elastomere 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) durch Umsetzung mit geeigneten Abbruch- oder Kupplungsmitteln funktionalisiert ist.

23. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das elastomere Gemisch wenigstens ein von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliches elastomeres Polymer (c) umfasst.

24. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 23, bei dem das von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c) ein elastomeres Homopolymer oder Copolymer mit einer Glasumwandlungstemperatur (T_g) von unter 20°C ist.

25. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 23, bei dem das von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c) ausgewählt wird unter cis-1,4-Polyisopren, 3,4-Polyisopren, Styrol-Isopren-Copolymeren oder Gemischen davon.

26. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 23, bei dem das von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c) ein elastomeres Polymer aus einem oder mehreren Monoolefinen mit einem olefinischen Comonomer oder einem Derivat davon ist.

27. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 26, bei dem das von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c) ausgewählt wird unter Ethylen-Propylen-Copolymeren (EPR) oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymeren (EPDM), Polyisobuten, Butylkautschuken, Halobutylkaut-

schuken oder Gemischen davon.

28. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der Ansprüche 23 bis 27, bei dem das von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c) ein durch Umsetzung mit geeigneten Abbruch- oder Kupplungsmitteln funktionalisiertes elastomeres Polymer ist.

29. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem wenigstens ein Verstärkungsfüller in einer Menge von 0,1 bis 120 Teilen pro 100 Teile Kautschuk im Elastomergemisch vorliegt.

30. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 29, bei dem der Verstärkungsfüller Ruß ist.

31. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 29, bei dem der Verstärkungsfüller Kieselerde ist.

32. Reifen für Kraftfahrzeugräder nach Anspruch 31, bei dem das Elastomergemisch ein Kieselerdekupplungsmittel umfasst.

33. Reifenlaufflächenband für Kraftfahrzeugräder, das ein vernetzbares Elastomergemisch umfasst, das
a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
b) wenigstens ein Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst.

34. Laufflächenband nach Anspruch 33, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) nach einem der Ansprüche 3 bis 16 definiert ist.

35. Laufflächenband nach Anspruch 33 oder 34, bei dem das 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) nach einem der Ansprüche 17 bis 22 definiert ist.

36. Laufflächenband nach einem der Ansprüche 33 bis 35, bei dem das Elastomergemisch wenigstens ein von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliches elastomeres Polymer (c) umfasst.

37. Laufflächenband nach Anspruch 36, bei dem das von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c) nach einem der Ansprüche 23 bis 28 definiert ist.

38. Laufflächenband nach einem der Ansprüche 33 bis 37, bei dem im elastomeren Gemisch wenigstens ein Verstärkungsfüller in einer Menge von 0,1 bis 120 Teilen pro 100 Teile Kautschuk vorliegt.

39. Laufflächenband nach Anspruch 38, bei dem der Verstärkungsfüller Ruß ist.

40. Laufflächenband nach Anspruch 38, bei dem Verstärkungsfüller Kieselerde ist.

41. Laufflächenband nach Anspruch 40, bei dem das Elastomergemisch ein Kieselerdekupplungsmittel umfasst.

42. Elastomeres Gemisch, das
a) wenigstens ein elastomeres 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer und
b) wenigstens ein Ethylencopolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin enthält, wobei das Copolymer im Wesentlichen keine Seitenketten mit ethylenischen Doppelbindungen umfasst.

43. Elastomeres Gemisch nach Anspruch 42, bei dem das Ethylen-Copolymer mit wenigstens einem aromatischen α -Olefin (b) nach einem der Ansprüche 3 bis 16 definiert ist.

44. Elastomeres Gemisch nach Anspruch 42, bei dem das 1,3-Butadien-Homopolymer oder -Copolymer (a) nach einem der Ansprüche 17 bis 22 definiert ist.

45. Elastomeres Gemisch nach einem der Ansprüche 42 bis 44, bei dem das Elastomergemisch wenigstens ein von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copolymeren unterschiedliches elastomeres Polymer (c) umfasst.

46. Elastomeres Gemisch nach Anspruch 45, bei dem das von 1,3-Butadien-Homopolymeren oder -Copo-

lymeren unterschiedliche elastomere Polymer (c) nach einem der Ansprüche 23 bis 28 definiert ist.

47. Elastomeres Gemisch nach einem der Ansprüche 42 bis 46, bei dem im elastomeren Gemisch wenigstens ein Verstärkungsfüller in einer Menge von 0,1 bis 120 Teilen pro 100 Teile Kautschuk vorliegt.

48. Elastomeres Gemisch nach Anspruch 47, bei dem der Verstärkungsfüller Ruß ist.

49. Elastomeres Gemisch nach Anspruch 47, bei dem Verstärkungsfüller Kieselerde ist.

50. Elastomeres Gemisch nach Anspruch 49, bei dem das Elastomergemisch ein Kieselerdekupplungsmittel umfasst.

51. Vernetztes Elastomerprodukt, hergestellt durch Vulkanisation eines Elastomergemisches gemäß einem der Ansprüche 42 bis 50.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1/1

