

(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
28. Dezember 2017 (28.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/220764 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B60C 1/00 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/065499

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2017 (23.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 211 368.2
24. Juni 2016 (24.06.2016) DE

(71) Anmelder: EVONIK INDUSTRIES AG [—/DE]; Relinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: SCHMAUNZ-HIRSCH, Cornelia; Bleichenstr. 67i, 31515 Wunstorf (DE). SCHÖFFEL, Julia; Steinfeldstr. 37, 30453 Hannover (DE). RECKER, Carla; Blumenhagenstr. 13, 30167 Hannover (DE). SCHWEKEN-DIEK, Kirsten; Schneiderberg 12, 30167 Hannover (DE). KRAMER, Thomas; Höhenstr. 92, 32049 Herford (DE). HERZOG, Katharina; Koppelweg 18, 31177 Harsum (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 AND VEHICLE TIRE

(54) Bezeichnung: SCHWEFELVERNETZBARE KAUTSCHUKMISCHUNG UND FAHRZEUGGREIFEN

(57) Abstract: The invention relates to a sulfur-crosslinkable rubber mixture, in particular for rubber-coating reinforcements in elastomer products, especially in vehicle tires, or inner components of vehicle tires, as well as to a vehicle tire. The rubber mixture contains at least the following components: - at least one diene rubber; - at least one adhesive system; - 10 to 200 phr of at least one silicic acid; and - 2 to 20 phr of at least one silane of the general empirical formula I) $[(R^1)_3Si-X]_mS_n(R^2)_{2-m}$, where the residues R^1 can be identical or different within a molecule and are alkoxy groups comprising 1 to 10 carbon atoms, cyclic dialkoxy groups comprising 2 to 10 carbon atoms, cycloalkoxy groups comprising 4 to 10 carbon atoms, phenoxy groups or aryl groups comprising 6 to 20 carbon atoms, alkyl groups comprising 1 to 10 carbon atoms, alkenyl groups comprising 2 to 20 carbon atoms, aralkyl groups comprising 7 to 20 carbon atoms, or halides, and where X is a polar organic group containing urea, m represents the value 1 or 2, n is an integer between 1 and 8, and R^2 is a hydrogen atom or an acyl group comprising 1 to 20 carbon atoms.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für die Gummierung von Festigkeitsträgern in Elastomer-Erzeugnissen, insbesondere in Fahrzeugreifen, oder inneren Bauteilen von Fahrzeugreifen, und einen Fahrzeugreifen. Die Kautschukmischung enthält wenigstens die folgenden Bestandteile: - wenigstens einen Dienkautschuk und - wenigstens ein Haftsystem und - 10 bis 200 phr wenigstens einer Kieselsäure und - 2 bis 20 phr wenigstens eines Silans mit der allgemeinen Summenformel I) $[(R^1)_3Si-X]_mS_n(R^2)_{2-m}$, wobei die Reste R^1 innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sein können und Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder zyklische Dialkoxy-Gruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkoxygruppen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Phenoxygruppen oder Arylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aralkylgruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Halogenide sind und wobei X eine polare organische harnstoffhaltige Gruppe ist und wobei m den Wert 1 oder 2 annimmt und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und wobei R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Acylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.



WO 2017/220764 A1

Continental Reifen Deutschland GmbH**5 Beschreibung****Schwefelvernetzbare Kautschukmischung und Fahrzeugreifen**

10 Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere für die Gummierung von Festigkeitsträgern in Elastomer-Erzeugnissen, insbesondere in Fahrzeugreifen, oder inneren Bauteilen von Fahrzeugreifen, und einen Fahrzeugreifen.

Viele Elastomer-Erzeugnisse, wie Fahrzeugluftreifen, Antriebsriemen, Transportbänder
15 o. ä., sind mit textilen oder metallischen Festigkeitsträgern, z. B. mit vermessingtem Stahlcord, verstärkt, um hohen mechanischen Beanspruchungen standzuhalten. Fahrzeugluftreifen weisen z. B. vermessingten Stahlcord im Gürtel, ggf. der Gürtelbandage, im Wulstkern, im Wulstverstärker und ggf. in der Karkasse auf. Um die Haltbarkeit des Gummi-Festigkeitsträger-Verbundes zu gewährleisten, soll die einbettende
20 Kautschukmischung (Gummierungsmischung) eine gute Haftung zum Festigkeitsträger aufzeigen, wobei die Haftung durch Alterung und feuchte Lagerung nicht beeinträchtigt werden sollte. Auch bei anderen Bauteilen innerhalb elastomerer Erzeugnisse, die nicht direkt mit Festigkeitsträgern in Kontakt stehen, wie im Fahrzeugreifen insbesondere Laufstreifenunterplatten, Gürtelkantenstreifen oder Wulststreifen, werden die eingangs
25 genannten Mischungssysteme mit einem Haftsysteem häufig verwendet.

Die Vulkanisate sollten außerdem eine hohe dynamische und mechanische Beständigkeit und eine geringe Neigung zu Rissbildung und -wachstum aufweisen. Es hat sich beispielsweise gezeigt, dass thermische und mechanische Belastungen bei mit Festigkeitsträgern verstärkten Elastomer-Erzeugnissen zu Brüchen und Rissen in den
30 Gummierungsmischungsmischungen führen, die letztendlich zu einer verringerten Haltbarkeit führen.

Die Haftung von Gummi zu textilen Festigkeitsträgern erfolgt über I
mit Resorcinformaldehydharzen in Kombination mit Kautschuklatic
Direktverfahren mit Haftmischungen oder über Haftlösungen aus un
Kautschuk mit Polyisocyanaten.

5

Die Gummi-Metall-Haftung kann durch Zusatz von so genannten Verstärkerharzen in der
Gummierungsmischung positiv beeinflusst werden. Als Verstärkerharze sind z. B. Lignin,
Phenol-Formaldehydharze mit Härter und Polymerharze bekannt. Zur Verbesserung der
Gummi-Metall-Haftung ist es seit langem bekannt, Cobaltsalze und/oder ein Resorcin-
10 Formaldehyd-Kieselsäuresystem oder ein Resorcin-Formaldehydsystem als Zusätze für die
Gummierungsmischungen zu verwenden. Gummierungsmischungen mit Cobaltsalzen und
einem Resorcin-Formaldehyd-Kieselsäuresystem sind z. B. aus KGK Kautschuk Gummi
Kunststoffe Nr. 5/99, S. 322-328, aus GAK 8/1995, S. 536 und der EP-A-1 260 384
bekannt.

15

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine schwefelvernetzbare ein
Haftsystem enthaltende Kautschukmischung für die Gummierung von Festigkeitsträgern in
Elastomer-Erzeugnissen, insbesondere Fahrzeugreifen, oder inneren Bauteilen von
Fahrzeugreifen bereit zu stellen, die bei den Elastomer-Erzeugnissen zu einer verbesserten
20 Haltbarkeit führen.

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

- wenigstens einen Dienkautschuk und
- 25 – wenigstens ein Haftsystem und
- 10 bis 200 phr wenigstens einer Kieselsäure und
- 2 bis 20 phr wenigstens eines Silans mit der allgemeinen Summenformel
I) $[(R^1)_3Si-X]_m S_n (R^2)_{2-m}$, wobei die Reste R^1 innerhalb
eines Moleküls gleich oder verschieden sein können und Alkoxy-Gruppen mit 1
30 bis 10 Kohlenstoffatomen oder zyklische Dialkoxy-Gruppen mit 2 bis 10
Kohlenstoffatomen oder Cycloalkoxygruppen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen

oder Phenoxygruppen oder Arylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkenkohlenstoffatomen oder Aralkylgruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen sind und wobei X eine polare organische harnstoffhaltige Gruppe ist und wobei m den Wert 1 oder 2 annimmt und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und wobei R² ein Wasserstoffatom oder eine Acylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

Überraschenderweise zeigt die Kautschukmischung im Vergleich zum Stand der Technik eine höhere Steifigkeit bei nahezu gleichbleibenden Indikatoren für den Wärmeaufbau. Fahrzeugreifen, die die erfindungsgemäße Kautschukmischung in einer Festigkeitsträgerlage und/oder einem sonstigen inneren Bauteil enthalten, zeigen eine verbesserte Haltbarkeit.

Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred parts of rubber by weight) ist dabei die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungsrezepturen. Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird in dieser Schrift auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen hochmolekularen und dadurch festen Kautschuke bezogen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen Fahrzeugreifen bereitzustellen, der sich durch eine verbesserte Haltbarkeit auszeichnet. Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass der Fahrzeugreifen in wenigstens einem Bauteil die erfindungsgemäße Kautschukmischung wie oben beschrieben enthält. Dabei gelten alle unten genannten Ausführungen zu den Bestandteilen der Kautschukmischung auch für den erfindungsgemäßen Fahrzeugreifen.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Bauteil um eine Festigkeitsträgerlage, wie Gürtel, Gürtelbandage, Wulstkern, Wulstverstärker und/oder Karkasse. Die Kautschukmischung ist hierbei dann die Karkassgummierung und/oder Gürtelgummierung etc.

Weiterhin wird die erfindungsgemäße Kautschukmischung bevorzugt für Bauteile von Fahrzeugreifen, bei denen ein Haftsystem enthalten ist, wie Laufstreifenunterplatten, Gürtelkantenstreifen oder Wulststreifen verwendet.

- 5 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht, darin, die Haltbarkeit von Fahrzeugreifen zu verbessern. Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch die Verwendung der oben beschriebenen Kautschukmischung mit allen oben genannten Ausführungsformen und Merkmalen in Fahrzeugreifen.
- 10 Unter Fahrzeugreifen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle dem Fachmann bekannten Fahrzeugreifen, wie insbesondere Fahrzeugluftreifen und Vollgummireifen, inklusive Reifen für Industrie- und Baustellenfahrzeuge, LKW-, PKW- sowie Zweiradreifen, verstanden.
- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um einen
- 15 Fahrzeugluftreifen.
- Bauteile von Fahrzeugreifen, die Festigkeitsträger enthalten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere die Gürtellagen und die Karkasslage, Gürtelbandage, der Wulstkern, der Wulstkernverstärker. Bei sonstigen inneren Bauteilen, die ebenfalls ein Haftsystem aufweisen kann es sich insbesondere um eine Bandage, wie insbesondere die
- 20 Gürtelbandage, und/oder eine Laufstreifenunterplatte und/oder einen Wulststreifen handeln.

Im Folgenden werden die Bestandteile der erfindungsgemäßen schwefelvernetzbaaren Kautschukmischung näher beschrieben. Sämtliche Ausführungen gelten auch für den

25 erfindungsgemäßen Fahrzeugreifen, der die erfindungsgemäße Kautschukmischung in wenigstens einem Bauteil aufweist.

Erfindungsgemäß enthält die Kautschukmischung wenigstens einen Dienkautschuk. Als Dienkautschuke werden Kautschuke bezeichnet, die durch Polymerisation oder

30 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 ausgewählt aus der Gruppe bestehend a
Polyisopren und/oder synthetischem Polyisopren und/oder epoxidier
und/oder Butadien-Kautschuk und/oder Butadien-Isopren-Kautschul
lösungspolymerisiertem Styrol-Butadien-Kautschuk und/oder emulsionspolymerisiertem
5 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-Isobutylen-Copolymer
und/oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und/oder Nitril-Kautschuk und/oder
Chloropren-Kautschuk und/oder Acrylat-Kautschuk und/oder Fluor-Kautschuk und/oder
10 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,
15 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.

Vorzugsweise ist der Dienkautschuk ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
20 natürlichem Polyisopren und/oder synthetischem Polyisopren und/oder Butadien-
Kautschuk und/oder lösungspolymerisiertem Styrol-Butadien-Kautschuk und/oder
emulsionspolymerisiertem Styrol-Butadien-Kautschuk.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung werden in der Kautschukmischung
25 wenigstens zwei verschiedene Dienkautschuk-Typen eingesetzt.

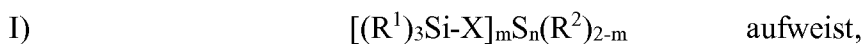
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße
Kautschukmischung 0 bis 30 phr, bevorzugt 5 bis 30 phr, wenigstens eines Butadien-
Kautschuks und 70 bis 100 phr, bevorzugt 70 bis 95 phr, wenigstens eines natürlichen
30 und/oder synthetischen Polyisoprens. Eine derartige Kautschukmischung zeigt
insbesondere als Gummierungsmischung von Festigkeitsträgern, wie als

Gürtelgummierung und/oder Karkassgummierung von Fahrzeugreifen wie beispielsweise hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und/oder des W (Rollwiderstand) und/oder der Reißigenschaften.

- 5 Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält 10 bis 200 phr, bevorzugt 20 bis 180 phr, besonders bevorzugt 40 bis 150 phr, ganz besonders bevorzugt 40 bis 110 phr, wiederum bevorzugt 40 bis 80 phr, wenigstens einer Kieselsäure.
- Bei den Kieselsäuren kann es sich um die dem Fachmann bekannten Kieselsäuren, die als Füllstoff für Reifenkautschukmischungen geeignet sind, handeln. Besonders bevorzugt ist
- 10 es allerdings, wenn eine fein verteilte, gefällte Kieselsäure verwendet wird, die eine Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN ISO 9277 und DIN 66132) von 35 bis 350 m²/g, bevorzugt von 35 bis 260 m²/g, besonders bevorzugt von 70 bis 235 m²/g und ganz besonders bevorzugt von 70 bis 205 m²/g, und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 400 m²/g, bevorzugt von 30 bis 255 m²/g, besonders bevorzugt von 65
- 15 bis 230 m²/g und ganz besonders bevorzugt von 65 bis 200 m²/g, aufweist.
- Derartige Kieselsäuren führen z. B. in Kautschukmischungen für innere Reifenbauteile 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
- 20 führen. Als Kieselsäuren können somit z. B. sowohl jene des Typs Ultrasil® VN3 (Handelsname) der Firma Evonik als auch Kieselsäuren mit einer vergleichsweise niedrigen BET-Oberfläche (wie z. B. Zeosil® 1115 oder Zeosil® 1085 der Firma Solvay) als auch hoch dispergierbare Kieselsäuren, so genannte HD-Kieselsäuren (z. B. Zeosil® 1165 MP der Firma Solvay).

25

Erfindungswesentlich ist es, dass die Kautschukmischung ein Silan enthält, welches die allgemeine Summenformel



- wobei die Reste R¹ innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden voneinander sein
- 30 können und Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder zyklische Dialkoxy-Gruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkoxygruppen mit 4 bis 10

Kohlenstoffatomen oder Phenoxygruppen oder Arylgruppen mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aalkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Halogenide sind,

- 5 und wobei X eine polare organische harnstoffhaltige Gruppe ist
 und wobei m den Wert 1 oder 2 annimmt
 und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist
 und wobei R² eine Acylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder ein Wasserstoffatom ist.

- 10 Zyklische Dialkoxy-Gruppen sind Derivate von Diolen.

Dieses Silan gemäß Formel I) dient dabei in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung
 a) als Kupplungsagens zur Anbindung der in der Kautschukmischung enthaltenen
 Kieselsäure an die Polymerketten des Dienkautschuks bzw. der Dienkautschuke

- 15 und/oder

b) zur Oberflächenmodifikation von Kieselsäure durch Anbindung an die Kieselsäure-
 Partikel ohne Anbindung an die Polymerketten.

Silan-Kupplungsagenzien sind allgemein bekannt und reagieren mit den oberflächlichen
 Silanolgruppen der Kieselsäure oder anderen polaren Gruppen während des Mischens des
 20 Kautschuks bzw. der Kautschukmischung (in situ) oder bereits vor der Zugabe des
 Füllstoffes zum Kautschuk im Sinne einer Vorbehandlung (Vormodifizierung). Einige
 Silane können zudem an Polymerketten der Kautschuk(e) anbinden.

In der erfindungsgemäßen Kautschukmischung ersetzt das oben genannte Silan ganz oder

- 25 teilweise die im Stand der Technik bekannten Silane wie TESP (3,3'-

Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid) oder TESPT (3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid)

oder Octyltriethoxysilane (z.B. Si208®, Fa. Evonik) oder Mercaptosilanen, wie 3-

Mercaptopropyltriethoxysilan (z.B. Si263®, Fa. Evonik), oder geblockten

Mercaptosilanen, wie 3-Octanoylthio-1-propyltriethoxysilan (z.B. NXT-Silan, Fa.

- 30 Momentive), bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Steifigkeit ohne das sich Nachteile
 hinsichtlich des Rollwiderstandsverhaltens zeigen.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch denkbar, dass da mit der allgemeinen Summenformel I) in Kombination mit einem od aus dem Stand der Technik eingesetzt wird.

5

Das Silan mit der allgemeinen Summenformel I) ist in Mengen von 2 bis 20 phr, bevorzugt 2 bis 15 phr, besonders bevorzugt 5 bis 15 phr, in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung enthalten.

10 Erfindungswesentlich ist es, dass das Silan mit der oben genannten Summenformel I) eine polare organische harnstoffhaltige Gruppe X aufweist. Diese polare harnstoffhaltige Gruppe X verknüpft das oder die Siliziumatom(e) mit einem Schwefelatom der Gruppierung S_n .

In der Fachwelt wird eine derartige verknüpfende Gruppe auch Spacer genannt, da sie den
15 Abstand zwischen Silizium (Anbindung an den Füllstoff) und Schwefel (Anbindung an den Dienkautschuk) bestimmt.

Die im Stand der Technik bekannten organischen Spacer enthalten üblicherweise einen oder mehrere Propyl-Reste (oder auch eine Propyl-Gruppe genannt) wie es z.B. in den
20 oben aufgeführten Silanen TESPd und TESPT und Mercaptosilanen und NXT-Silanen üblich ist.

Mit der erfindungsgemäßen Kautschukmischung wurde gefunden, dass unter Verwendung eines Silans mit einem polaren harnstoffhaltigen Spacer X anstatt eines Silanes aus dem
25 Stand der Technik in Kombination mit einem Haftsystem eine erhöhte Steifigkeit der Kautschukmischung bei gleichzeitig sehr guten Indikatoren für den Wärmeaufbau erzielt wird. Hierdurch wird insbesondere bei der Verwendung als Gummierungsmischung von Festigkeitsträgern oder sonstigen inneren Bauteilen von Fahrzeugreifen eine erhöhte Haltbarkeit erzielt.

30

Dabei ist unter „polare organische harnstoffhaltige Gruppe X“ zu verstehen eine unverzweigte, verzweigte oder zyklische Kohlenwasserstoffgruppe, die eine polare organische Harnstoff-Funktionalität aufweist.

Durch die Heteroatome der wenigstens einen Harnstoff-Funktionalität, wie Sauerstoff (O), Stickstoff (N), ergibt sich im Vergleich zu Kohlenwasserstoff-Resten ohne Heteroatome, wie Alkyl-Gruppen, eine größere Polarität innerhalb des Moleküls, wodurch sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Bezeichnung „polare“ ergibt. Kohlenwasserstoff-Reste ohne Heteroatome werden in der Fachwelt allgemein als unpolar eingestuft. Der Ausdruck „polare“ ist als zusätzliche Beschreibung der Gruppe X zu verstehen, wobei das erfindungswesentliche Merkmal „harnstoffhaltig“ ist.

Die oben genannte Beschreibung der polaren organischen harnstoffhaltigen Funktionalitäten ist derart zu verstehen, dass die wenigstens eine im kohlenwasserstoffhaltigen Rest gebundene Harnstoff-Funktionalität durch die Anbindung an den kohlenwasserstoffhaltigen Rest als Harnstoff-Derivat vorliegt, sodass die polare organische Gruppe wenigstens eine folgende polare Funktionalität aufweist:



Somit ist die Gruppe II) direkt oder über Reste R (organische Kohlenwasserstoffgruppe wie unten beschrieben) zur einen Seite an die S_n -Gruppe geknüpft und zur anderen Seite direkt oder über Reste R (organische Kohlenwasserstoffgruppe wie unten beschrieben) an das Siliziumatom der $(\text{R}^1)_3\text{Si}$ -Gruppe. Die Reste R können auf beiden Seiten gleich oder verschieden voneinander sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die polare organische harnstoffhaltige Gruppe X wenigstens ein Harnstoff-Derivat gemäß Formel II) als polare Funktionalität auf, welches an den beiden Stickstoffatomen eine organische Kohlenwasserstoffgruppe R mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, trägt, wobei die Gruppe zwischen dem einen Stickstoff der harnstoffhaltigen Gruppe und

dem Schwefel der S_n -Gruppe aliphatisch, bevorzugt eine Alkylgruppe zwischen dem zweiten Stickstoffatom der harnstoffhaltigen Gruppe der $(R^1)_3Si$ -Gruppe sowohl aliphatisch als auch aromatisch sein kann somit auf beiden Seiten gleich oder verschieden voneinander sein.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die polare organische harnstoffhaltige Gruppe X wenigstens ein Harnstoff-Derivat gemäß Formel II) als polare Funktionalität auf, welches an den beiden Stickstoffatomen eine organische Kohlenwasserstoffgruppe trägt, wobei die Gruppe (organische Kohlenwasserstoffgruppe) zwischen dem einen Stickstoff der harnstoffhaltigen Gruppe und dem Schwefel der S_n -Gruppe aliphatisch, besonders bevorzugt eine Alkylgruppe, ist und die Gruppe zwischen dem zweiten Stickstoffatom der harnstoffhaltigen Gruppe und dem Siliziumatom der $(R^1)_3Si$ -Gruppe aliphatisch, besonders bevorzugt eine Alkylgruppe, ist.

10

15

Besonders bevorzugt sind somit das Stickstoffatom und das Siliziumatom der $(R^1)_3Si$ -Gruppe über eine Alkylgruppe und das andere Stickstoffatom und das Schwefelatom der S_n -Gruppe ebenfalls über eine Alkylgruppe miteinander verknüpft. Hierbei kann es sich bei den beiden Gruppen um den gleichen Alkylrest oder voneinander verschiedene Alkylreste (z.B. unterschiedliche Zahl von Kohlenstoffatomen) handeln.

20

Hiermit werden im Vergleich zum Stand der Technik besonders hohe Steifigkeiten und Zugfestigkeiten und/oder sogar verbesserte Rollwiderstandsindikatoren der Kautschukmischung erzielt. Stand der Technik ist hier die JP2002201312A, in der Agenzien mit aromatischen Spacern enthaltend eine stickstoffhaltige organische Funktionalität offenbart werden, die im Vergleich zu anderen Silanen geringere

25

Steifigkeiten und geringere Zugfestigkeiten aufweisen.

Gemäß Römpp Online Lexikon, Version 4.0 sind „aliphatische Verbindungen“ „funktionalisierte oder unfunktionalisierte organische Verbindungen, die kein aromatisches Ringsystem ... enthalten.“

30

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um einen 1-Ethyl-3-Propyl-Harnstoff-Rest. Hierbei ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwischen dem ersten Stickstoffatom der Harnstoff-Funktionalität und der Propyl-Gruppe und zwischen dem zweiten Stickstoffatom der Harnstoff-Funktionalität und dem S-Atom der S_n -Gruppe die Ethyl-Gruppe angeordnet. Dies gilt bevorzugt für alle Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Es ist jedoch für die Lösung der zugrunde liegenden technischen Aufgabe prinzipiell auch denkbar, dass die Ethyl- und Propyl-Reste umgekehrt zwischen Harnstoff und Si bzw. Harnstoff und S-Atom angeordnet sind.

10

Neben wenigstens einer wie oben beschriebenen Harnstoff-Funktionalität kann die Gruppe X an den wie oben beschriebenen organischen Kohlenwasserstoffgruppen (Reste R) mit F-, Cl-, Br-, I-, CN- oder HS- substituiert sein.

15

Die an das Siliziumatom gebundenen Reste R^1 sind Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methoxy- oder Ethoxygruppen, oder cyclische Dialkoxy-Gruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkoxygruppen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Phenoxygruppen oder Arylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Phenyl, oder Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppen, oder Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aralkylgruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Halogenide, bevorzugt Chloride ($R^1 = Cl$), und können innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden voneinander sein.

20

Es ist dabei auch denkbar, dass eine cyclische Dialkoxy-Gruppe (das Derivat eines Diols) so angebunden ist, dass es mit beiden Sauerstoffatomen an das Siliziumatom gebunden ist und somit als zwei angebundene Reste R^1 zählt, wobei der weitere Rest R^1 ausgewählt ist aus den oben genannten Möglichkeiten.

25

Bevorzugt handelt es sich bei R^1 jedoch um Methoxy- und/oder Ethoxy-Gruppen.

Besonders bevorzugt sind alle drei Reste R^1 gleich und Methoxy- und/oder Ethoxy-

30

Gruppen und ganz besonders bevorzugt drei Ethoxy-Gruppen.

Der Index m kann die Werte 1 oder 2 annehmen. Somit kann die Gr



einmal oder zweimal pro Molekül vorhanden sein. Im Fall von $m = 1$

nur an zwei dieser Gruppen gebunden, sodass in diesem Fall kein Rest R^2 im Molekül

5 vorhanden ist. Die beiden Gruppen III) sind dann über die Gruppierung S_n mit $n = 1$ bis 8
verknüpft, also über ein Schwefelatom oder eine Kette von 2 bis 8 Schwefelatomen.

Bevorzugt ist n eine ganze Zahl von 1,4 bis 6, besonders bevorzugt von 1,6 bis 4. Hiermit
ergeben sich besonders gute Eigenschaften im Hinblick auf die Steifigkeit und das
Vulkanisationsverhalten, insbesondere die Ausvulkanisationszeit.

10 Die Bestimmung des Schwefelgehaltes (Wert für n) erfolgt mittels 1H -NMR.

Für den Fall, dass $m = 1$ ist, ist ein Rest R^2 an das von der Silyl-Gruppe am weitesten
entfernte Schwefelatom gebunden. R^2 ist ein Wasserstoffatom oder eine Acylgruppe mit 1
bis 20 Kohlenstoffatomen. Handelt es sich bei dem Rest R^2 um eine Acylgruppe, so ist
15 bevorzugt das Kohlenstoffatom, welches die Keto-Gruppe, also die Doppelbindung zum
Sauerstoffatom, trägt an das von der Silyl-Gruppe am weitesten entfernte Schwefelatom
gebunden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Acylgruppe um einen
Acetyl-Rest, also die Gruppierung $-CO-CH_3$.

20 Unter Silyl-Gruppe wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Gruppierung
IV) $(R^1)_3Si-$
verstanden.

Damit kann es sich bei dem Silan entweder um ein Mercaptosilan oder ein geschütztes
25 Mercaptosilan, auch geblocktes Mercaptosilan genannt, handeln.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße
Kautschukmischung ein Silan mit der folgenden Struktur:



30 In der oben genannten Summenformel I) ist
m somit gleich 2, sodass die Gruppierung S_n an beiden Seiten an eine Gruppierung

III) $[(R^1)_3Si-X]$

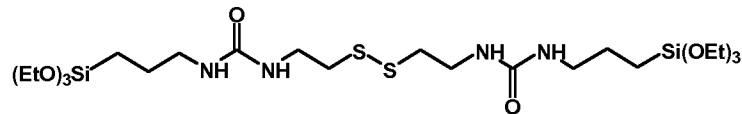
geknüpft ist.

Besonders bevorzugt sind die polaren harnstoffhaltigen Gruppen X auf beiden Seiten des Moleküls gleich.

5 Hierbei ist R^1 besonders bevorzugt eine Ethoxy-Gruppe, die dann insgesamt sechsmal im Molekül vorhanden ist.

Bevorzugt ist X auf beiden Seiten ein 1-Ethyl-3-Propyl-Harnstoff-Rest.

10 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist $m = 2$ und n gleich 1,8 bis 2,3, sodass ein Gemisch von Silanen mit verschiedenen Ketten an Schwefelatomen vorliegt. Bevorzugt ist in diesem Gemisch zu mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 100 Gew.-%, das Disilan enthalten mit $n = 2$. Das bevorzugt enthaltene Silan hat also die folgende Struktur VI):



VI)

15 Hierbei ist jeweils ein Schwefelatom an jeweils eine der Ethyl-Gruppen der beiden 1-Ethyl-3-Propyl-Harnstoff-Reste gebunden.

Mit diesem Silan werden besonders gute Steifigkeiten bei gleichbleibendem Wärmehaushalt erzielt.

20 Dieses Silan kann beispielsweise durch Umsetzung von Cystamindihydrochlorid mit 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan in Wasser mit Zusatz wenigstens einer Base, beispielsweise eine 50%-ige KOH-Lösung (KOH=Kaliumhydroxid) erhalten werden.

25 Die Analyse der beschriebenen Silane der Ausführungsformen gemäß Formel I) erfolgt mittels ^{13}C -NMR, 1H -NMR und ^{29}Si -NMR.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist $m = 2$ und n eine ganze Zahl von 2 bis 8, besonders bevorzugt 3 oder 4, wobei alle übrigen Reste bevorzugt wie in Formel VI) ausgeführt sind.

Hierbei kann in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung auch ein Moleküllen mit unterschiedlichen Werten für n enthalten sein. Zum E Kautschukmischung (analog zu obigen Ausführungen) ein Gemisch = 2 und/oder n = 3 und n = 4 aufweisen.

- 5 Ein derartiges Silan mit 64 Mol-% S₄-Anteil (mit < 5 Mol-% S_x, wobei x in diesem Fall > 4 ist) und 36 Mol-% S₂-Anteil kann beispielsweise durch Reaktion von 3-Aminopropyltriethoxysilan mit 2-Chlorethylisocyanat in Ethanol und anschließender Umsetzung mit Natriumpolysulfid (Na₂S₄) erhalten werden.
- 10 Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist n = 1 und m = 2, sodass ein Monosulfansilan vorliegt.
Alle anderen Reste sind bevorzugt wie in Formel VI) ausgeführt, d.h. R¹ = Ethoxy (EtO) und X = 1-Ethyl-3-Propyl-Harnstoff-Rest.
Dieses Silan kann durch Reaktion von 3-Aminopropyltriethoxysilan mit
- 15 2-Chlorethylisocyanat in Ethanol und anschließender Umsetzung mit Natriumsulfid (Na₂S) erhalten werden.
Überraschenderweise zeigt sich auch mit einem Monosulfan (mit n = 1 und m = 2) im Vergleich zu einem nicht an Polymere anbindenden Silan aus dem Stand der Technik eine Erhöhung der Steifigkeit bei gleichbleibenden oder sogar verbesserten Indikatoren für den
- 20 Rollwiderstand.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist das Silan gemäß Formel I) ein Mercaptosilan. Hierbei ist m = 1, und R² = H, und n = 1.

- X ist auch hier bevorzugt ein 1-Ethyl-3-Propyl-Harnstoff-Rest, wobei sich zwischen dem
- 25 ersten Stickstoffatom der Harnstoff-Funktionalität und dem Si-Atom die Propyl-Gruppe befindet und zwischen dem zweiten Stickstoffatom der Harnstoff-Funktionalität und dem S-Atom die Ethyl-Gruppe. Dieses Silan kann durch Reaktion von NaSH in Ethanol (durch Einleiten von H₂S in eine Natriumethanolat-Lösung hergestellt aus Natrium und Ethanol) mit dem Halogensilan (EtO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-NH-CO-NH-CH₂CH₂-Cl in Ethanol erhalten
- 30 werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist das Silan gemäß Formel Mercaptosilan. Hierbei ist $m = 1$, und $R^2 =$ eine Acylgruppe mit 1 bis Kohlenstoffatomen (Alkanoyl-Rest), bevorzugt ein Acetyl-Rest ($-CO$). X ist auch hier bevorzugt ein 1-Ethyl-3-Propyl-Harnstoff-Rest, wobei sich zwischen dem ersten Stickstoffatom der Harnstoff-Funktionalität und dem Si-Atom die Propyl-Gruppe befindet und zwischen dem zweiten Stickstoffatom der Harnstoff-Funktionalität und dem S-Atom die Ethyl-Gruppe. Dieses Silan kann durch Reaktion von 3-Aminopropyltriethoxysilan mit 2-Chlorethylisocyanat in Ethanol und anschließender Umsetzung mit Kaliumthioacetat erhalten werden.

10

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann neben Kieselsäure noch weitere bekannte polare und/oder unpolare Füllstoffe, wie z.B. Ruß, enthalten.

Enthält die erfindungsgemäße Kautschukmischung Ruß, wird bevorzugt ein Ruß eingesetzt, der eine Jodadsorptionszahl gemäß ASTM D 1510 von 30 g/kg bis 250 g/kg, bevorzugt 30 bis 180 g/kg, 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 60 bis 200 ml/100 g, bevorzugt 70 bis 200 ml/100g, besonders bevorzugt 90 bis 150 ml/100g, aufweist.

15

Die Menge an Ruß in der erfindungsgemäßen Kautschukmischung beträgt bevorzugt 0 bis 50 phr, besonders bevorzugt 0 bis 20 phr und ganz besonders bevorzugt 0 bis 7 phr, in einer bevorzugten Ausführungsform wenigstens aber 0,1 phr.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung 0,1 bis 7 phr Ruß.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung 0 bis 0,5 phr Ruß.

Weiterhin ist es denkbar, dass die Kautschukmischung Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes (CNT) inklusive diskreter CNTs, sogenannten hollow carbon fibers (HCF) und modifizierter CNT enthaltend eine oder mehrere funktionelle Gruppen, wie Hydroxy-, Carboxy und Carbonyl-Gruppen) enthält.

30

Auch Graphit und Graphene sowie sogenannte „carbon-silica dual-p Füllstoff denkbar.

Die Kautschukmischung kann außerdem noch andere polare Füllstoffe Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele enthalten.

5

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält wenigstens ein Haftsystem.

Je nachdem, ob die Kautschukmischung zur Gummierung für textile oder metallische Festigkeitsträger eingesetzt werden soll, kommt entweder ein Haftsystem für die Gummi-Textil-Haftung oder ein Haftsystem für die Gummi-Metall-Haftung zur Anwendung.

10 Gleiches gilt für die inneren Bauteile, die keine Festigkeitsträger aufweisen, aber im Reifen benachbart zu einem Bauteil mit textilen oder metallischen Festigkeitsträgern angeordnet sind. Ein inneres Bauteil, wie das Gürtelpolster eines LKW- oder PKW-Reifens, ist beispielsweise benachbart zu der Gürtellage, die Stahl enthält; im Gürtelpolster ist dann bevorzugt ebenfalls ein Haftsystem für die Gummi-Metall-Haftung enthalten, also wie in
15 der Gürtelgummierung.

Analog enthält ein inneres Bauteil, welches zur Karkasslage eines PKW-Reifens mit textilen Festigkeitsträgern benachbart ist, bevorzugt ein Haftsystem für die Gummi-Textil-Haftung, also wie in der Karkassgummierung.

20 Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung handelt es sich bei den Festigkeitsträgern um metallische Festigkeitsträger. Die Verbesserung der Haftung und des Rissverhaltens wirkt sich besonders vorteilhaft bei metallischen Festigkeitsträgern aus, da diese bei Haftungsverlust und Rissbildung verstärkt der Korrosion ausgesetzt sind, was die Lebensdauer der Elastomer-Erzeugnisse, insbesondere Fahrzeugluftreifen, stark
25 beeinträchtigt.

Wird die Kautschukmischung zur Gummierung von metallischen Festigkeitsträgern, insbesondere Stahlcord, eingesetzt, wird vorzugsweise ein Stahlcordhaftsystem auf der Basis von organischen Cobaltsalzen und Verstärkerharzen und mehr als 2,5 phr Schwefel
30 verwendet.

Die organischen Cobaltsalze werden üblicherweise in Mengen von C

Als Cobaltsalze können z. B. Cobaltstearat, -borat, -borat-alkanoate,

rhodinat, -octoat, -adipat usw. verwendet werden. Als Verstärkerhar:

Formaldehyd-Harze, beispielsweise Resorcin-Hexamethoxymethylmelamin-Harze

5 (HMMM) oder Resorcin-Hexamethylentetramin-Harze (HEXA), oder modifizierte

Phenolharze, beispielsweise Alnovol[®]-Typen, eingesetzt werden. Von den Resorcin-

Harzen können auch die Vorkondensate eingesetzt werden.

Es können in der Kautschukmischung 0 bis 100 phr, bevorzugt 0,1 bis 80 phr, besonders

10 bevorzugt 0,1 bis 70 phr und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 50 phr, zumindest eines

Weichmachers vorhanden sein. Hierzu gehören alle dem Fachmann bekannten

Weichmacher wie aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher,

wie z.B. MES (mild extraction solvate) oder TDAE (treated distillate aromatic extract),

oder Rubber-to-Liquid-Öle (RTL) oder Biomass-to-Liquid-Öle (BTL) oder Faktisse oder

15 Weichmacherharze oder Flüssig-Polymere (wie Flüssig-BR), 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 Flüssig-Polymere als Weichmacher eingesetzt, so

gehen diese nicht als Kautschuk in die Berechnung der Zusammensetzung der

20 Polymermatrix ein.

Der Weichmacher ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben

genannten Weichmachern.

Mineralöle sind als Weichmacher besonders bevorzugt.

25 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 Des Weiteren kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in

üblichen Gewichtsteilen enthalten. Zu diesen Zusatzstoffen zählen

a) Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl) (6PPD), N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (DPPD), N,N'-Ditolyl-p- (DTPD), N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD), 2,2,4-Trihydrochinolin (TMQ),

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

c) Wachse,

d) Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD) und

e) Verarbeitungshilfsmittel, wie z.B. Fettsäuresalze, wie z.B. Zinkseifen, und Fettsäureester und deren Derivate.

10

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 Gesamt mengenanteil der weiteren Zusatzstoffe finden sich noch 0,1 bis 10 phr, bevorzugt 0,2 bis 8 phr, besonders bevorzugt 0,2 bis 4 phr, Zinkoxid (ZnO).

15 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 der Regel eine BET-Oberfläche von weniger als 10 m²/g auf. Es kann aber auch so genanntes nano-Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 60 m²/g verwendet werden. Es ist üblich, einer Kautschukmischung für die Schwefelvernetzung mit

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

Die Vulkanisation wird in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefel spendern mit Hilfe

25 von Vulkanisationsbeschleunigern durchgeführt, wobei einige Vulkanisationsbeschleuniger zugleich als Schwefel spenden wirken können. Schwefel oder Schwefel spenden sowie ein oder mehrere Beschleuniger werden im letzten Mischungsschritt in den genannten Mengen der Kautschukmischung zugesetzt. Dabei ist der Beschleuniger ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Thiazolbeschleunigern

30 und/oder Mercaptobeschleunigern und/oder Sulfenamidbeschleunigern und/oder Thiocarbamatbeschleunigern und/oder Thiurambeschleunigern und/oder

Thiophosphatbeschleunigern und/oder Thioharnstoffbeschleunigern

Xanthogenat-Beschleunigern und/oder Guanidin-Beschleunigern.

Bevorzugt ist die Verwendung eines Sulfenamidbeschleunigers, der

Gruppe bestehend aus N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid (CBS) und/oder N,N-

5 Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid (DCBS) und/oder Benzothiazyl-2-

sulfenmorpholid (MBS) und/oder N-tert. Butyl-2-benzothiazylsulfenamid (TBBS).

Als schwefel spendende Substanz können dabei alle dem Fachmann bekannten

schwefel spendenden Substanzen verwendet werden. Enthält die Kautschukmischung eine

10 schwefel spendende 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),

und/oder Dithiophosphate, wie z.B.

15 DipDis (Bis-(Diisopropyl)thiophosphoryldisulfid) und/oder Bis(O,O-2-ethylhexyl-

thiophosphoryl)Polysulfid (z. B. Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) und/oder

Zinkdichloryldithiophosphat (z. B. Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) und/oder

Zinkalkyldithiophosphat, und/oder 1,6-Bis(N,N-dibenzylthiocarbamoyldithio)hexan

und/oder Diarylpolysulfide und/oder Dialkylpolysulfide.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erfolgt nach dem in der

Kautschukindustrie üblichen Verfahren, bei dem zunächst in ein oder mehreren

Mischstufen eine Grundmischung mit allen Bestandteilen außer Bestandteilen des

Vulkanisationssystems wie Schwefel und Vulkanisationsbeschleuniger hergestellt wird.

25 Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in einer letzten Mischstufe wird die

Fertigmischung erzeugt. Die Fertigmischung wird z.B. durch einen Extrusionsvorgang

weiterverarbeitet und in die entsprechende Form gebracht.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Kautschukmischung als Gummierungsmischung

von Festigkeitsträgern einer oder mehreren Festigkeitsträgerlagen von Fahrzeugreifen

30 eingesetzt, wie z.B. als Karkassgummierung und/oder Gürtelgummierung und/oder

Gummierung der Gürtelbandage und/oder Gummierung im Wulstke
Wulstverstärker.

Weiterhin wird die erfindungsgemäße Kautschukmischung bevorzugt
Reifenbauteil verwendet, bei dem ebenfalls die Haftung an die umgebenden Bauteile für
5 die Haltbarkeit des Reifens, insbesondere im Fahrbetrieb, relevant ist, wie bevorzugt
Laufstreifenunterplatten, Gürtelkantenstreifen und/oder Wulststreifen.

Die Kautschukmischung ist weiterhin zur Herstellung von technischen Kautschukartikeln
wie z.B. Transportbändern, Riemen, Gurten, Schläuchen, Drucktüchern, Luftfedern oder
10 Dämpfungselementen, oder Schuhsohlen geeignet.

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

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

Die Mischungsherstellung erfolgte nach dem in der Kautschukindustrie üblichen Verfahren
unter üblichen Bedingungen in zwei 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
20 Substanzen) für 200 bis 600 Sekunden bei 145 bis 165 °C, Zieltemperaturen von 152 bis
157 °C, vermischt wurden. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in der zweiten Stufe
(Fertigmischstufe) wurde die Fertigmischung erzeugt, wobei für 180 bis 300 Sekunden bei
90 bis 120 °C gemischt wurde.

25 Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen und deren
Vulkanisate ist in "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994
beschrieben.

Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch Vulkanisation nach t_{95} (gemessen
30 am Moving Disc Rheometer gemäß ASTM D 5289-12/ ISO 6502) unter Druck bei 160°C

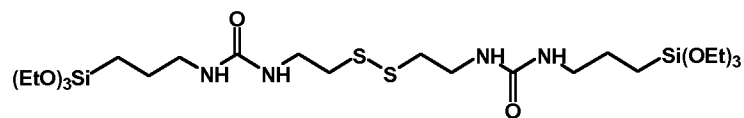
hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die Kautschukindustrie ty
 Materialeigenschaften mit den im Folgenden angegebenen Testverfa

- Shore-A-Härte bei Raumtemperatur (RT) gemäß DIN ISO 7619-1
- 5 • Rückprallelastizität bei RT gemäß DIN 53 512
- dynamischer Speichermodul E' bei 55 °C gemäß ISO 4664-1 bei 0,15 % Dehnung
 und bei 8% Dehnung
- Verlustfaktor $\tan d$, synonym zu $\tan \delta$, aus dynamisch-mechanischer Messung,
 Temperaturdurchlauf („temperature sweep“); Berechnung des Dynamischen Moduls
 10 E^*_{korrr} nach DIN53513 (1978), Konditionierung: 20% +/- 14%, Frequenz 10 Hz,
 Temperaturbereich -80°C - -100°C, Heizrate 1,6 K/min, Statische Vordehnung 10%,
 Dynamische Dehnung 0,2%
- Zugfestigkeit und Spannungswert bei 100% (Modul 100, M100) sowie 300%
 statischer Dehnung (Modul 300, M300) bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504

15

Verwendete Substanzen

- a) BR: Polybutadien, Hoch-cis Nd-BR, unfunktionalisiert, $T_g = -105$ °C, BUNA[®] CB25, Fa.
 Lanxess
- b) Kieselsäure: Hi-Sil[™] 160G, PPG Silica Products
- 20 c) Silan TESPT, 50 % auf Ruß
- d) Silan gemäß Struktur VI) mit polarem organischem harnstoffhaltigem Spacer:



VI)

Hierbei ist gemäß Formel VI): $n = 2$; $R^1 = (\text{EtO})$; $X = 1\text{-Ethyl-3-Propyl-Harnstoff}$; $m = 2$;
 hergestellt durch unten genanntes Verfahren E)

25

Herstellung des Silans

Herstellung des Silans gemäß Formel VI) $[(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-C(=O)-NH-(CH}_2)_2\text{-S-}]_2$ in
 Wasser (ohne Hexan-Waschung):

In einem mit N₂ gespülten 1L Doppelmantel-Vierhalskolben mit KP Rückflusskühler, Innenthermometer und Tropftrichter wird Cystami (108,39 g, 0,47 mol, 1.00 eq) vorgelegt und in VE-Wasser (382 mL) Tropftrichter wird 50%ige KOH-Lösung (92,31 g, 0,82 mol, 1,75 eq) bei 15-23°C zudosiert und für 30 min gerührt. Nun wird 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan (221,05 g, 0,85 mol, 1,8 eq) so zudosiert, dass eine Innentemperatur von 30°C nicht überschritten wird. Danach wird eine Stunde bei 24°C gerührt. Die weiße Suspension wird über Druck filtriert, mit drei Portionen VE-Wasser (340 mL gesamt) gespült und mit trockenem N₂ für 2 h getrocknet. Der Filterkuchen wird im Rotationsverdampfer für 7 h bei 35°C und 166 mbar, für 10 h bei 35°C und 150 mbar und für 9 h bei 35°C und 100 mbar im N₂-Strom getrocknet.

Das Produkt [(EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-NH-(CH₂)₂-S-]₂ ist ein feines, weißes Pulver (246,38 g, 90,7% d.Th. = der Theorie; Theorie entspricht maximal möglicher Ausbeute); ¹H-NMR (δ_{ppm}, 500 MHz, DMSO-d₆): 0.52 (4H, t), 1.14 (18H, t), 1.42 (4H, m), 2.74 (4H, m), 2.96 (4H, m), 3.29 (4H, m), 3.74 (12H, q), 6.05 (4H, m); ¹³C-NMR (δ_{ppm}, 125 MHz, DMSO-d₆): 7.3 (2C), 18.2 (6C), 23.5 (2C), 38.5 (2C), 39.6 (2C), 42.0 (2C), 57.7 (6C) 157.9 (2C).

²⁹Si-NMR (δ_{ppm}, 100 MHz, DMSO-d₆): -45.3 (100% Silan);

lösliche Anteile in d₆-DMSO unter Verwendung von internem Standard TPPO: 86,0%;

Wassergehalt (DIN 51777): 0,7%;

Schmelzbeginn: 97°C;

Restgehalt Isocyanat: 0,08%

Wie aus Tabelle 1 anhand des Vergleiches E1 vs. V1 (molgleicher Austausch des Silans) zu erkennen ist, weisen die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eine deutlich höhere Steifigkeit auf, was sich in den erhöhten Werten Modul 100, Modul 300 sowie E' (bei 0,15 % Dehnung) und E' (bei 8 % Dehnung) zeigt. Gleichzeitig weist die erfindungsgemäße Kautschukmischung E1 einen geringeren Verlustfaktor tan δ auf, insbesondere bei für den Wärmehaushalt relevanten Temperaturen wie 55 °C und 80 °C.

Hieraus ergibt sich für die Anwendung der erfindungsgemäßen Kaut
Fahrzeugreifen, insbesondere in inneren Bauteilen von Fahrzeugluft:
Haltbarkeit der Reifen.

Tabelle 1

	Bestandteile	Einheit	V1	
	NR TSR	phr	80	80
5	BR ^{a)}	phr	20	20
	Kieselsäure ^{b)}	phr	60	60
	Silan ^{c)}	phr	10,3	-
	Silan ^{d)}	phr	-	6,2
	Ruß N339	phr	-	5,15
10	Weichmacher & Prozesshilfsmittel	phr	12	12
	Alterungsschutzm.	phr	3,75	3,75
	organisches Cobaltsalz	phr	0,36	0,36
	Resorcinol	phr	2,5	2,5
	Harz aus Resorcin und Formaldehydspender	phr	3,85	3,85
15	ZnO	phr	8	8
	Beschleuniger DCBS	phr	1,5	1,5
	Schwefel	phr	4,3	4,9
	Physikalische Eigenschaften			
20	Shore Härte b. RT	Shore A	83	90
	Rückprallelast. b. RT	%	38	38
	Zugfestigkeit	MPa	20	18
	Modul 100	MPa	4,5	6,3
	Modul 300	MPa	14,6	17,6
25	E' (0,15%)	MPa	24	36
	E' (8%)	MPa	10,5	15
	Tan δ (-15 °C)		0,288	0,257
	Tan δ (0 °C)		0,203	0,186
	Tan δ (20 °C)		0,163	0,153
30	Tan δ (55 °C)		0,12	0,113
	Tan δ (80 °C)		0,096	0,094

Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthaltend

- wenigstens einen Dienkautschuk und
- wenigstens ein Haftsystem und
- 10 bis 200 phr wenigstens einer Kieselsäure und
- 2 bis 20 phr wenigstens eines Silans mit der allgemeinen Summenformel

I) $[(R^1)_3Si-X]_m S_n (R^2)_{2-m}$, wobei die Reste R^1 innerhalb eines Moleküls gleich oder verschieden sein können und Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder zyklische Dialkoxy-Gruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkoxygruppen mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Phenoxygruppen oder Arylgruppen mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aralkylgruppen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Halogenide sind und wobei X eine polare organische harnstoffhaltige Gruppe ist und wobei m den Wert 1 oder 2 annimmt und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und wobei R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Acylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist.

2. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch**

gekennzeichnet, dass die polare organische harnstoffhaltige Gruppe X wenigstens ein Harnstoff-Derivat als polare Funktionalität aufweist, welches an den beiden Stickstoffatomen eine organische Kohlenwasserstoffgruppe trägt, wobei die Gruppe zwischen dem ersten Stickstoffatom der harnstoffhaltigen Gruppe und dem Schwefel der S_n -Gruppe aliphatisch ist und die Gruppe zwischen dem zweiten Stickstoffatom der harnstoffhaltigen Gruppe und dem Siliziumatom der $(R^1)_3Si$ -Gruppe aliphatisch oder aromatisch ist.

3. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch**

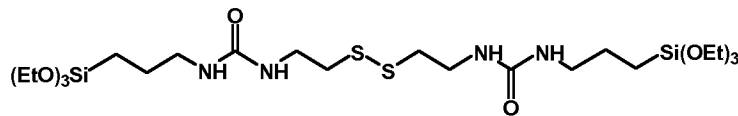
gekennzeichnet, dass die polare organische harnstoffhaltige Gruppe X wenigstens ein Harnstoff-Derivat als polare Funktionalität aufweist, welches an den beiden

Stickstoffatomen eine organische Kohlenwasserstoffgruppe trägt zwischen dem ersten Stickstoffatom der harnstoffhaltigen Gruppe der S_n -Gruppe aliphatisch ist und die Gruppe zwischen dem zweiten der harnstoffhaltigen Gruppe und dem Siliziumatom der $(R^1)_3Si$ -Gruppe aliphatisch ist.

5

4. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die polare organische harnstoffhaltige Gruppe X ein 1-Ethyl-3-Propyl-Harnstoff-Rest ist.

- 10 5. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silan ein Gemisch mit $n = 1,8$ bis $2,3$ ist und wenigstens das Silan gemäß Formel VI) zu mehr als 50 Gew.-% in dem Silangemisch enthalten ist:



15

VI)

6. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 5 bis 30 phr wenigstens eines Butadien-Kautschuks und 70 bis 95 phr wenigstens eines natürlichen und/oder synthetischen
- 20 Polyisoprens enthält.

7. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 40 bis 80 phr Kieselsäure enthält.

- 25 8. Fahrzeugreifen, **dadurch gekennzeichnet, dass** er in wenigstens einem Bauteil eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthält.

- 30 9. Fahrzeugreifen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Bauteil um eine Festigkeitsträgerlage, insbesondere eine Gürtellage und/oder eine

Karkasslage und/oder eine Gürtelbandage und/oder einen Wulst
Wulstkernverstärker handelt.

- 5 **10.** Fahrzeugreifen nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Festigkeitsträger metallische Festigkeitsträger sind.
11. Fahrzeugreifen nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Haftsystm ein Stahlcordhaftsystm auf der Basis von organischen Cobaltsalzen und Verstärkerharzen und mehr als 2,5 phr Schwefel ist.
- 10 **12.** Fahrzeugreifen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Bauteil um ein inneres Bauteil handelt, wie insbesondere eine Laufstreifenunterplatten und/oder ein Gürtelkantenstreifen und/oder ein Wulststreifen.
- 15 **13.** Verwendung einer schwefelvernetzbaren Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Fahrzeugreifen zur Verbesserung der Haltbarkeit von Fahrzeugreifen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/065499

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B60C1/00 C08L7/00 C08L9/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B60C C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/172915 A1 (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND [DE]) 19 November 2015 (2015-11-19)	1-7,13
A	claims 1-14; examples E1-E11 -----	8-12
X	DE 10 2014 209239 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 19 November 2015 (2015-11-19)	1-7,13
A	claims 1-3; example 2; table 1 -----	8-12
X	US 2015/329571 A1 (MOSER RALPH [DE] ET AL) 19 November 2015 (2015-11-19)	1-7,13
A	claim 1; example 2; table 1 -----	8-12
X	EP 2 944 640 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 18 November 2015 (2015-11-18)	1-7,13
A	claims 1-4; example 3; tables 1-3 -----	8-12
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 September 2017	Date of mailing of the international search report 20/09/2017
------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Höfler, Thomas
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/065499

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 944 641 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 18 November 2015 (2015-11-18) the whole document	1-13
A	----- DE 10 2014 202748 A1 (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND [DE]) 20 August 2015 (2015-08-20) paragraph [0069] -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/065499

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015172915 A1	19-11-2015	CN 106795331 A DE 102014209255 A1 EP 3143081 A1 JP 2017514978 A US 2017073508 A1 WO 2015172915 A1	31-05-2017 19-11-2015 22-03-2017 08-06-2017 16-03-2017 19-11-2015
DE 102014209239 A1	19-11-2015	BR 102015010527 A2 CN 105884815 A DE 102014209239 A1 EP 2947087 A1 ES 2620475 T3 JP 2015218168 A KR 20150131986 A PL 2947087 T3 PT 2947087 T TW 201609771 A US 2015329571 A1	08-12-2015 24-08-2016 19-11-2015 25-11-2015 28-06-2017 07-12-2015 25-11-2015 31-07-2017 27-02-2017 16-03-2016 19-11-2015
US 2015329571 A1	19-11-2015	BR 102015010527 A2 CN 105884815 A DE 102014209239 A1 EP 2947087 A1 ES 2620475 T3 JP 2015218168 A KR 20150131986 A PL 2947087 T3 PT 2947087 T TW 201609771 A US 2015329571 A1	08-12-2015 24-08-2016 19-11-2015 25-11-2015 28-06-2017 07-12-2015 25-11-2015 31-07-2017 27-02-2017 16-03-2016 19-11-2015
EP 2944640 A1	18-11-2015	BR 102015010097 A2 CN 105884813 A DE 102014209226 A1 EP 2944640 A1 ES 2607697 T3 JP 2015218167 A KR 20150131984 A PL 2944640 T3 PT 2944640 T TW 201609770 A US 2015329573 A1	15-12-2015 24-08-2016 19-11-2015 18-11-2015 03-04-2017 07-12-2015 25-11-2015 31-08-2017 21-11-2016 16-03-2016 19-11-2015
EP 2944641 A1	18-11-2015	BR 102015010648 A2 CN 105884814 A DE 102014209221 A1 EP 2944641 A1 JP 2015218169 A KR 20150131985 A PL 2944641 T3 RU 2015118038 A US 2015329572 A1	15-12-2015 24-08-2016 19-11-2015 18-11-2015 07-12-2015 25-11-2015 31-07-2017 10-12-2016 19-11-2015
DE 102014202748 A1	20-08-2015	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B60C1/00 C08L7/00 C08L9/00
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B60C C08L

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2015/172915 A1 (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND [DE]) 19. November 2015 (2015-11-19)	1-7,13
A	Ansprüche 1-14; Beispiele E1-E11 -----	8-12
X	DE 10 2014 209239 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 19. November 2015 (2015-11-19)	1-7,13
A	Ansprüche 1-3; Beispiel 2; Tabelle 1 -----	8-12
X	US 2015/329571 A1 (MOSER RALPH [DE] ET AL) 19. November 2015 (2015-11-19)	1-7,13
A	Anspruch 1; Beispiel 2; Tabelle 1 -----	8-12
X	EP 2 944 640 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 18. November 2015 (2015-11-18)	1-7,13
A	Ansprüche 1-4; Beispiel 3; Tabellen 1-3 -----	8-12
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. September 2017	20/09/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Höfler, Thomas
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 944 641 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 18. November 2015 (2015-11-18) das ganze Dokument	1-13
A	----- DE 10 2014 202748 A1 (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND [DE]) 20. August 2015 (2015-08-20) Absatz [0069] -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/065499

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015172915 A1	19-11-2015	CN 106795331 A	31-05-2017
		DE 102014209255 A1	19-11-2015
		EP 3143081 A1	22-03-2017
		JP 2017514978 A	08-06-2017
		US 2017073508 A1	16-03-2017
		WO 2015172915 A1	19-11-2015
		DE 102014209239 A1	19-11-2015
CN 105884815 A	24-08-2016		
DE 102014209239 A1	19-11-2015		
EP 2947087 A1	25-11-2015		
ES 2620475 T3	28-06-2017		
JP 2015218168 A	07-12-2015		
KR 20150131986 A	25-11-2015		
PL 2947087 T3	31-07-2017		
PT 2947087 T	27-02-2017		
TW 201609771 A	16-03-2016		
US 2015329571 A1	19-11-2015		
US 2015329571 A1	19-11-2015		
		CN 105884815 A	24-08-2016
		DE 102014209239 A1	19-11-2015
		EP 2947087 A1	25-11-2015
		ES 2620475 T3	28-06-2017
		JP 2015218168 A	07-12-2015
		KR 20150131986 A	25-11-2015
		PL 2947087 T3	31-07-2017
		PT 2947087 T	27-02-2017
		TW 201609771 A	16-03-2016
		US 2015329571 A1	19-11-2015
		EP 2944640 A1	18-11-2015
CN 105884813 A	24-08-2016		
DE 102014209226 A1	19-11-2015		
EP 2944640 A1	18-11-2015		
ES 2607697 T3	03-04-2017		
JP 2015218167 A	07-12-2015		
KR 20150131984 A	25-11-2015		
PL 2944640 T3	31-08-2017		
PT 2944640 T	21-11-2016		
TW 201609770 A	16-03-2016		
US 2015329573 A1	19-11-2015		
EP 2944641 A1	18-11-2015	BR 102015010648 A2	15-12-2015
		CN 105884814 A	24-08-2016
		DE 102014209221 A1	19-11-2015
		EP 2944641 A1	18-11-2015
		JP 2015218169 A	07-12-2015
		KR 20150131985 A	25-11-2015
		PL 2944641 T3	31-07-2017
		RU 2015118038 A	10-12-2016
		US 2015329572 A1	19-11-2015
DE 102014202748 A1	20-08-2015	KEINE	