

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
06. Juni 2019 (06.06.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2019/105602 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 7/00 (2006.01) C08K 5/54 (2006.01)  
C08K 3/36 (2006.01) C08K 5/548 (2006.01)  
C08K 5/372 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/071603

(22) Internationales Anmeldedatum:  
09. August 2018 (09.08.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2017 221 233.0  
28. November 2017 (28.11.2017) DE

(71) Anmelder: CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Vahrenwalder Str. 9, 30165 Hannover (DE).

(72) Erfinder: SCHÖFFEL, Julia; 30453 Hannover (DE). MÜLLER, Norbert; 29336 Nienhagen (DE). RECKER, Carla; 30167 Hannover (DE). WEBER, Christine; 30826 Garbsen (DE). TARANTOLA, Gesa; 30177 Hannover (DE). DAUER, David-Raphael; 30167 Hannover (DE). SCHAX, Fabian; 30926 Seelze (DE). HOJDIS, Nils Walter; 30161 Hannover (DE).

(74) Anwalt: FINGER, Karsten; Continental Aktiengesellschaft, Intellectual Property, Postfach 169, 30001 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SULFUR-CROSSLINKABLE RUBBER MIXTURE, VULCANIZATE OF THE RUBBER MIXTURE, AND VEHICLE TYRE

(54) Bezeichnung: SCHWEFELVERNETZBARE KAUTSCHUKMISCHUNG, VULKANISAT DER KAUTSCHUKMISCHUNG UND FAHRZEUGREIFEN

(57) Abstract: The invention relates to a sulfur-crosslinkable rubber mixture, the vulcanizate thereof, and a vehicle tyre. The sulfur-crosslinkable rubber mixture contains at least the following constituents: - at least one diene rubber; and 10 to 300 phr of at least one silicic acid; and 1 to 30 phr of at least one silane A having a general empirical formula A-I) and/or A-XI). A-I):  $(R^1)_0Si-R^2-(S-R^3)_q-S_x-(R^3-S)_q-R^2-Si(R^1)_0$ ; A-XI):  $(R^1)_0Si-R^2-(S-R^3)_s-S-X$ ; and 0.5 to 30 phr of at least one silane B having a general empirical formula B-I): B-I):  $(R^1)_0Si-R^4-Si(R^1)_0$ , wherein x is a whole number from 2 to 10, q is equal to 0, 1, 2 or 3, and s is equal to 1, 2 or 3 and X is a hydrogen atom or  $-C(=O)-R^8$  group, wherein  $R^8$  is selected from hydrogen,  $C_1-C_{20}$ -alkyl groups,  $C_6-C_{20}$ -aryl groups,  $C_2-C_{20}$ -alkenyl groups and  $C_7-C_{20}$ -aralkyl groups.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, deren Vulkanisat und einen Fahrzeugreifen. Die schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthält wenigstens die folgenden Bestandteile: - wenigstens einen Dienkautschuk; und - 10 bis 300 phr wenigstens einer Kieselsäure; und - 1 bis 30 phr wenigstens eines Silans A mit der allgemeinen Summenformel A-I) und/oder A-XI). A-I):  $(R^1)_0Si-R^2-(S-R^3)_q-S_x-(R^3-S)_q-R^2-Si(R^1)_0$ ; A-XI):  $(R^1)_0Si-R^2-(S-R^3)_s-S-X$ ; und - 0,5 bis 30 phr wenigstens eines Silans B mit der allgemeinen Summenformel B-I):  $(R^1)_0Si-R^4-Si(R^1)_0$ , wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist, q gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, und s gleich 1, 2 oder 3 ist und X ein Wasserstoffatom oder eine  $-C(=O)-R^8$  Gruppe ist, wobei  $R^8$  ausgewählt ist aus Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$ -Alkylgruppen,  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppen,  $C_2-C_{20}$ -Alkenylgruppen und  $C_7-C_{20}$ -Aralkylgruppen.



WO 2019/105602 A1

## Beschreibung

5

### **Schwefelvernetzbare Kautschukmischung, Vulkanisat der Kautschukmischung und Fahrzeugreifen**

Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, deren Vulkanisat  
10 und einen Fahrzeugreifen.

Die Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens bestimmt in hohem Maße die  
Fahreigenschaften eines Fahrzeugreifens, insbesondere eines Fahrzeugluftreifens.  
Ebenso sind die Kautschukmischungen, die in Riemen, Schläuchen und Gurten  
15 Verwendung vor allem in den mechanisch stark belasteten Stellen finden, für Stabilität und  
Langlebigkeit dieser Gummiartikel im Wesentlichen verantwortlich. Daher werden an  
diese Kautschukmischungen für Fahrzeugluftreifen, Gurte, Riemen und Schläuche sehr  
hohe Anforderungen gestellt.

Es bestehen Zielkonflikte zwischen den meisten der bekannten Reifeneigenschaften wie  
20 Nassgriffverhalten, Trockenbremsen, Handling-Verhalten, Rollwiderstand,  
Wintereigenschaften, Abriebverhalten und Reißigenschaften.

Insbesondere bei Fahrzeugluftreifen wurden vielfältige Versuche unternommen, die  
Eigenschaften des Reifens durch die Variation der Polymerkomponenten, der Füllstoffe  
und der sonstigen Zuschlagstoffe vor allem in der Laufstreifenmischung positiv zu  
25 beeinflussen.

Dabei muss man berücksichtigen, dass eine Verbesserung in der einen Reifeneigenschaft  
oft eine Verschlechterung einer anderen Eigenschaft mit sich bringt.

In einem gegebenen Mischungssystem existieren zum Beispiel verschiedene, bekannte  
Möglichkeiten das Handling-Verhalten zu optimieren, in dem die Steifigkeit der  
30 Kautschukmischung erhöht wird. Zu erwähnen sind hier z.B. eine Erhöhung des Füllgrades  
und die Erhöhung der Netzknottedichte der vulkanisierten Kautschukmischung. Während

ein erhöhter Füllstoffanteil Nachteile im Rollwiderstand mit sich bringt, führt die Anhebung des Netzwerkes zu einer Verschlechterung in den Reißigenschaften sowie der Nassgriffindikatoren der Kautschukmischung.

- 5 Es ist außerdem bekannt, dass Kautschukmischungen, insbesondere für den Laufstreifen von Fahrzeugluftreifen, Kieselsäure als Füllstoff enthalten können. Zudem ist bekannt, dass sich Vorteile hinsichtlich des Rollwiderstandsverhaltens und der Prozessierbarkeit der Kautschukmischung ergeben, wenn die Kieselsäure mittels Silan-Kupplungsagenzien an das oder die Polymer(e) angebunden ist.
- 10 Im Stand der Technik bekannte Silan-Kupplungsagenzien gehen beispielsweise aus der DE 2536674 C3 und der DE 2255577 C3 hervor.
- Prinzipiell kann unterschieden werden zwischen Silanen, die nur an Kieselsäure oder vergleichbare Füllstoffe anbinden und hierzu insbesondere wenigstens eine Silyl-Gruppe aufweisen, und Silanen, die zusätzlich zu einer Silyl-Gruppe eine reaktive Schwefel-
- 15 Gruppierung, wie insbesondere eine  $S_x$ -Gruppierung (mit  $x >$  oder gleich 2) oder eine Mercapto-Gruppe S-H oder geblockte S-SG-Gruppierung aufweisen, wobei SG für Schutzgruppe steht, sodass das Silan durch Reaktion der  $S_x$ - oder S-H-Gruppierung oder der S-SG-Gruppierung nach Entfernen der Schutzgruppe bei der Schwefelvulkanisation auch an Polymere anbinden kann.
- 20 Im Stand der Technik sind zudem teilweise Kombinationen von ausgewählten Silanen offenbart.
- Die EP 1085045 B1 offenbart eine Kautschukmischung enthaltend eine Kombination aus einem polysulfidischen Silan (Gemisch mit 69 bis 79 Gew.-% Disulfidanteil, 21 bis 31 Gew.-% Trisulfidanteil und 0 bis 8 Gew.-% Tetrasulfidanteil) und einem Silan, welches
- 25 nur ein Schwefelatom aufweist und daher nicht an Polymere anbinden kann. Mit einem derartigen Silangemisch wird in Kombination mit Ruß und Kieselsäure als Füllstoff ein optimiertes Eigenschaftsbild hinsichtlich der Laborprediktoren für u. a. Rollwiderstand und Abrieb und beim Einsatz im Laufstreifen von Fahrzeugreifen optimale Reifeneigenschaften erzielt.

Die WO 2012092062 offenbart eine Kombination aus einem geblockten Mercaptosilan (NXT) mit füllstoffverstärkenden Silanen, welche zwischen den Silylgruppen nicht-reaktive Alkylgruppen aufweisen.

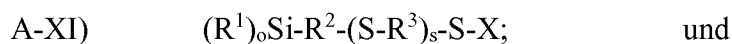
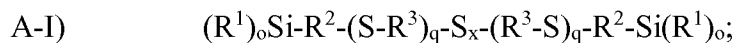
- 5 Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Kautschukmischung bereitzustellen, die im Vergleich zum Stand der Technik eine erhöhte Steifigkeit aufweist. Gleichzeitig sollen die übrigen physikalischen Eigenschaften der Kautschukmischung für die Anwendung im Reifen nicht negativ beeinträchtigt werden oder sogar ebenfalls verbessert werden. Insbesondere sollen die Rollwiderstandsindikatoren und das
- 10 Abriebverhalten sowie Reißigenschaften und Prozessierbarkeit nicht signifikant verschlechtert werden.

Hierdurch soll die Kautschukmischung, insbesondere für die Anwendung in Fahrzeugreifen, ein verbessertes Handling-Verhalten bei geringerem Wärmehaufbau bzw. verbessertem Rollwiderstand und geringem Abrieb aufweisen.

15

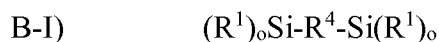
Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Kautschukmischung, die die folgenden Bestandteile enthält:

- wenigstens einen Dienkautschuk;                    und
- 10 bis 300 phr wenigstens einer Kieselsäure ;    und
- 20 – 1 bis 30 phf wenigstens eines Silans A mit der allgemeinen Summenformel A-I) und/oder A-XI)



- 0,5 bis 30 phf wenigstens eines Silans B mit der allgemeinen Summenformel B-I)

25



- wobei o gleich 1 oder 2 oder 3 sein kann und die Reste R<sup>1</sup> gleich oder verschieden voneinander sein können und ausgewählt sind aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Phenoxygruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-cyclischen Dialkoxygruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Dialkoxygruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>- Cycloalkoxygruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>- Arylgruppen,
- 30 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>- Alkenylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>- Alkinygruppen,

- C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>- Aralkylgruppen, Halogeniden oder Alkylpolyethergruppe  $-O-(R^6-O)_r-R^7$ , wobei die Reste R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>- Kohlenwasserstoffgruppe sind, r eine ganze Zahl von 1 bis 30 ist und die Reste R<sup>7</sup> unsubstituierte oder substituierte, verzweigte oder unverzweigte einbindige Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen sind, oder zwei R<sup>1</sup> entsprechen einer Dialkoxygruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen wobei dann  $o < 3$  ist,
- oder es können zwei oder mehr Silane gemäß den Formeln A-I) und/oder A-XI) und/oder B-I) über Reste R<sup>1</sup> oder durch Kondensation verbrückt sein; und wobei die Bedingung gilt, dass in den Formeln A-I) und A-XI) und B-I) in jeder (R<sup>1</sup>)<sub>o</sub>Si-Gruppe wenigstens ein R<sup>1</sup> aus denjenigen oben genannten Möglichkeiten ausgewählt ist, bei der dieses R<sup>1</sup> i) über ein Sauerstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist oder ii) ein Halogenid ist; und wobei die Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> in jedem Molekül und innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sein können und verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>- Kohlenwasserstoffgruppen sind; und wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist und q gleich 0 oder 1 oder 2 oder 3 ist; und wobei s gleich 1 oder 2 oder 3 ist; und X ein Wasserstoffatom oder eine  $-C(=O)-R^8$  Gruppe ist wobei R<sup>8</sup> ausgewählt ist aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen und C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylgruppen.
- Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass mit der Kombination der Silane A und B, wobei Silan A aufgrund der polysulfidischen S<sub>x</sub>-Gruppe oder der reaktiven S-X-Gruppe auch an Polymere anbinden kann, eine Verbesserung der Steifigkeit (Handling-Prediktoren) und des Abriebverhaltens bei sehr guten Rollwiderstands-Prediktoren der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erzielt wird. Dieser Effekt tritt überraschenderweise auch auf, wenn ein Teil des Silans A durch Silan B ersetzt wird.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Vulkanisat wenigstens einer erfindungsgemäßen Kautschukmischung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Fahrzeugreifen, der wenigstens ein erfindungsgemäßes Vulkanisat der erfindungsgemäßen Kautschukmischung  
5 in wenigstens einem Bauteil aufweist. Bevorzugt weist der Fahrzeugreifen das wenigstens eine Vulkanisat zumindest im Laufstreifen auf.

Das erfindungsgemäße Vulkanisat und der erfindungsgemäßen Fahrzeugreifen zeichnen sich durch ein optimiertes Handling-Verhalten und ein verbessertes Rollwiderstandsverhalten aus. Gleichzeitig weisen sie ein optimales Abriebverhalten auf.

10

Bei zweigeteilten Laufstreifen (oberer Teil: Cap und unterer Teil: Base) kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung sowohl für die Cap als auch für die Base verwendet werden. Bevorzugt weist wenigstens die Cap oder wenigstens die Base oder wenigstens die Cap und die Base wenigstens ein erfindungsgemäßes Vulkanisat der  
15 erfindungsgemäßen Kautschukmischung auf.

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

20

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist ferner auch für andere Bauteile von Fahrzeugreifen geeignet, wie z. B. insbesondere dem Hornprofil, sowie für innere Reifenbauteile. Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist ferner auch für andere technische Gummiartikel, wie Bälge, Förderbänder, Luftfedern, Gurte, Riemen oder Schläuche, sowie Schuhsohlen geeignet.

25

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

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

Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird in dieser Schrift auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke

5 bezogen mit einem Molekulargewicht  $M_w$  gemäß GPC von größer als 20000 g/mol.

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

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

Erfindungsgemäß ist die Kautschukmischung schwefelvernetzbar und enthält hierzu wenigstens einen Dienkautschuk.

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

Der Dienkautschuk ist dabei bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichem Polyisopren und/oder synthetischem Polyisopren und/oder epoxidiertem

20 Polyisopren und/oder Butadien-Kautschuk und/oder Butadien-Isopren-Kautschuk und/oder lösungspolymerisiertem Styrol-Butadien-Kautschuk und/oder emulsionspolymerisiertem Styrol-Butadien-Kautschuk und/oder Styrol-Isopren-Kautschuk und/oder

Flüssigkautschuken mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von größer als 20000 g/mol und/oder Halobutyl-Kautschuk und/oder Polynorbornen und/oder Isopren-Isobutylene-Copolymer

25 und/oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und/oder Nitril-Kautschuk und/oder Chloropren-Kautschuk und/oder Acrylat-Kautschuk und/oder Fluor-Kautschuk und/oder Silikon-Kautschuk und/oder Polysulfid-Kautschuk und/oder Epichlorhydrin-Kautschuk und/oder Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer und/oder hydriertem Acrylnitrilbutadien-Kautschuk und/oder hydriertem Styrol-Butadien-Kautschuk.

Insbesondere Nitrilkautschuk, hydrierter Acrylnitrilbutadienkautschuk, Chloroprenkautschuk, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk kommen bei der Herstellung von technischen Gummiartikeln, wie Gurte, Riemen und Schläuche, und/oder Schuhsohlen zum Einsatz. Dabei finden die dem  
5 Fachmann für diese Kautschuke bekannten - im Hinblick auf Füllstoffe, Weichmacher, Vulkanisationssysteme und Zuschlagstoffe besonderen - Mischungszusammensetzungen bevorzugte Anwendung.

Die Kautschukmischung ist insbesondere für Fahrzeugreifen geeignet, wobei sie prinzipiell in jedem Bauteil verwendet werden kann, wie insbesondere dem Laufstreifen, der  
10 Seitenwand, dem Hornprofil, sowie in sonstigen sogenannten Body-Bauteilen.

Vorzugsweise ist der Dienkautschuk ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichem Polyisopren (NR), synthetischem Polyisopren (IR), Butadien-Kautschuk (BR), lösungspolymerisiertem Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR), emulsionspolymerisiertem  
15 Styrol-Butadien-Kautschuk (ESBR), Butylkautschuk (IIR) und Halobutylkautschuk.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Dienkautschuk ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichem Polyisopren (NR), synthetischem Polyisopren (IR), Butadien-Kautschuk (BR), lösungspolymerisiertem  
20 Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) und emulsionspolymerisiertem Styrol-Butadien-Kautschuk (ESBR). Eine derartige Kautschukmischung ist insbesondere für den Laufstreifen von Fahrzeugreifen geeignet.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die  
25 Kautschukmischung wenigstens ein natürliches Polyisopren und zwar bevorzugt in Mengen von 2 bis 100 phr, und gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung 5 bis 30 phr, ganz besonders bevorzugt 5 bis 15 phr. Hiermit wird eine besonders gute Prozessierbarkeit der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erzielt.

30 Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung wenigstens ein Polybutadien (Butadienkautschuk) und zwar

bevorzugt in Mengen von 2 bis 100 phr, und gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung 5 bis 50 phr, ganz besonders bevorzugt 10 bis 25 phr. Hiermit werden besonders gute Abrieb- und Reißigenschaften und eine gute Prozessierbarkeit bei geringem Hystereseverlust der erfindungsgemäßen  
5 Kautschukmischung erzielt.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung wenigstens ein Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und zwar bevorzugt in Mengen von 2 bis 100 phr, und gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform  
10 der Erfindung 25 bis 80 phr, ganz besonders bevorzugt 65 bis 85 phr. Hiermit wird eine gute Prozessierbarkeit bei geringem Hystereseverlust sowie guten Abrieb- und Reißigenschaften der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erzielt. Bevorzugt ist der SBR hierbei ein SSBR, womit sich optimierte Hysterese-Eigenschaften  
15 ergeben.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung ein Polymerblend aus den genannten Kautschuken NR, BR und SBR, bevorzugt SSBR, und zwar bevorzugt in den jeweils genannten Mengen in sämtlichen  
denkbaren Kombinationen, wobei die Summe aller enthaltenen Kautschuke 100 phr ergibt.  
20 Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, dass die Kautschukmischung 5 bis 30 phr wenigstens eines natürlichen und/oder wenigstens eines synthetischen Polyisoprens und 25 bis 80 phr wenigstens eines Styrol-Butadien-Kautschuks und 5 bis 50 phr wenigstens eines Butadien-Kautschuks enthält.

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

Naturkautschuk (NR) um ein solches cis-1,4 Polyisopren, bei welchem der cis-1,4-Anteil im Naturkautschuk größer 99 Gew.-% ist.

Ferner ist auch ein Gemisch eines oder mehrerer natürlicher Polyisoprene mit einem oder mehreren synthetischen Polyisopren(en) denkbar.

5

Falls in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung Butadien-Kautschuk (= BR, Polybutadien) enthalten ist, kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Typen handeln. Darunter fallen u.a. die sogenannten high-cis- und low-cis-Typen, wobei Polybutadien mit einem cis-Anteil größer oder gleich 90 Gew.-% als high-cis-Typ und Polybutadien mit

10

einem cis-Anteil kleiner als 90 Gew.-% als low-cis-Typ bezeichnet wird. Ein low-cis-Polybutadien ist z.B. Li-BR (Lithium-katalysierter Butadien-Kautschuk) mit einem cis-Anteil von 20 bis 50 Gew.-%. Mit einem high-cis BR werden besonders gute Abriebeigenschaften sowie eine niedrige Hysterese der Kautschukmischung erzielt.

15

Das oder die eingesetzte(n) Polybutadiene kann/können mit Modifizierungen und Funktionalisierungen endgruppenmodifiziert und/oder entlang der Polymerketten funktionalisiert sein. Bei der Modifizierung kann es sich um solche mit Hydroxy-Gruppen und/oder Ethoxy-Gruppen und/oder Epoxy-Gruppen und/oder Siloxan-Gruppen und/oder Amino-Gruppen und/oder Aminosiloxan und/oder Carboxy-Gruppen und/oder Phthalocyanin-Gruppen und/oder Silan-Sulfid-Gruppen handeln. Es kommen aber auch

20

weitere, der fachkundigen Person bekannte, Modifizierungen, auch als Funktionalisierungen bezeichnet, in Frage. Bestandteil solcher Funktionalisierungen können Metallatome sein.

Für den Fall, dass wenigstens ein Styrol-Butadien-Kautschuk (Styrol-Butadien-

25

Copolymer) in der Kautschukmischung enthalten ist, kann es sich sowohl um lösungspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) als auch um emulsionspolymerisierten Styrol-Butadien-Kautschuk (ESBR) handeln, wobei auch ein Gemisch aus wenigstens einem SSBR und wenigstens einem ESBR eingesetzt werden kann. Die Begriffe „Styrol-Butadien-Kautschuk“ und „Styrol-Butadien-Copolymer“

30

werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet.

Das eingesetzte Styrol-Butadien-Copolymer kann mit den oben beim Polybutadien genannten Modifizierungen und Funktionalisierungen endgruppenmodifiziert und/oder entlang der Polymerketten funktionalisiert sein.

- 5 Erfindungsgemäß enthält die Kautschukmischung 10 bis 300 phr wenigstens einer Kieselsäure.
- Bei der Kieselsäure kann es sich um die dem Fachmann bekannten Kieselsäuretypen, die als Füllstoff für Reifenkautschukmischungen geeignet sind, handeln. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn eine fein verteilte, gefällte Kieselsäure verwendet wird, die eine
- 10 Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN ISO 9277 und DIN 66132) von 35 bis 400 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 35 bis 350 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt von 85 bis 320 m<sup>2</sup>/g und ganz besonders bevorzugt von 120 bis 235 m<sup>2</sup>/g, und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 400 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 30 bis 330 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt von 80 bis 300 m<sup>2</sup>/g und ganz besonders bevorzugt von 110 bis 230 m<sup>2</sup>/g, aufweist.
- 15 Derartige Kieselsäuren führen z. B. in Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen zu besonders guten physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate. Außerdem können sich dabei Vorteile in der Mischungsverarbeitung durch eine Verringerung der Mischzeit bei gleichbleibenden Produkteigenschaften ergeben, die zu einer verbesserten Produktivität führen. Als Kieselsäuren können somit z. B. sowohl jene des Typs Ultrasil® VN3
- 20 (Handelsname) der Firma Evonik als auch hoch dispergierbare Kieselsäuren, so genannte HD-Kieselsäuren (z. B. Zeosil® 1165 MP der Firma Solvay), zum Einsatz kommen.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung 20 bis 300 phr, bevorzugt 30 bis 250 phr, besonders

25 bevorzugt 30 bis 150 phr und ganz besonders bevorzugt 80 bis 110 phr wenigstens einer Kieselsäure.

Insbesondere mit einer vergleichsweise hohen Kieselsäuremenge von bis zu 300 phr oder 250 phr oder 150 phr oder 110 phr ergeben sich in Kombination mit den beiden genannten und unten näher erläuterten Silanen A und B besonders vorteilhafte Eigenschaften

30 hinsichtlich der Prozessierbarkeit und der Reifeneigenschaften der Kautschukmischung und ihrer Vulkanisate, insbesondere optimierte Handling-Prediktoren.

Für den Fall, dass wenigstens zwei verschiedene Kieselsäuren, die sich z. B. durch ihre BET-Oberfläche unterscheiden, in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung enthalten sind, beziehen sich die genannten Mengenangaben immer auf die Gesamtmenge aller  
5 enthaltenen Kieselsäuren.

Die Begriffe „Kieselsäure“ und „Silika“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet.

10 Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann ferner wenigstens einen Ruß, insbesondere einen Industrieruß enthalten.

Als Ruße kommen alle der fachkundigen Person bekannten Rußtypen in Frage.

In einer Ausführungsform hat der Ruß eine Jodzahl, gemäß ASTM D 1510, die auch als Jodadsorptionszahl bezeichnet wird, zwischen 30 und 250 g/kg, bevorzugt 30 bis 180 g/kg,  
15 besonders bevorzugt 40 bis 180 g/kg, und ganz besonders bevorzugt 40 bis 130 g/kg, und eine DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 von 30 bis 200 ml/100 g, bevorzugt 70 bis 200 ml/100g, besonders bevorzugt 90 bis 200 ml/100g.

Die DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 bestimmt das spezifische Absorptionsvolumen eines Rußes oder eines hellen Füllstoffes mittels Dibutylphthalat.

20 Die Verwendung eines solchen Rußtyps in der Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugreifen, gewährleistet einen bestmöglichen Kompromiss aus Abriebwiderstand und Wärmehaushalt, der wiederum den ökologisch relevanten Rollwiderstand beeinflusst.

Bevorzugt ist hierbei, wenn lediglich ein Rußtyp in der jeweiligen Kautschukmischung verwendet wird, es können aber auch verschiedene Rußtypen in die Kautschukmischung  
25 eingemischt werden. Die Gesamtmenge an enthaltenen Rußen beträgt bevorzugt 0 bis 250 phr.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung 0 bis 20 phr, bevorzugt 0 bis 10 phr wenigstens eines Rußes und 30 bis 300 phr, bevorzugt 30 bis 200 phr wenigstens einer Kieselsäure.

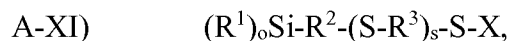
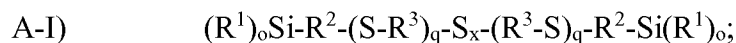
Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung 30 bis 150 phr wenigstens eines Rußes und 10 bis 30 phr wenigstens einer Kieselsäure und stellt damit eine Teil-Silika-Mischung dar.

5 Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann, bevorzugt möglichst geringe Mengen d.h. bevorzugt 0 bis 20 phr, besonders bevorzugt 0 bis 10 phr, weitere Füllstoffe enthalten. Zu den weiteren (nicht verstärkenden) Füllstoffen zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Alumosilicate, Kaolin, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele sowie Fasern (wie zum Beispiel Aramidfasern, Glasfasern, Carbonfasern,  
10 Cellulosefasern).

Weitere ggf. verstärkende Füllstoffe sind z.B. Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes (CNT) inklusive diskreter CNTs, sogenannte hollow carbon fibers (HCF) und modifizierte CNT enthaltend eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie Hydroxy-, Carboxy und Carbonyl-Gruppen), Graphit und Graphene und sogenannte „carbon-silica dual-phase  
15 filler“.

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

Erfindungsgemäß enthält die Kautschukmischung 1 bis 30 phf, bevorzugt 2 bis 20 phf, besonders bevorzugt 2 bis 10 phf, wenigstens eines Silans A mit der allgemeinen  
20 Summenformel A-I) und/oder A-XI)



und 0,5 bis 30 phf, bevorzugt 0,5 bis 20 phf, besonders bevorzugt 1 bis 10 phf, wenigstens eines Silans B mit der allgemeinen Summenformel B-I)



wobei o gleich 1 oder 2 oder 3 sein kann und die Reste R<sup>1</sup> gleich oder verschieden voneinander sein können und ausgewählt sind aus C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Phenoxygruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-cyclischen Dialkoxygruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Dialkoxygruppen, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>- Cycloalkoxygruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>- Arylgruppen,

30 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>- Alkenylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>- Alkynylgruppen, C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>- Aralkylgruppen, Halogeniden oder

Alkylpolyethergruppe  $-O-(R^6-O)_r-R^7$ , wobei die Reste  $R^6$  gleich oder verschieden sind und verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige  $C_1-C_{30}$ -Kohlenwasserstoffgruppe sind,  $r$  eine ganze Zahl von 1 bis 30 ist und die Reste  $R^7$  unsubstituierte oder substituierte, 5 verzweigte oder unverzweigte einbindige Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen sind, oder zwei  $R^1$  entsprechen einer Dialkoxygruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen wobei dann  $o < 3$  ( $o$  kleiner drei) ist, oder es können zwei oder mehr Silane gemäß den Formeln A-I) und/oder A-XI) und/oder 10 B-I) über Reste  $R^1$  oder durch Kondensation verbrückt sein; und wobei die Bedingung gilt, dass in den Formeln A-I) und A-XI) und B-I) in jeder  $(R^1)_oSi$ -Gruppe wenigstens ein  $R^1$  aus denjenigen oben genannten Möglichkeiten ausgewählt ist, bei der dieses  $R^1$  i) über ein Sauerstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist oder ii) ein Halogenid ist; und 15 wobei die Reste  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  in jedem Molekül und innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sein können und verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige  $C_1-C_{30}$ -Kohlenwasserstoffgruppen sind; und wobei  $x$  eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist und  $q$  gleich 0 oder 1 oder 2 oder 3 ist; und wobei  $s$  gleich 1 oder 2 oder 3 ist; und  $X$  ein 20 Wasserstoffatom oder eine  $-C(=O)-R^8$  Gruppe ist wobei  $R^8$  ausgewählt ist aus Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$  Alkylgruppen,  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppen,  $C_2-C_{20}$ -Alkenylgruppen und  $C_7-C_{20}$ -Aralkylgruppen.

Das wenigstens eine erfindungsgemäß enthaltene Silan A ist durch die S-X-Gruppierung 25 (Silan A-XI) ein Silan, welches durch Abspalten von X, also des Wasserstoffatoms oder der  $-C(=O)-R^8$  Gruppe, an Polymere anbinden kann, oder durch die  $S_x$ -Gruppe (Silan A-I) und dadurch, dass  $x$  wenigstens 2 ist, ein Silan, welches mittels der Schwefelgruppe  $S_x$  an Polymere anbinden kann.

Dabei ist  $x$  in jedem einzelnen Molekül eine ganze Zahl von 2 bis 8, wobei auch ein 30 Gemisch von verschiedenen Molekülen mit unterschiedlichen Werten für  $x$  vorliegen kann.

Bevorzugt ist x eine ganze Zahl von 2 bis 4. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung ist x gleich 2.

Es können auch verschiedene Silane mit verschiedenen Gruppen X im Gemisch vorliegen.

- 5 X ist ein Wasserstoffatom oder eine  $-C(=O)-R^8$  Gruppe, wobei  $R^8$  ausgewählt ist aus Wasserstoff,  $C_1-C_{20}$  Alkylgruppen, vorzugsweise  $C_1-C_{17}$ ,  $C_6-C_{20}$ -Arylgruppen, vorzugsweise Phenyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenylgruppen und  $C_7-C_{20}$ -Arylgruppen.
- 10 Bevorzugt ist X eine  $-C(=O)-R^8$  Gruppe, wobei  $R^8$  besonders bevorzugt eine  $C_1-C_{20}$  Alkylgruppe ist; X ist hierbei somit eine Alkanoylgruppe. Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform weist die Alkanoylgruppe insgesamt 1 bis 3 Kohlenstoffatome, insbesondere 2 Kohlenstoffatome auf. Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform weist die Alkanoylgruppe insgesamt
- 15 7 bis 9 Kohlenstoffatome, insbesondere 8 Kohlenstoffatome auf.

Der Index q kann die Werte 0 oder 1 oder 2 oder 3 annehmen. Bevorzugt ist q gleich 0 oder 1.

- 20 Der Index s kann die Werte 1 oder 2 oder 3 annehmen. Bevorzugt ist s gleich 1.

Das erfindungsgemäß enthaltene Silan B weist keine Schwefelatome auf, sodass es nicht an Polymere anbinden kann.

- 25 Die folgenden Ausführungen bezüglich  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gelten für die Silane gemäß den Formeln A-I), A-XI) und B-I), sofern in den Molekülen vorhanden und soweit nichts anderes angegeben ist.

- 30  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  können insbesondere und bevorzugt  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH(C_2H_5)-$ ,  $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ ,



Für den Fall, dass zwei  $R^1$  einer Dialkoxygruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen entsprechen und dann  $o < 3$  ( $o$  kleiner drei) ist, ist das Siliziumatom Teil eines Ringsystems.

- 5 Für den Fall, dass zwei Silane gemäß Formel A-I) und/oder A-XI) und/oder B-I) mit einander verbrückt sind, teilen sie sich einen Rest  $R^1$  oder sind durch Kombination zweier  $Si-R^1$ -Gruppen miteinander über ein Sauerstoffatom verknüpft. Auf diese Weise können auch mehr als zwei Silane aneinander verknüpft sein. Im Anschluss an die Synthese des Silans gemäß Formel A-I) und/oder A-XI) und/oder B-I) ist es somit denkbar, dass zwei
- 10 Silane gemäß Formel A-I) und/oder A-XI) und/oder B-I) über über ein Sauerstoffatom oder die Reste  $R^1$  miteinander verbrückt werden. Auf diese Weise können auch mehr als zwei Silane aneinander verknüpft werden, wie beispielsweise über Dialkoxygruppen.
- 15 Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann somit auch Oligomere, die durch Hydrolyse und Kondensation oder durch Verbrücken mittels Dialkoxygruppen als  $R^1$  der Silane A und/oder Silane B (Silane der Formel A-I) und/oder A-XI) und/oder B-I)) entstehen, enthalten.
- 20 Die Silane gemäß den Formeln A-I) und A-XI) und B-I) umfassen durch die Bedingung, dass in den Formeln A-I) und A-XI) und B-I) in jeder  $(R^1)_oSi$ -Gruppe wenigstens ein  $R^1$  aus denjenigen oben genannten Möglichkeiten ausgewählt ist, bei der dieses  $R^1$  i) über ein Sauerstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist oder ii) ein Halogenid ist, jeweils wenigstens einen Rest  $R^1$ , der als Abgangsgruppe dienen kann.
- 25 Insbesondere sind dies somit Alkoxy-Gruppen, Phenoxy-Gruppen oder sämtliche andere der genannten Gruppen, die mit einem Sauerstoffatom an das Siliziumatom gebunden sind, oder Halogenide.
- Es ist bevorzugt, dass die Reste  $R^1$  Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder
- 30 Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenide umfassen, besonders bevorzugt sind Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die Reste  $R^1$  innerhalb einer Silylgruppe  $(R^1)_oSi-$  gleich und Alkoxygruppen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, also Methoxygruppen oder Ethoxygruppen, ganz besonders bevorzugt Ethoxygruppen, wobei  $o$  gleich 3 ist.

5 Aber auch bei Oligomeren oder im Fall, dass zwei  $R^1$  eine Dialkoxy-Gruppe bilden, sind die übrigen Reste  $R^1$  bevorzugt Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Halogenide oder Alkoxygruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, also Methoxygruppen oder Ethoxygruppen, ganz besonders bevorzugt Ethoxygruppen.

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Ethoxygruppen in den Formeln der Silane mit EtO bzw. OEt abgekürzt dargestellt. Die beiden Schreibweisen verdeutlichen, dass Alkoxygruppen, wie Ethoxygruppen, über das Sauerstoffatom O an das Siliziumatom Si gebunden sind.

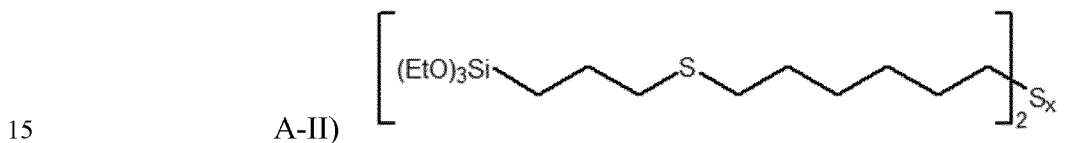
15 Prinzipiell können die Abkürzungen OEt und EtO aber im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet werden.

Silane A der Formel A-I) können bevorzugt sein:

(EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 20 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 25 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 30 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,

- (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 5 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 10 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Silan A gemäß der Variante gemäß Formel A-I) die folgende Struktur gemäß Formel A-II):



wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

Mit einem Silan A gemäß Formel A-II) werden besonders gute Handling-Prediktoren sowie ein sehr gutes Rollwiderstands- und Abriebverhalten bei gleichzeitig guter Prozessierbarkeit erzielt.

20

Hierbei ist es gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung bevorzugt, wenn x gleich 2 ist, womit sich insbesondere optimierte Handling-Indikatoren, vorteilhafte Rollwiderstandsprediktoren und ein sehr gutes Abriebverhalten ergeben.

25 Das Silan hat in dieser Ausführungsform die Formel (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>.

Es kann auch ein Gemisch von wenigstens zwei Silanen gemäß Formel A-II) vorliegen, die eine unterschiedliche Anzahl an Schwefelatomen (x = 2 oder 3 oder 4 oder 5 oder 6 oder 7

oder 8) aufweisen, wobei jede mögliche Kombination denkbar ist, und in jedem der Gemische zusätzlich das Monosulfid mit x gleich 1 vorliegen kann.

Gemäß einer bevorzugten vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung hat das Silan A gemäß der Variante gemäß Formel A-I) die folgende Struktur gemäß Formel A-III):



wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist.

Hierbei ist es gemäß einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung bevorzugt, wenn x gleich 2 ist, womit sich insbesondere optimierte Handling-Indikatoren, vorteilhafte Rollwiderstandsprediktoren und ein sehr gutes Abriebverhalten ergeben. Das Silan gemäß Formel A-III) mit x gleich 2 ist dem Fachmann auch als TESPd (3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid) bekannt, wobei dem Fachmann bekannt ist, dass es im Gemisch mit den höheren Sulfiden (z. B. x gleich 3 oder 4) und/oder auch dem Monosulfid (mit x gleich 1) vorliegen kann.

15

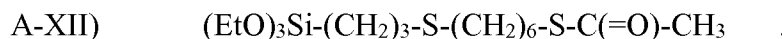
Silane A der Formel A-XI) können bevorzugt sein:

(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-CH<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>,  
 20 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)-S-C(=O)-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-CH<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,  
 25 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-C(=O)-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-CH<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 30 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>,

(EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-C(=O)-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-CH<sub>3</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 5 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-C(=O)-C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>.

10

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Silan A gemäß der Variante gemäß Formel A-XI) die folgende Struktur gemäß Formel A-XII):

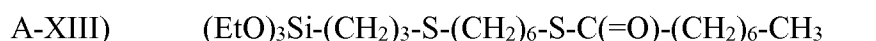


15

Diese besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung zeigt optimierte Handling-Indikatoren, vorteilhafte Rollwiderstandsprediktoren und ein sehr gutes Abriebverhalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Silan A gemäß der Variante gemäß Formel A-XI) die folgende Struktur gemäß Formel A-XIII) hat:

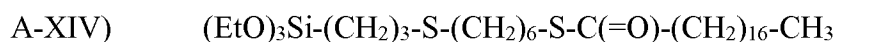
20



Diese besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung zeigt optimierte Handling-Indikatoren, vorteilhafte Rollwiderstandsprediktoren und ein sehr gutes Abriebverhalten.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Silan A gemäß der Variante gemäß Formel A-XI) die folgende Struktur gemäß Formel A-XIV) hat:

25



Diese besonders vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung zeigt optimierte Handling-Indikatoren, vorteilhafte Rollwiderstandsprediktoren und ein sehr gutes Abriebverhalten.

30

Es ist auch denkbar, dass die erfindungsgemäße Kautschukmischung ein Gemisch zweier oder mehrerer der Silane A-II), A-III), A-XII), A-XIII), A-XIV) enthält.

Es ist auch denkbar, dass die erfindungsgemäße Kautschukmischung ein Gemisch der genannten Silane mit wenigstens einem weiteren Silan der übergeordneten Formel A-I) und/oder A-XI) enthält.

Die Gesamtmenge an enthaltenen Silanen A, die unter die Formel A-I) und A-XI) fallen, beträgt in jedem Fall 1 bis 30 phf, bevorzugt 2 bis 20 phf, besonders bevorzugt 2 bis 10 phf.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung beträgt die Menge an enthaltenen Silanen A wenigstens 2,5 phf.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung beträgt die Menge an enthaltenen Silanen A wenigstens 3 phf.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung beträgt die Menge an enthaltenen Silanen A wenigstens 3,5 phf.

Die Mengen bevorzugten Mindestmengen gelten jeweils auch, wenn nur ein Silan des Typs A enthalten ist.

Insbesondere mit den bevorzugten und besonders bevorzugten Mengen und den genannten Weiterbildungen bzw. Ausführungsformen ergeben sich sehr gute Eigenschaften hinsichtlich Rollwiderstands- und Handling-Prediktoren sowie optimiertem Abriebverhalten und eine gute Prozessierbarkeit.

Silane B der Formel B-I) können bevorzugt sein:

$(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_4-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_5-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_7-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_8-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_9-\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,  
 $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Silan B die folgende Struktur gemäß Formel B-II):

B-II)  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_8-\text{Si}(\text{OEt})_3$  .

Hierbei ist es besonders überraschend, dass die Kombination eines Silanes A gemäß Formel A-I und/oder A-XI, bevorzugt ein Silan gemäß Formel A-II) und/oder Formel A-III) und/oder A-XII) und/oder A-XIII) und/oder A-XIV), mit einem Silan B gemäß Formel B-I), bevorzugt ein Silan gemäß Formel B-II), zu einem synergistischen Effekt hinsichtlich des Abriebverhaltens, der Rollwiderstands-Prediktoren und der Handling-Prediktoren führt. Eine entsprechende Vergleichsmischung aus dem Stand der Technik zeigt diesen Effekt nicht.

Es ist auch denkbar, dass die erfindungsgemäße Kautschukmischung ein Gemisch zweier Silane der Formel B-I), wie z. B. B-II) mit einem weiteren Silan der Formel B-I) enthält. Die Gesamtmenge an enthaltenen Silanen B, die unter die Formel B-I) fallen, beträgt in jedem Fall 0,5 bis 30 phf, bevorzugt 0,5 bis 20 phf, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 phf.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung beträgt die Menge an enthaltenen Silanen B wenigstens 0,7 phf.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung beträgt die Menge an enthaltenen Silanen B wenigstens 1,0 phf.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung beträgt die Menge an enthaltenen Silanen B wenigstens 1,5 phf.

Die bevorzugten Mindestmengen gelten jeweils auch, wenn nur ein Silan des Typs B enthalten ist.

Insbesondere mit den bevorzugten und besonders bevorzugten Mengen und Weiterbildungen bzw. Ausführungsformen ergeben sich eine gute Prozessierbarkeit und sehr gute Eigenschaften hinsichtlich Rollwiderstands- und Handling-Prediktoren sowie ein optimiertes Abriebverhalten.

Die erfindungsgemäß enthaltenen Silane A und/oder B können auf einem Träger, beispielsweise Wachs, Polymer oder Ruß, aufgebracht sein, und in dieser Form der Kautschukmischung zugegeben sein. Die erfindungsgemäß enthaltenen Silane A und/oder

B können auf einer Kieselsäure aufgebracht sein, wobei die Anbindung physikalisch oder chemisch erfolgt sein kann.

Hierbei können die Silane A und B getrennt voneinander auf Kieselsäure aufgebracht werden und dann diese Kieselsäuren der Mischung zugegeben werden oder die Silane A  
5 und B können gemeinsam auf eine Kieselsäure aufgebracht werden.

Die Aufbringung der erfindungsgemäß enthaltenen Silane A und/oder B auf Kieselsäure verringert z.B. den Ausstoß von flüchtigen Nebenprodukten, wie Ethanol bei der Verwendung von Ethoxy-substituierten Silanen ( $R^1 = \text{Ethoxy}$ ).

10 Besonders bevorzugt beträgt das Molverhältnis an enthaltenen Silanen A zu enthaltenen Silanen B 15:85 bis 90:10, vorzugsweise 20:80 bis 90:10, besonders bevorzugt 25:75 bis 90:10, ganz besonders bevorzugt 30:70 bis 86:14.

Hierbei beträgt bevorzugt wenigstens die Menge an enthaltenen Silanen A wenigstens 2 phf, besonders bevorzugt wenigstens 2,5 phf, und wenigstens die Menge an enthaltenen  
15 Silanen B wenigstens 0,7 phf, bevorzugt wenigstens 1,0 phf, besonders bevorzugt wenigstens 1,5 phf.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden das oder die Silane A und das oder die Silane B vor der Zugabe zu der Kautschukmischung miteinander  
20 vermischt, und zwar bevorzugt in den genannten Molverhältnissen A zu B.

Hierdurch muss nur einmal Silan zudosiert werden, sodass nur eine Dosierungsform notwendig ist.

Das Vermischen der Silane kann unter Luftausschluss durchgeführt werden. Das Vermischen der Silane kann unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, zum  
25 Beispiel unter Argon oder Stickstoff, bevorzugt unter Stickstoff.

Das Vermischen der Silane kann bei Normaldruck, erhöhtem Druck oder reduziertem Druck durchgeführt werden. Bevorzugt kann das Vermischen der Silane bei Normaldruck durchgeführt werden. Erhöhter Druck kann ein Druck von 1,1 bar bis 100 bar, bevorzugt von 1,1 bar bis 50 bar, besonders bevorzugt von 1,1 bar bis 10 bar und ganz besonders  
30 bevorzugt von 1,1 bis 5 bar, sein. Reduzierter Druck kann ein Druck von 1 mbar bis 1000

mbar, bevorzugt 250 mbar bis 1000 mbar, besonders bevorzugt 500 mbar bis 1000 mbar, sein.

Das Vermischen der Silane kann zwischen 20°C und 100°C, bevorzugt zwischen 20°C und 50°C, besonders bevorzugt zwischen 20°C und 30°C, durchgeführt werden.

5

Das Vermischen der Silane kann in einem Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, Dekan, Toluol, Xylol, Aceton, Acetonitril, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorethylen, Diethylether, Methyltertbutylether, Methylethylketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Pyridin oder Essigsäuremethylester oder einer Mischung der zuvor genannten Lösungsmittel durchgeführt werden. Das Vermischen der Silane wird bevorzugt ohne Lösungsmittel durchgeführt.

15 Ferner ist es denkbar, dass die erfindungsgemäße Kautschukmischung wenigstens ein weiteres Silan-Kupplungsagens enthält, welches nicht ein Silan A oder ein Silan B ist.

Weiterhin kann die Kautschukmischung weitere Aktivatoren und/oder Agenzien für die Anbindung von Füllstoffen, insbesondere Ruß, enthalten. Hierbei kann es sich  
20 beispielsweise um die z.B. in der EP 2589619 A1 offenbarte Verbindung S-(3-Aminopropyl)Thioschwefelsäure und/oder deren Metallsalze handeln, wodurch sich insbesondere bei der Kombination mit wenigstens einem Ruß als Füllstoff sehr gute physikalische Eigenschaften der Kautschukmischung ergeben.

25 Des Weiteren kann die Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten, die bei deren Herstellung bevorzugt in wenigstens einer Grundmischstufe zugegeben werden. Zu diesen Zusatzstoffen zählen  
a) Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin (6PPD), N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD), N,N'-Ditolyl-p-phenylendiamin (DTPD), N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-  
30 dihydrochinolin (TMQ),

- b) Aktivatoren, wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) und/oder sonstige Aktivatoren, wie Zinkkomplexe wie z.B. Zinkethylhexanoat,  
c) Wachse,  
d) Kohlenwasserstoffharze, wie ggf. insbesondere Klebharze  
5 e) Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD) und  
f) Prozesshilfsmittel, wie insbesondere Fettsäureester und Metallseifen, wie z.B. Zinkseifen und/oder Calciumseifen  
g) Weichmacher.
- 10 Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Weichmachern gehören alle dem Fachmann bekannten Weichmacher wie aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher, wie z.B. MES (mild extraction solvate) oder RAE (Residual Aromatic Extract) oder TDAE (treated distillate aromatic extract), oder Rubber-to-Liquid-Öle (RTL) oder Biomass-to-Liquid-Öle (BTL) bevorzugt mit einem Gehalt an  
15 polyzyklischen Aromaten von weniger als 3 Gew.-% gemäß Methode IP 346 oder Triglyceride, wie z. B. Rapsöl, oder Faktisse oder Kohlenwasserstoffharze oder Flüssig-Polymere, deren mittleres Molekulargewicht (Bestimmung per GPC = gel permeation chromatography, in Anlehnung an BS ISO 11344:2004) zwischen 500 und 20000 g/mol liegt. Werden in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zusätzliche Flüssig-Polymere  
20 als Weichmacher eingesetzt, so gehen diese nicht als Kautschuk in die Berechnung der Zusammensetzung der Polymermatrix ein.  
Der Weichmacher ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben genannten Weichmachern.  
Der Weichmacher ist besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  
25 Kohlenwasserstoffharzen, Flüssig-Polymeren und Mineralölen.  
Bei der Verwendung von Mineralöl ist dieses bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus DAE (Distillated Aromatic Extracts) und/oder RAE (Residual Aromatic Extract) und/oder TDAE (Treated Distillated Aromatic Extracts) und/oder MES (Mild Extracted Solvents) und/oder naphthenische Öle.  
30 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung wenigstens ein Mineralölweichmacher, bevorzugt wenigstens TDAE und/oder RAE als

Weichmacher. Hiermit ergeben sich besonders gute Prozessierbarkeiten, insbesondere eine gute Mischbarkeit der Kautschukmischung.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung wenigstens ein Flüssig-Polymer als Weichmacher.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung wenigstens ein Kohlenwasserstoffharz als Weichmacher.

Dem Fachmann ist klar, dass Kohlenwasserstoffharze Polymere sind, die aus Monomeren aufgebaut sind, wobei das Kohlenwasserstoffharz durch die Verknüpfung der Monomere zueinander formal aus Derivaten der Monomere aufgebaut ist. Diese

10 Kohlenwasserstoffharze zählen im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch nicht zu den Kautschuken. Der Begriff „Kohlenwasserstoffharze“ umfasst im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Harze, die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome aufweisen sowie optional Heteroatome, wie insbesondere Sauerstoffatome, aufweisen können. Das Kohlenwasserstoffharz kann ein Homopolymer oder ein Copolymer sein. Unter  
15 Homopolymer wird in der vorliegenden Anmeldung ein Polymer verstanden, welches gemäß Römpp Online Version 3.28 „aus Monomeren nur einer Art entstanden ist“. Bei den Monomeren kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Monomere von Kohlenwasserstoffharzen handeln, wie aliphatische C<sub>5</sub>-Monomere, weitere ungesättigte Verbindungen, die kationisch polymerisiert werden können, enthaltend Aromaten und/oder  
20 Terpene und/oder Alkene und/oder Cycloalkene.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Kohlenwasserstoffharz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen C<sub>5</sub>-Harzen und Kohlenwasserstoffharzen aus alpha-Methylstyrol und Styrol.

Das Kohlenwasserstoffharz weist bevorzugt einen Erweichungspunkt gemäß ASTM E 28  
25 (Ring und Ball) von 10 bis 180 °C, besonders bevorzugt von 60 bis 150 °C, ganz besonders bevorzugt von 80 bis 99 °C auf. Weiterhin weist das Kohlenwasserstoffharz bevorzugt ein Molekulargewicht Mw von 500 bis 4000 g/mol, bevorzugt von 1300 bis 2500 g/mol auf.

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

Im Gesamtmengenanteil der weiteren Zusatzstoffe kann Zinkoxid (ZnO) enthalten sein. Hierbei kann es sich um alle dem Fachmann bekannten Typen an Zinkoxid handeln, wie z.B. ZnO-Granulat oder -Pulver. Das herkömmlicherweise verwendete Zinkoxid weist in  
5 der Regel eine BET-Oberfläche von weniger als 10 m<sup>2</sup>/g auf. Es kann aber auch ein Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 100 m<sup>2</sup>/g, wie z.B. so genannte „nano-Zinkoxide“, verwendet werden.

Insbesondere bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung für die  
10 inneren Bauteile eines Reifens oder eines technischen Gummiartikels, welche direkten Kontakt zu vorhandenen Festigkeitsträgern haben, wird der Kautschukmischung in der Regel noch ein geeignetes Haftsystem, oft in Form von Klebharzen, zugefügt.

Die Vulkanisation wird bevorzugt in Anwesenheit von Schwefel und/oder  
15 Schwefelspendern und mit Hilfe von Vulkanisationsbeschleunigern durchgeführt, wobei einige Vulkanisationsbeschleuniger zugleich als Schwefelspender wirken können.

Schwefel und/oder weitere Schwefelspender sowie ein oder mehrere Beschleuniger werden im letzten Mischungsschritt der Kautschukmischung zugesetzt. Dabei ist der Beschleuniger  
20 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Thiazolbeschleunigern und/oder Mercaptobeschleunigern und/oder Sulfenamidbeschleunigern und/oder Thiocarbamatbeschleunigern und/oder Thiurambeschleunigern und/oder Thiophosphatbeschleunigern und/oder Thioharnstoffbeschleunigern und/oder Xanthogenat-Beschleunigern und/oder Guanidin-Beschleunigern.

Bevorzugt ist die Verwendung wenigstens eines Sulfenamidbeschleunigers, der ausgewählt  
25 ist aus der Gruppe bestehend aus N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS) und/oder N,N-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (DCBS) und/oder Benzothiazyl-2-sulfenmorpholid (MBS) und/oder N-tert. Butyl-2-benzothiazylsulfenamid (TBBS).

30 Als schwefelspendende Substanz können dabei alle dem Fachmann bekannten schwefelspendenden Substanzen verwendet werden. Enthält die Kautschukmischung eine

schwefelspendende Substanz, ist diese bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe enthaltend z. B. Thiuramdisulfide, wie z. B. Tetrabenzylthiuramdisulfid (TBzTD) und/oder Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) und/oder Tetraethylthiuramdisulfid (TETD), und/oder Thiuramtetrasulfide, wie z. B. Dipentamethylthiuramtetrasulfid (DPTT),  
5 und/oder Dithiophosphate, wie z. B.

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

Auch weitere netzwerkbildende Systeme, wie sie beispielsweise unter den Handelsnamen Vulkuren®, Duralink® oder Perkalink® erhältlich sind, oder netzwerkbildende Systeme, wie sie in der WO 2010/049216 A2 beschrieben sind, können in der Kautschukmischung  
15 eingesetzt werden. Dieses System enthält ein Vulkanisationsmittel, welches mit einer Funktionalität größer vier vernetzt und zumindest einen Vulkanisationsbeschleuniger.

Die benötigte Menge an weiterem Schwefel in Form von elementarem Schwefel und/oder weiterem Schwefelspender richtet sich nach dem Einsatzgebiet der jeweiligen  
20 Kautschukmischung. Dem Fachmann sind die jeweiligen Mengen der Zudosierung bekannt. Bei der Zugabe von elementarem Schwefel betragen die Mengen im Fall einer Kautschukmischung für den Wulst von Fahrzeugreifen beispielsweise 0 bis 5 phr. Für Laufstreifen von Fahrzeugreifen, die in der Regel gegenüber dem Wulst einen geringeren Schwefelgehalt aufweisen, beträgt die Menge an zuzugebenden elementaren Schwefel  
25 bevorzugt 0 bis 4 phr.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung werden mehrere Beschleuniger eingesetzt. Bevorzugt wird ein Sulfenamidbeschleuniger, besonders bevorzugt CBS, in Kombination mit dem Guanidin-Beschleuniger DPG (Diphenylguanidin) eingesetzt. Die  
30 Menge an DPG beträgt dabei 0 bis 5 phr, bevorzugt 0,1 bis 3 phr, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,5 phr, ganz besonders bevorzugt 1 bis 2,5 phr.

Außerdem können in der Kautschukmischung Vulkanisationsverzögerer vorhanden sein. Die Begriffe „vulkanisiert“ und „vernetzt“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen schwefelvernetzbaaren Kautschukmischung, bei dem zunächst in ein oder mehreren Mischstufen eine Grundmischung mit allen Bestandteilen außer dem Vulkanisationssystem hergestellt wird. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in einer letzten Mischstufe wird die Fertigmischung erzeugt. Die Fertigmischung wird z.B. durch
- 10 einen Extrusionsvorgang oder Kalandrieren weiterverarbeitet und in die entsprechende Form gebracht. Anschließend erfolgt die Weiterverarbeitung durch Vulkanisation, wobei aufgrund des im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugegebenen Vulkanisationssystems eine Schwefelvernetzung stattfindet.
- 15 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden das oder die Silane A und das oder die Silane B vor der Zugabe zu der Kautschukmischung miteinander vermischt, und zwar bevorzugt in den genannten Molverhältnissen A zu B und unter den oben genannten Bedingungen inkl. aller beschriebener Ausführungen.
- 20 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Silane A und/oder B auf einer Kieselsäure aufgebracht, wobei die Anbindung physikalisch oder chemisch erfolgt sein kann, und werden der Kautschukmischung, bevorzugt in einer Grundmischstufe, in dieser Form zugegeben.
- 25 Die oben beschriebene erfindungsgemäße Kautschukmischung ist besonders für die Verwendung in Fahrzeugreifen, insbesondere Fahrzeugluftreifen geeignet. Hierbei ist die Anwendung in allen Reifenbauteilen prinzipiell denkbar, insbesondere in einem Laufstreifen, insbesondere in der Cap eines Laufstreifens mit Cap/Base-Konstruktion, wie oben bereits beschrieben.

Zur Verwendung in Fahrzeugreifen wird die Mischung als Fertigmischung vor der Vulkanisation bevorzugt in die Form eines Laufstreifens gebracht und bei der Herstellung des Fahrzeugreifenrohlings wie bekannt aufgebracht.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zur Verwendung als  
5 Seitenwand oder sonstige Body- Mischung in Fahrzeugreifen erfolgt wie bereits beschrieben. Der Unterschied liegt in der Formgebung nach dem Extrusionsvorgang bzw. dem Kalandrieren der Mischung. Die so erhaltenen Formen der noch unvulkanisierten Kautschukmischung für eine oder mehrere unterschiedliche Body-Mischungen dienen dann dem Aufbau eines Reifenrohlings.

10 Als Body-Mischung werden hierbei die Kautschukmischungen für die sonstigen Bauteile eines Reifen, wie im Wesentlichen Trennplatte, Innenseele (Innenschicht), Kernprofil, Gürtel, Schulter, Gürtelprofil, Karkasse, Wulstverstärker, Wulstprofil, Hornprofil und Bandage. Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Riemen und Gurten, insbesondere in Fördergurten, wird die extrudierte noch unvulkanisierte Mischung  
15 in die entsprechende Form gebracht und dabei oder nachher häufig mit Festigkeitsträgern, z.B. synthetische Fasern oder Stahlcorde, versehen. Zumeist ergibt sich so ein mehrlagiger Aufbau, bestehend aus einer und/oder mehrerer Lagen Kautschukmischung, einer und/oder mehrerer Lagen gleicher und/oder verschiedener Festigkeitsträger und einer und/oder mehreren weiteren Lagen dergleichen und/oder einer anderen Kautschukmischung.

20

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

Die allgemeine Zusammensetzung der Kautschukmischung, die den Beispielen zugrunde liegt, ist in der Tabelle 1 unter R1 (Rezeptur 1) zusammengefasst. In Tabelle 2 bis 8  
25 wurden dann sowohl die eingesetzten Silan-Typen als auch die Silan-Mengen variiert, wodurch sich Vergleichsmischungen und erfindungsgemäße Mischungen ergeben. Die Vergleichsmischungen sind mit V, die erfindungsgemäßen Mischungen sind mit E gekennzeichnet. Hierbei gehören die Tabellen 2 bis 4 zusammen, wobei in zusammengehörigen Versuchsreihen Silan B zusätzlich zu Silan A zugegeben wurde. In  
30 den Tabellen 5 bis 8 sind weitere Ausführungsbeispiele aufgeführt, wobei hier in

zusammengehörigen Versuchsreihen ausgehend von Vergleichsmischungen ein vollständiger oder teilweiser Austausch von Silan A gegen Silan B vorgenommen wurde. Die jeweiligen Silane wurden in den einzelnen Beispielen zuvor miteinander vermischt und dann der Kautschukmischung in der Grundmischstufe zugegeben. Die Mengenangabe der Silane in phf bezieht sich auf 95 phr Kieselsäure.

#### Herstellung von 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan

NaOEt (21% in EtOH; 1562 g; 4,820 mol) wurde über 1 h zu

Mercaptopropyltriethoxysilan (1233 g; 5,170 mol) dosiert während bei Raumtemperatur

gerührt wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 h am Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur erkalten gelassen. Das entstandene

Intermediat wurde über 30 min zu auf 80 °C erwärmtem 1,6-Dichlorhexan (4828 g; 31,14

mol) dosiert. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 3 h am Rückfluss

erhitzt bevor es auf Raumtemperatur erkalten gelassen wurde. Die Reaktionsmischung

wurde filtriert und der Filterkuchen mit EtOH gespült. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und das Zwischenprodukt 1-Chlor-6-

thiopropyltriethoxysilylhexan (Ausbeute: 89%, Molverhältnis: 97% 1-Chlor-6-

thiopropyltriethoxysilylhexan, 3% Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan); Gew.-%: 95 Gew.-%

1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan, 5 Gew.-% 1,6-

Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan als farblose bis braune Flüssigkeit erhalten.

#### Das Silan <sup>d</sup> wurde folgendermaßen hergestellt:

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (59,78 g; 0,564 mol) und eine wässrige Lösung von NaSH (40% in Wasser; 79,04 g; 0,564 mol) wurden mit Wasser (97,52 g) vorgelegt. Dann wurde

Tetrabutylphosphoniumbromid (TBPB) (50% in Wasser; 3,190 g; 0,005 mol) zugegeben

und Acetylchlorid (40,58 g; 0,517 mol) über 1 h zugetropft wobei die Reaktionstemperatur

bei 25-32 °C gehalten wurde. Nach vollständiger Zugabe des Acetylchlorids wurde 1 h bei

Raumtemperatur gerührt. Dann wurde TBPB (50% in Wasser; 3,190 g; 0,005 mol) und 1-

Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan (s. oben; 167,8 g; 0,470 mol) zugegeben und 3-5 h

am Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels Gaschromatographie verfolgt.

Als das 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan zu >96% abreagiert war wurde Wasser

zugegeben bis sich alle Salze gelöst hatten und die Phasen wurden separiert. Die flüchtigen Bestandteile der organischen Phase wurden unter vermindertem Druck entfernt und S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thioacetat (Ausbeute: 90%, Molverhältnis: 97% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thioacetat (Silan A-XII), 3% Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan; Gew.-%: 96 Gew.-% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thioacetat (Silan A-XII), 4 Gew.-% 1,6-Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan) als gelbe bis braune Flüssigkeit erhalten.

Das Silan <sup>g)</sup> wurde folgendermaßen hergestellt:

10 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (220,2 g; 2,077 mol) und eine wässrige Lösung von NaSH (40% in Wasser; 291,2 g, 2,077 mol) wurden mit Wasser (339,2 g) vorgelegt. Dann wurde Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) (50% in Wasser; 10,96 g; 0,017 mol) zugegeben und Octanoylchlorid (307,2 g; 1,889 mol) über 2,5 h zugetropft wobei die Reaktionstemperatur bei 24-28 °C gehalten wurde. Nach vollständiger Zugabe des Octanoylchlorids wurde 1 h  
15 bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde TBAB (50% in Wasser; 32,88 g; 0,051 mol) und 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan (s. oben; 606,9 g; 1,700 mol) zugegeben und 10 h am Rückfluss erhitzt. Dann wurde Wasser zugegeben bis sich alle Salze gelöst hatten und die Phasen wurden separiert. Die flüchtigen Bestandteile der organischen Phase wurden unter vermindertem Druck entfernt und  
20 S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctanoat (Ausbeute: 95%, Molverhältnis: 97% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctanoat (Silan A-XIII), 3% Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan; Gew.-%: 96 Gew.-% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctanoat, 4 Gew.-% 1,6-Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan) als gelbe bis braune Flüssigkeit erhalten.

25

Das Silan <sup>h)</sup> wurde aus 1-Chlor-6-thiopropyltriethoxysilylhexan (s. oben) entsprechend des Synthesebeispiels 1 und 3 in JP2012149189 hergestellt.

S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctadecanoat (Ausbeute: 89%, Molverhältnis: 97% S-(6-((3-(Triethoxysilyl)propyl)thio)hexyl)thiooctadecanoat (Silan A-  
30 XIV), 3% Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan; Gew.-%: 97 Gew.-% S-(6-((3-

(Triethoxysilyl)propylthio)hexylthiooctadecanoat, 3 Gew.-% 1,6-Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexan) wurde als gelbe bis braune Flüssigkeit erhalten

Das Silan <sup>1)</sup> wurde folgendermaßen hergestellt:

5 6-Bis(thiopropyltriethoxysilyl)hexyl)disulfid wurde gemäß Synthesebeispiel 1 und Beispiel 1 der EP 1375504 hergestellt.

Gegenüber dem Synthesebeispiel 1 der EP 1375504 wurde das Zwischenprodukt nicht destilliert.

Analytik: (88% Ausbeute, Molverhältnis:

10 Silan der Formel A-II: 94%  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  und 6%  $(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ ,

Gew.-%: Silan der Formel A-II: 95 Gew.-%

$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}_2(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  und 5 Gew.-%

$(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$ )

15

NMR-Methode: Die in den Beispielen als Analysenergebnisse angegebenen

Molverhältnisse und Massenanteile stammen aus <sup>13</sup>C-NMR-Messungen mit den folgenden Kennzahlen: 100.6 MHz, 1000 Scans, Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>, interner Standard für die Kalibrierung: Tetramethylsilan, Relaxationshilfsmittel Cr(acac)<sub>3</sub>, für die Bestimmung des  
20 Massenanteils im Produkt wurde eine definierte Menge Dimethylsulfon als interner Standard zugegeben und aus den Molverhältnissen der Produkte dazu der Massenanteil berechnet.

Die Mischungsherstellung erfolgte ansonsten nach dem in der

25 Kautschukindustrie üblichen Verfahren unter üblichen Bedingungen in drei Stufen in einem Labormischer mit 300 Milliliter bis 3 Liter Volumen, bei dem zunächst in der ersten Mischstufe (Grundmischstufe) alle Bestandteile außer dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) für 200 bis 600 Sekunden bei 145 bis 165 °C, Zieltemperaturen von 152 bis 157 °C, vermischt wurden. In der zweiten  
30 Stufe wurde die Mischung aus Stufe 1 noch einmal durchmischt, es wurde ein sogenannter Remill durchgeführt. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in der dritten Stufe

(Fertigmischstufe) wurde die Fertigmischung erzeugt, wobei für 180 bis 300 Sekunden bei 90 bis 120 °C gemischt wurde.

Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch Vulkanisation nach  $t_{95}$  bis  $t_{100}$  (gemessen am Moving Die Rheometer gemäß ASTM D 5289-12/ ISO 6502) unter Druck bei 160°C bis 170 °C hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften mit den im Folgenden angegebenen Testverfahren ermittelt.

- Mooney-Viskosität (Visk.) (ML 1+4) 100°C gemäß ASTM D 1646 (2004)
- Verlustfaktor  $\tan \delta$  (10%) und Dynamischer Speichermodul  $G'$  (100%) aus RPA (= engl. „rubber process analyzer“) in Anlehnung an ASTM D6601 vom zweiten Dehnungsdurchlauf („strain sweep“) bei 1 Hz und 70°C;
- Bruchdehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Abrieb bei Raumtemperatur gemäß DIN/ISO 4649

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	R1
NR TSR	phr	10
BR <sup>m)</sup>	phr	18
SSBR <sup>n)</sup>	phr	72
Kieselsäure <sup>a)</sup>	phr	95
TDAE	phr	50
Sonstige Zusatzstoffe <sup>b)</sup>	phr	9
Silan – variiert <sup>d)</sup>	phf	variiert
Beschleuniger <sup>c)</sup>	phr	4
Schwefel	phr	2

Verwendete Substanzen:

- a) Kieselsäure: VN3, Fa. Evonik
- b) Sonstige Zusatzstoffe: Alterungsschutzmittel, Ozonschutzwachs, Zinkoxid, Stearinsäure

- c) DPG + CBS
- d) Silan-Varianten gemäß e) bis k)
- e) NXT, Fa. Momentive; enthält zu > 90 Gew.-% das Silan  
 A\*)  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$ : anbindend, aber nicht erfindungsgemäß  
 5 unter Formel A-I)
- f) Enthält 97 Mol-% Silan der Formel A-II), Herstellung s. oben
- g) Enthält 97 Mol-% Silan der Formel A-III), Herstellung s. oben
- h) Enthält 97 Mol-% Silan der Formel A-IV), Herstellung s. oben
- i) Enthält Silan der Formel A-II) mit  $x = 2$ :  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_6-\text{S}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{S}-$   
 10  $(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OEt})_3$  (6-Bis(thiopropyltriethoxysilylhexyl)disulfid), Reinheit 94 Mol-% (95  
 Gew.-%),
- j) Si 266<sup>®</sup>, Fa. Evonik; enthält TESPd: Silan der Formel A-III) mit 75 Gew.-%  $\text{S}_2$  ( $x = 2$ )  
 und 7 Gew.-%  $\text{S}_1$  ( $x=1$ ) (sowie 18 Gew.-%  $x > 2$ ) im Silan-Gemisch
- k) Silan B-II): Bistriethoxysilyloctan der Firma ABCR GmbH
- 15 l) Mol-Anteil in Mol-% des nicht-anbindenden Silans B-II) am Silan-Gemisch
- m) Polybutadien: Europrene Neocis BR 40, Fa. Polimeri
- n) Sprintan<sup>®</sup> SLR-4601, Fa. Trinseo

Tabelle 2

Silan	Einh.	V1	V2	V3	E1	E2
Silan <sup>e)</sup>	phf	7,2	7,2	-	-	-
Silan <sup>j)</sup>	phf	-	-	7,2	7,2	7,2
Silan <sup>k)</sup>	phf	1,74	2,6	-	2,7	4,0
Mol-% B-II) <sup>l)</sup>		17	23	0	29	37
Visk.	M. E.	41	40	54	47	41
G' (100 %)	kPa	427	400	721	784	758
Tan d (10%)		0,210	0,217	0,177	0,167	0,170
Bruchdehnung	%	753	738	761	793	728

Tabelle 3

<b>Silan</b>	<b>Einh.</b>	<b>V4</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>V5</b>
Silan <sup>i)</sup>	phf	7,2	7,2	7,2	-
Silan <sup>k)</sup>	phf	-	1,8	2,7	7,2
Mol-% B-II) <sup>l)</sup>		0	29	38	100
Visk.	M. E.	58	48	46	53
G' (100 %)	kPa	687	729	746	398
Tan d (10%)		0,173	0,160	0,156	0,225
Bruchdehnung	%	616	628	596	864

Tabelle 4

<b>Silan</b>	<b>Einh.</b>	<b>V6</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>	<b>V7</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>
Silan <sup>f)</sup>	phf	7,2	7,2	7,2	-	-	-
Silan <sup>g)</sup>	phf	-	-	-	7,2	7,2	7,2
Silan B-II) <sup>k)</sup>	phf	-	1,6	2,4	-	1,3	2,0
Mol-% B-II) <sup>l)</sup>		0	16	22	0	17	23
Visk.	M. E.	66	52	48	63	51	47
G' (100 %)	kPa	664	688	702	586	601	626
Tan d (10%)		0,172	0,164	0,164	0,177	0,169	0,164
Bruchdehnung	%	698	693	644	802	825	823

Tabelle 5

<b>Silan</b>	<b>Einh.</b>	<b>V8</b>	<b>V9</b>	<b>V10</b>	<b>V11</b>	<b>E9</b>	<b>E10</b>	<b>E11</b>	<b>E12</b>
Silan <sup>e)</sup>	phf	11,1	6,6	4,4	2,2	-	-	-	-
Silan <sup>j)</sup>	phf	-	-	-	-	5,8	4,3	2,9	1,4
Silan B-II) <sup>k)</sup>	phf	-	2,7	4,0	5,3	1,3	2,7	4,0	5,3
Mol-% B-II) <sup>l)</sup>		0	25	43	67	20	40	60	80
G' (100 %)	kPa	420	417	387	403	684	678	708	571
Tan d (10%)		0,205	0,214	0,221	0,223	0,187	0,180	0,172	0,196
Abrieb	mm <sup>3</sup>	274	273	322	289	182	190	214	218

Tabelle 6

<b>Silan</b>	<b>Einh.</b>	<b>E13</b>	<b>E14</b>	<b>E15</b>	<b>E16</b>
Silan <sup>i)</sup>	phf	8,6	6,4	4,3	2,2
Silan B-II) <sup>k)</sup>	phf	1,3	2,7	4,0	5,3
Mol-% B-II) <sup>l)</sup>		20	40	60	80
G' (100 %)	kPa	731	726	683	598
Tan d (10%)		0,155	0,158	0,166	0,183
Abrieb	mm <sup>3</sup>	152	160	166	191

Tabelle 7

<b>Silan</b>	<b>Einh.</b>	<b>E17</b>	<b>E18</b>	<b>E19</b>	<b>E20</b>	<b>V12</b>
Silan <sup>f)</sup>	phf	9,6	7,2	4,8	2,4	-
Silan B-II) <sup>k)</sup>	phf	1,3	2,7	4,0	5,3	6,7
Mol-% B-II) <sup>l)</sup>		10	24	41	65	100
G' (100 %)	kPa	689	700	678	695	405
Tan d (10%)		0,164	0,163	0,167	0,163	0,221
Abrieb	mm <sup>3</sup>	150	155	161	172	316

Tabelle 8

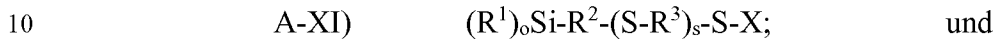
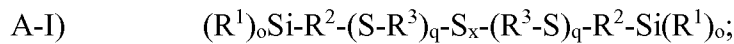
Silan	Einh.	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27
Silan <sup>g)</sup>	phf	11,7	8,8	5,8	2,9	-	-	-
Silan <sup>h)</sup>	phf	-	-	-	-	11,3	7,5	3,8
Silan B-II) <sup>k)</sup>	phf	1,3	2,7	4,0	5,3	2,7	4,0	5,3
Mol-% B-II) <sup>l)</sup>		11	25	43	67	25	43	67
G' (100 %)	kPa	639	632	642	589	594	603	573
Tan d (10%)		0,148	0,161	0,171	0,179	0,154	0,165	0,179
Abrieb	mm <sup>3</sup>	198	204	213	208	231	229	231

- Wie an den Tabellen erkennbar, weisen erfindungsgemäße Kautschukmischungen im Vergleich zum Stand der Technik (Mischungen gemäß WO 2012092062: V1, V2 und V9 bis V11, sowie Mischungen enthaltend die einzelnen Silane V3, V4, V6, V7, V8, V12) erhöhte Steifigkeiten (G') bei gutem Niveau der Bruchdehnung auf. Dabei sind die erfindungsgemäßen Mischungen weiterhin gut prozessierbar, wie insbesondere an den Werten für die Viskosität erkennbar ist.
- 10 Ferner weisen erfindungsgemäße Kautschukmischungen E9 bis E27 überraschenderweise ein sehr gutes Niveau bezüglich des Abriebs und der Rollwiderstandsindikatoren (Hystereseverlust Tangens Delta vergleichsweise gering) auf. Es war nicht zu erwarten, dass bei einem Austausch von an Polymere anbindenden Silanen (Typ A) gegen nicht-anbindenden Silane (Typ B) das Abriebverhalten gleich bleibt oder sogar besser wird.

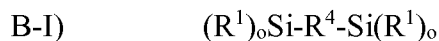
## Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthaltend wenigstens folgende Bestandteile:

- 5 – wenigstens einen Dienkautschuk; und  
 – 10 bis 300 phr wenigstens einer Kieselsäure ; und  
 – 1 bis 30 phf wenigstens eines Silans A mit der allgemeinen Summenformel A-I) und/oder A-XI)



- 0,5 bis 30 phf wenigstens eines Silans B mit der allgemeinen Summenformel B-I)

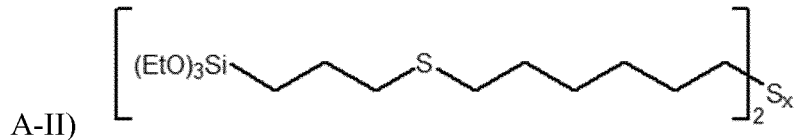


wobei o gleich 1 oder 2 oder 3 sein kann und die Reste  $\text{R}^1$  gleich oder verschieden  
 15 voneinander sein können und ausgewählt sind aus  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxygruppen,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ -Phenoxygruppen,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -cyclischen Dialkoxygruppen,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Dialkoxygruppen,  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ - Cycloalkoxygruppen,  $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ - Arylgruppen,  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylgruppen,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ - Alkenylgruppen,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ - Alkynylgruppen,  $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ - Aralkylgruppen, Halogeniden oder  
 20 Alkylpolyethergruppe  $-\text{O-(R}^6\text{-O)}_r\text{-R}^7$ , wobei die Reste  $\text{R}^6$  gleich oder verschieden sind und verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffgruppe sind, r eine ganze Zahl von 1 bis 30 ist und die Reste  $\text{R}^7$  unsubstituierte oder substituierte, verzweigte oder unverzweigte einbindige Alkyl-,  
 25 Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen sind, oder  
 zwei  $\text{R}^1$  entsprechen einer Dialkoxygruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen wobei dann  $o < 3$  ist,  
 oder es können zwei oder mehr Silane gemäß den Formeln A-I) und/oder A-XI) und/oder B-I) über Reste  $\text{R}^1$  oder durch Kondensation verbrückt sein; und  
 30 wobei die Bedingung gilt, dass in den Formeln A-I) und A-XI) und B-I) in jeder  $(\text{R}^1)_o\text{Si}$ -Gruppe wenigstens ein  $\text{R}^1$  aus denjenigen oben genannten Möglichkeiten

ausgewählt ist, bei der dieses R<sup>1</sup> i) über ein Sauerstoffatom an das Siliziumatom gebunden ist oder ii) ein Halogenid ist; und wobei die Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> in jedem Molekül und innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sein können und verzweigte oder unverzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische, aromatische oder gemischt aliphatische/aromatische zweibindige C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffgruppen sind; und wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist und q gleich 0 oder 1 oder 2 oder 3 ist; und wobei s gleich 1 oder 2 oder 3 ist; und X ein Wasserstoffatom oder eine –C(=O)-R<sup>8</sup> Gruppe ist wobei R<sup>8</sup> ausgewählt ist aus Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylgruppen, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppen, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenylgruppen und C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aralkylgruppen.

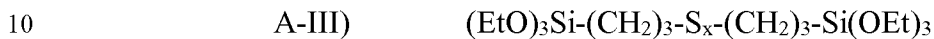
2. Schwefelvernetzbar Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** q gleich 0 oder 1 ist.
3. Schwefelvernetzbar Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** s gleich 1 ist.
4. Schwefelvernetzbar Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen ist.
5. Schwefelvernetzbar Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** R<sup>3</sup> eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen ist.
6. Schwefelvernetzbar Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** R<sup>4</sup> eine Alkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

7. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silan A-I) die folgende Struktur gemäß Formel A-II) hat:



5 wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

8. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silan A-I) die folgende Struktur gemäß Formel A-III) hat:

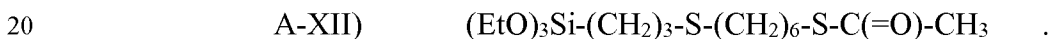


wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

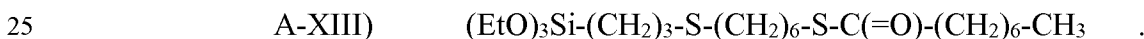
9. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** X eine Alkanoylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

15

10. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silan A-XI) die folgende Struktur gemäß Formel A-XII) hat:



11. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silan A-XI) die folgende Struktur gemäß Formel A-XIII) hat:



12. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silan B die folgende Struktur gemäß Formel B-II) hat:

B-II)  $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_8-\text{Si}(\text{OEt})_3$  .

13. Vulkanisat, welches durch Schwefelvulkanisation wenigstens einer  
5 Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 erhalten ist.
14. Fahrzeugreifen, **dadurch gekennzeichnet, dass** er in wenigstens einem Bauteil  
wenigstens ein Vulkanisat nach Anspruch 13 aufweist.
- 10 15. Fahrzeugreifen nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** er wenigstens  
ein Vulkanisat nach Anspruch 13 wenigstens im Laufstreifen aufweist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/071603

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08L 7/00</i> (2006.01); <i>C08K 3/36</i> (2006.01); <i>C08K 5/372</i> (2006.01); <i>C08K 5/54</i> (2006.01); <i>C08K 5/548</i> (2006.01); <i>C08L 9/00</i> (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L; C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1326913 A2 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 16 July 2003 (2003-07-16) examples 1-3; tables 1,2	1-15
A	US 2015031796 A1 (DEBNATH SUBIR [US] ET AL) 29 January 2015 (2015-01-29) paragraphs [0101], [0145], [0152]; tables 2,3	1-15
A	US 2004152811 A1 (LIN CHENCHY JEFFREY [US] ET AL) 05 August 2004 (2004-08-05) paragraphs [0030], [0032], [0033], [0034]; tables 1,3,7,9	1-15
A	US 2017247532 A1 (MILLER SETH M [US]) 31 August 2017 (2017-08-31) paragraphs [0019], [0026], [0062]; claims 17-20; tables 3,5	1-15
A	US 2010132868 A1 (HERGENROTHER WILLIAM L [US] ET AL) 03 June 2010 (2010-06-03) paragraphs [0068], [0069]; table 1	1-15
A	US 2013203914 A1 (DEBNATH SUBIR [US] ET AL) 08 August 2013 (2013-08-08) example 1	1-15
A	US 6608145 B1 (LIN CHENCHY JEFFREY [US] ET AL) 19 August 2003 (2003-08-19) example 1; table 1	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>25 October 2018</b>		Date of mailing of the international search report <b>29 November 2018</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Adams, Florian</b>  Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2018/071603**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	1326913	A2	16 July 2003	DE	60112600	T2	09 February 2006
				EP	1326913	A2	16 July 2003
				ES	2245993	T3	01 February 2006
				JP	2004511600	A	15 April 2004
				US	6433065	B1	13 August 2002
				WO	0231040	A2	18 April 2002
US	2015031796	A1	29 January 2015	NONE			
US	2004152811	A1	05 August 2004	US	2004152811	A1	05 August 2004
				US	2006199885	A1	07 September 2006
US	2017247532	A1	31 August 2017	BR	112017005923	A2	19 December 2017
				EP	3197950	A1	02 August 2017
				JP	2017531705	A	26 October 2017
				US	2017247532	A1	31 August 2017
				WO	2016048935	A1	31 March 2016
US	2010132868	A1	03 June 2010	US	2010132868	A1	03 June 2010
				US	2013274374	A1	17 October 2013
US	2013203914	A1	08 August 2013	EP	2877532	A1	03 June 2015
				KR	20150093146	A	17 August 2015
				MX	345631	B	08 February 2017
				US	2013203914	A1	08 August 2013
				WO	2014018981	A1	30 January 2014
US	6608145	B1	19 August 2003	CN	1469898	A	21 January 2004
				EP	1325071	A2	09 July 2003
				JP	2004511598	A	15 April 2004
				US	6608145	B1	19 August 2003
				WO	0231034	A2	18 April 2002
US	2013281590	A1	24 October 2013	CN	103298871	A	11 September 2013
				EP	2658910	A1	06 November 2013
				EP	3181626	A1	21 June 2017
				JP	5986106	B2	06 September 2016
				JP	6236126	B2	22 November 2017
				JP	2014502658	A	03 February 2014
				JP	2017025320	A	02 February 2017
				US	2013281590	A1	24 October 2013
				WO	2012092062	A1	05 July 2012

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08L7/00 C08L9/00	C08K3/36 C08K5/372 C08K5/54 C08K5/548
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )		
C08L C08K		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 326 913 A2 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 16. Juli 2003 (2003-07-16) Beispiele 1-3; Tabellen 1,2 -----	1-15
A	US 2015/031796 A1 (DEBNATH SUBIR [US] ET AL) 29. Januar 2015 (2015-01-29) Absätze [0101], [0145], [0152]; Tabellen 2,3 -----	1-15
A	US 2004/152811 A1 (LIN CHENCHY JEFFREY [US] ET AL) 5. August 2004 (2004-08-05) Absätze [0030], [0032], [0033], [0034]; Tabelle 1,3,7,9 -----	1-15
A	US 2017/247532 A1 (MILLER SETH M [US]) 31. August 2017 (2017-08-31) Absätze [0019], [0026], [0062]; Ansprüche 17-20; Tabellen 3,5 -----	1-15
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
25. Oktober 2018	29/11/2018	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Adams, Florian	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2010/132868 A1 (HERGENROTHER WILLIAM L [US] ET AL) 3. Juni 2010 (2010-06-03) Absätze [0068], [0069]; Tabelle 1 -----	1-15
A	US 2013/203914 A1 (DEBNATH SUBIR [US] ET AL) 8. August 2013 (2013-08-08) Beispiel 1 -----	1-15
A	US 6 608 145 B1 (LIN CHENCHY JEFFREY [US] ET AL) 19. August 2003 (2003-08-19) Beispiel 1; Tabelle 1 -----	1-15
A	US 2013/281590 A1 (LIN CHENCHY J [NL] ET AL) 24. Oktober 2013 (2013-10-24) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0031], [0033]; Ansprüche 19,29; Beispiele 3-9; Tabelle 7 -----	1-15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/071603

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1326913	A2	16-07-2003	DE 60112600 D1 15-09-2005
			DE 60112600 T2 09-02-2006
			EP 1326913 A2 16-07-2003
			ES 2245993 T3 01-02-2006
			JP 2004511600 A 15-04-2004
			US 6433065 B1 13-08-2002
			WO 0231040 A2 18-04-2002
			-----
US 2015031796	A1	29-01-2015	KEINE
US 2004152811	A1	05-08-2004	US 2004152811 A1 05-08-2004
			US 2006199885 A1 07-09-2006
US 2017247532	A1	31-08-2017	BR 112017005923 A2 19-12-2017
			EP 3197950 A1 02-08-2017
			JP 2017531705 A 26-10-2017
			US 2017247532 A1 31-08-2017
			WO 2016048935 A1 31-03-2016
US 2010132868	A1	03-06-2010	US 2010132868 A1 03-06-2010
			US 2013274374 A1 17-10-2013
US 2013203914	A1	08-08-2013	EP 2877532 A1 03-06-2015
			KR 20150093146 A 17-08-2015
			MX 345631 B 08-02-2017
			US 2013203914 A1 08-08-2013
			WO 2014018981 A1 30-01-2014
US 6608145	B1	19-08-2003	CN 1469898 A 21-01-2004
			EP 1325071 A2 09-07-2003
			JP 2004511598 A 15-04-2004
			US 6608145 B1 19-08-2003
			WO 0231034 A2 18-04-2002
US 2013281590	A1	24-10-2013	CN 103298871 A 11-09-2013
			EP 2658910 A1 06-11-2013
			EP 3181626 A1 21-06-2017
			JP 5986106 B2 06-09-2016
			JP 6236126 B2 22-11-2017
			JP 2014502658 A 03-02-2014
			JP 2017025320 A 02-02-2017
			US 2013281590 A1 24-10-2013
			WO 2012092062 A1 05-07-2012
-----			