

(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
12. Januar 2012 (12.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/004140 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08L 7/00 (2006.01) *C08K* 3/36 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01) *C08K* 5/01 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP20 11/060615

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Juni 2011 (24.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10168646.7 7. Juli 2010 (07.07.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; Vahrenwalder Straße 9, 30165 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Christian** [DE/DE]; Steinwartskamp 69, 30826 Garbsen (DE).

(74) **Anwalt: FINGER, Karsten**; Continental Aktiengesellschaft, Patente und Lizenzen, 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V)



WO 2012/004140 A1

(54) **Title:** RUBBER BLEND

(54) **Bezeichnung :** KAUSCHUKMISCHUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a rubber blend, in particular for vehicle tyres and various types of belts and hoses. Said rubber blend is characterised by the following composition: 95 to 100 phr of at least one natural or synthetic polyisoprene; 41 to 50 phr of at least one carbon black; 3 to 15 phr of at least one process oil; 3 to 15 phr of at least one silicic acid; 1 to 7 phr of at least one adhesive resin and; other additives.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugluftreifen, Gurte, Riemen und Schläuche. Die Kautschukmischung ist durch folgende Zusammensetzung gekennzeichnet: - 95 bis 100 phr zumindest eines natürlichen oder synthetischen Polyisoprens und - 41 bis 50 phr zumindest eines Rußes und - 3 bis 15 phr zumindest eines Weichmacheröls und - 3 bis 15 phr zumindest einer Kieselsäure und - 1 bis 7 phr zumindest eines Klebharzes und - weitere Zusatzstoffe.

Beschreibung

5

Kautschukmischung

Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugluftreifen,
10 Gurte, Riemen und Schläuche.

Die Kautschukzusammensetzung des Laufstreifens bestimmt in hohem Maße die
Fahreigenschaften eines Reifens, insbesondere eines Fahrzeugluftreifens. Ebenso sind die
Kautschukmischungen, die in Riemen, Schläuchen und Gurten Verwendung vor allem in
15 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.

Zur Verbesserung der Fahreigenschaften wird beispielsweise der Laufstreifen eines
20 Fahrzeugluftreifens oft in zwei Teile geteilt, nämlich zum Einen in das
Laufstreifenoberteil, welches im direkten Kontakt zur Fahrbahn steht und als Cap
bezeichnet wird und zum Anderen in das darunter liegende Laufstreifenunterteil, welches
auch als Base bezeichnet wird.

Die Base hat dabei mehrere Aufgaben zu erfüllen. Durch den Einsatz einer Base soll der
25 Rollwiderstand des Reifens reduziert werden, so dass die eingesetzte Mischung eine
geringe Hysterese besitzen muss. Gleichzeitig muss die Kautschukmischung der Base eine
ausreichend hohe Klebrigkeit während des Reifenherstellungsprozesses aufweisen, damit
der Laufstreifen am Reifenunterbau haften bleibt. In vielen Kautschukmischungen für die
Cap wird aus verschiedenen Gründen eine relativ hohe Menge an Kieselsäure eingesetzt,
30 was wiederum dazu führt, dass das Laufstreifenoberteil keine oder nur eine sehr geringe
elektrische Leitfähigkeit besitzt. Hierbei muss die elektrische Leitfähigkeit des
Laufstreifens durch die Verwendung eines „Carbon Center Beams“ , d.h. ein die Cap

durchdringender leitfähiger Pfad aus einer elektrisch leitfähigen Gummimischung, die Ruß enthält, gewährleistet werden, was einen zusätzlichen Herstellungsaufwand bedeuten kann, wenn die Base-Mischung keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzt. In diesem Fall muss eine weitere zusätzliche Kautschukmischung verwendet werden. Neben all diesen Anforderungen muss ebenso die strukturelle Haltbarkeit gewährleistet sein. Aus ökologischen Gründen steht derzeit der geringe Rollwiderstand eines Fahrzeugluftreifens im Vordergrund, so dass die so genannten Handling-Eigenschaften lediglich eine untergeordnete Rolle spielen, sofern sie nicht die Sicherheit beim Fahren gefährden. Aus diesem Grund werden aktuell Kautschukmischungen für die Base verwendet, die eine geringe Steifigkeit besitzen.

Es ist bekannt, dass die oben genannten Anforderungen, wie geringe Hysterese, ausreichende Klebrigkeit, elektrische Leitfähigkeit und strukturelle Haltbarkeit, in einem Konflikt zueinander stehen und meist ein nur unbefriedigender Kompromiss gefunden werden kann, d.h. verbessert sich die eine Anforderung, so verschlechtert sich mindestens eine weitere Anforderung. So verlangt beispielsweise die Anforderung „geringe Hysterese“ eine Kautschukmischung mit geringem Füll- und hohem Vernetzungsgrad, was allerdings zu einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit und einer geringen strukturellen Haltbarkeit führt.

Ebenso besteht ein Zielkonflikt zwischen der Rissbeständigkeit (strukturelle Haltbarkeit) und der Hysterese (Rollwiderstand). Gleichzeitig muss die elektrische Leitfähigkeit ausreichend hoch sein, so dass der Gesamtreifen bestimmte Grenzwerte einhält.

Derartige Anforderungen sind auch bei technischen Gummiartikeln, wie Gurte und Riemen, zu finden.

Aus der EP 1 589 068 AI (D1) sind Kautschukmischungen für die Laufstreifenbase bekannt, welche eine Kombination von 5 bis 50 phr Butadienkautschuk und 50 bis 95 phr Polyisopren als Kautschukkomponente enthalten. Die Kautschukmischung enthält als einzige Füllstoffkomponente einen Aktivruß, vorzugsweise in Mengen von 55 bis 75 phr. Die Kautschukmischung hat eine hohe Flexibilität bei gleichzeitig hoher Steifigkeit, um dadurch die Handlingeigenschaften zu verbessern.

Zur Verbesserung des Chipping- und Chunking-Verhaltens eines Laufstreifens eines Fahrzeugluftreifens enthält die in EP 1 808 456 AI (D2) beschriebene Kautschukmischung 5 bis 80 phr eines Mineralölweichmachers und 5 bis 30 phr eines Harzes mit einem bestimmten Molekulargewicht und Erweichungspunkt, ebenso noch 5 bis 100 phr eines bestimmten Rußes. Eine Kautschukkomponente, welche in hohen Mengen verwendet wird, ist hierbei Styrolbutadienkautschuk.

In WO 2009/1 15383 AI (D3) wird eine Kautschukmischung, insbesondere für die Base eines Laufstreifens beschrieben, welche sich durch verbesserten Wärmearaufbau und verbessertes Abriebsverhalten auszeichnet. Die dort beschriebenen Kautschukmischungen enthalten lediglich 20 bis 40 phr eines Rußes.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, eine Kautschukmischung, insbesondere für Fahrzeugluftreifen mit Cap/Base-Aufbau des Laufstreifens, bereitzustellen, die die Konflikte zwischen geringer Hysterese, ausreichender Klebrigkeit, elektrischer Leitfähigkeit und struktureller Haltbarkeit auf einem höheren Niveau lösen kann und dadurch den Einsatz von Kautschukmischungen mit niedrigerer Hysterese, insbesondere für die Base eines Fahrzeugluftreifens, ermöglicht ohne dass der Herstellprozess des Reifens oder die weiteren Reifeneigenschaften negativ beeinflusst werden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Kautschukmischung mit folgender Zusammensetzung :

- 95 bis 100 phr zumindest eines natürlichen oder synthetischen Polyisoprens und
- 4 bis 50 phr zumindest eines Rußes und
- 3 bis 15 phr zumindest eines Weichmacheröls und
- 3 bis 15 phr zumindest einer Kieselsäure und
- 1 bis 7 phr zumindest eines Klebharzes und
- weitere Zusatzstoffe.

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 dabei stets auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke
5 bezogen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die Kombination von einem vergleichsweise hohen Gewichtsanteil an natürlichem und / oder synthetischem Polyisopren und 41 bis 50 phr eines Rußes und einer relativ geringen Menge an
10 Kieselsäure, Kautschukmischungen mit niedrigerer Hysterese, insbesondere für die Base eines Fahrzeugluftreifens ermöglicht werden, ohne dass der Herstellprozess des Reifens oder die weiteren Reifeneigenschaften negativ beeinflusst werden. Weiterhin zeigen sich überraschend eine gute Klebrigkeit und eine gute elektrische Leitfähigkeit. Dies gilt nicht nur für den Fahrzeuglaufstreifen, insbesondere für die Base, sondern auch für weitere
15 innere Reifenbauteile. Die Kautschukmischungen für die weiteren inneren Reifenbauteile werden im Folgenden zusammengefasst, und wie in der Reifentechnologie üblich, auch als body Compounds oder body-Mischungen bezeichnet.

Der Begriff Body-Mischung beinhaltet im Wesentlichen Seitenwand, Innenseele, Apex, Gürtel, Schulter, Gürtelprofil, Squeege, Karkasse, Wulstverstärker, weitere
20 Verstärkungseinlagen und / oder Bandage.

Weitere Anwendung findet die erfindungsgemäße Kautschukmischung in der Mischungsentwicklung für Riemen, Gurte und Schläuchen, da auch hier Anforderungen hinsichtlich geringer Hysterese, ausreichender Klebrigkeit, elektrischer Leitfähigkeit und
25 struktureller Haltbarkeit gestellt werden.

Die Kautschukmischung enthält 95 bis 100 phr, bevorzugt 98 bis 100 phr, zumindest eines natürlichen oder synthetischen Polyisoprens und 0 bis 5 phr, bevorzugt 0 bis 2 phr, eines weiteren polaren oder unpolaren Kautschuks.

30 Der polare oder unpolare Kautschuk ist dabei ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Butadien-Kautschuk und / oder Styrolbutadienkautschuk und / oder lösungspolymerisierter

Styrolbutadienkautschuk und / oder emulsionspolymerisierter Styrolbutadienkautschuk und / oder Flüssigkautschuken und / oder Halobutylkautschuk und / oder Polynorbornen und / oder Isopren-Isobutylene-Copolymer und / oder Ethylen-Propylen-Dien- Kautschuk und / oder Nitrilkautschuk und / oder Chloroprenkautschuk und / oder Acrylat-Kautschuk und / oder Fluorkautschuk und / oder Silikon-Kautschuk und / oder Polysulfidkautschuk und / oder Epichlorhydrinkautschuk und / oder Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer.

Insbesondere Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer, Butylkautschuk, Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk kommen bei der Herstellung von technischen Gummiartikeln zum Einsatz.

10 Bevorzugt ist es, wenn es sich bei dem weiteren polaren oder unpolaren Kautschuk um zumindest einen Butadienkautschuk handelt.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält 3 bis 15 phr, bevorzugt 3 bis 10 phr, besonders bevorzugt 3 bis 6 phr, Kieselsäure. Die gesamte Menge an Kieselsäure ist
15 hierbei in einer besonders vorteilhaften Ausführungsform durch ein Kupplungsagens, bevorzugt Silan, an die Polymermatrix angebunden.

Die in der Reifenindustrie eingesetzten Kieselsäuren sind in der Regel gefällte Kieselsäuren, die insbesondere nach ihrer Oberfläche charakterisiert werden. Zur Charakterisierung werden dabei die Stickstoff-Oberfläche (BET) gemäß DIN 66131 und
20 DIN 66132 als Maß für die innere und äußere Füllstoffoberfläche in m^2/g und die CTAB-Oberfläche gemäß ASTM D 3765 als Maß für die äußere Oberfläche, die oftmals als die kautschukwirksame Oberfläche angesehen wird, in m^2/g angegeben.

Erfindungsgemäß werden Kieselsäuren mit einer Stickstoff-Oberfläche zwischen 120 und 300 m^2/g , bevorzugt zwischen 150 und 250 m^2/g , und einer CTAB-Oberfläche zwischen
25 120 und 230 m^2/g , bevorzugt zwischen 140 und 200 m^2/g , eingesetzt.

Die Menge des vorteilhafterweise verwendeten Silans beträgt 0,1 bis 5 phr, bevorzugt 0,1 bis 2 phr. Als Silan-Kupplungsagenzien können dabei alle dem Fachmann für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten Silan-Kupplungsagenzien verwendet
30 werden. Es ist aber auch möglich, dass die Kieselsäure nicht angebunden wird, d.h. dass kein Kupplungsagens verwendet wird.

Die Verwendung von derart aktivierter Kieselsäure zeigt in den weiter unten aufgeführten Ausführungsbeispielen Vorteile hinsichtlich der Reißigenschaften.

Insbesondere für die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung als Base des Laufstreifens eines Reifens ist eine ausreichende Klebrigkeit der unvulkanisierten Mischung unbedingt notwendig, damit der Laufstreifen während des Herstellprozesses haften bleibt. Dazu müssen in der Kautschukmischung wenigstens 1 bis 5 phr eines Klebharzes vorhanden sein. Als Klebharze können natürliche oder synthetische Harze, wie Kohlenwasserstoffharze, eingesetzt werden, die als Klebrigmacher wirken. Die Kohlenwasserstoffharze können phenolisch, aromatisch oder aliphatisch sein. Bevorzugt sind die Klebharze ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kolophoniumharzen und deren Estern, Terpen-Phenol-Harzen, Alkin-Phenol-Harzen, Phenol-Harzen und Cumaron-Inden-Harzen, wobei Phenol-Harze für die vorliegende Erfindung besonders gut geeignet sind.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält weiterhin 3 bis 15 phr, bevorzugt 3 bis 10 phr, zumindest eines Weichmacheröls, wobei das Weichmacheröl bevorzugt ein Mineralöl ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus DAE (DestiUated Aromatic Extracts) und / oder RAE (Residual Aromatic Extract) und / oder TDAE (Treated DestiUated Aromatic Extracts) und / oder MES (Mild Extracted Solvents) und / oder naphthenische Öle. Es ist vorteilhaft er Kautschukmischung für die Base eines Laufstreifens ein Weichmacheröl hinzuzufügen, da im fertigen Reifen Weichmacher generell entsprechend dem Konzentrationsgefälle migrieren und die Migration durch die genannte Maßnahme begrenzt werden kann. Es hat sich ein positiver Einfluss auf das Rollwiderstandsverhalten gezeigt, wenn das Weichmacheröl einen relativ niedrige Glasübergangstemperatur (T_g) hat. Daher ist die Verwendung von MES überaus bevorzugt, die von TDAE sehr bevorzugt und die von RAE bevorzugt.

Es können in der Kautschukmischung noch 0 bis 5 phr zumindest eines weiteren zusätzlichen Weichmachers vorhanden sein. Dieser weitere Weichmacher kann ein synthetischer Weichmacher und / oder eine Fettsäure und / oder ein Fettsäurederivat und /

oder ein Harz und / oder ein Faktis und / oder ein Pflanzenöl oder ein BTL-Öl (Biomass-To-Liquid) sein.

Erfindungswesentlich ist weiterhin, dass die Kautschukmischung 41 bis 50 phr zumindest
5 eines Rußes enthält. Bevorzugt ist hierbei, wenn der Ruß eine Iodzahl gemäß ASTM D
1510 zwischen 60 und 300 g / kg, bevorzugt zwischen 80 und 130 g / kg und eine DBP-
Zahl gemäß ASTM D 2414 zwischen 80 und 200 cm³/100g, bevorzugt zwischen 100 und
140 cm³/100g, besitzt. Die Iodzahl gemäß ASTM D 1510 wird auch als
Iodabsorptionszahl bezeichnet. Die DBP-Zahl gemäß ASTM D 2414 bestimmt das
10 spezifische Absorptionsvolumen eines Rußes oder eines hellen Füllstoffes mittels
Dibutylphthalat. Die Verwendung eines derartigen Rußes zeigt Vorteile hinsichtlich des
Abriebverhaltens des gesamten Laufstreifens, da über den Rücklauf während des
Reifenherstellprozesses geringe Mengen des Rußes der Base in die Kautschukmischung
der Cap gelangen. Reifenversuche haben gezeigt, dass schon derart geringe Mengen (ca. 1
15 bis 3 phr) in der Cap dazu führen, dass sich bei Verwendung von Rußen mit anderen als
den oben genannten Iod- und DBP-Zahlen der Abrieb deutlich verschlechtert.

Des Weiteren enthält die Kautschukmischung bevorzugt noch 0,1 bis 10 phr, besonders
bevorzugt 0,2 bis 8 phr, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 4 phr, Zinkoxid.
20 Es ist üblich, einer Kautschukmischung für die Schwefelvernetzung mit
Vulkanisationsbeschleunigern Zinkoxid als Aktivator meist in Kombination mit Fettsäuren
(z. B. Stearinsäure) zuzusetzen. Der Schwefel wird dann durch Komplexbildung für die
Vulkanisation aktiviert. Das herkömmlicherweise verwendete Zinkoxid weist dabei in der
Regel eine BET-Oberfläche von weniger als 10 m²/g auf. Es kann aber auch so genanntes
25 nano-Zinkoxid mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 60 m²/g verwendet werden.

Weiterhin enthält die Kautschukmischung noch weitere Zusatzstoffe.

Weitere Zusatzstoffe beinhaltet im Wesentlichen das Vernetzungssystem (Vernetzer,
Beschleuniger und Verzögerer), Ozonschutzmittel, Alterungsschutzmittel,
30 Mastikationshilfsmittel und weitere Aktivatoren.

Der Mengenanteil der Gesamtmenge an weiteren Zusatzstoffen beträgt 2 bis 50 phr, bevorzugt 4 bis 20 phr.

Die Vulkanisation der Kautschukmischung wird in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefelspendern durchgeführt, wobei einige Schwefelspender zugleich als Vulkanisationsbeschleuniger wirken können. Schwefel oder Schwefelspender werden im letzten Mischungsschritt in den vom Fachmann gebräuchlichen Mengen (0,4 bis 4 phr, Schwefel bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 2,5 phr) der Kautschukmischung zugesetzt. Zur Kontrolle der erforderlichen Zeit und / oder Temperatur der Vulkanisation und zur Verbesserung der Vulkanisateigenschaften kann die Kautschukmischung vulkanisationsbeeinflussende Substanzen wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer, die erfindungsgemäß in den obig beschriebenen Zusatzstoffen enthalten sind, und Vulkanisationsaktivatoren, wie obig beschrieben, enthalten.

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 dem Vulkanisationssystem (Schwefel und vulkanisationsbeeinflussende Substanzen) hergestellt wird. Durch Zugabe des Vulkanisationssystems in einer letzten Mischstufe wird die Fertigmischung erzeugt. Die Fertigmischung wird z.B. durch einen Extrusionsvorgang weiterverarbeitet und in die entsprechende Form gebracht.

Der Erfindung liegt weiterhin die Aufgabe zu Grunde, obig beschriebene Kautschukmischung, zur Herstellung von Fahrzeugluftreifen, insbesondere zur Herstellung der Base des Laufstreifens eines Reifens und / oder einer Body-Mischung eines Reifens und zur Herstellung von Riemen, Gurten und Schläuchen zu verwenden.

Zur Verwendung in Fahrzeugluftreifen wird die Mischung bevorzugt in die Form eines Laufstreifens gebracht und bei der Herstellung des Fahrzeugreifenrohlings wie bekannt aufgebracht. Der Laufstreifen kann aber auch in Form eines schmalen Kautschukmischungstreifens auf einen Reifenrohling aufgewickelt werden. Ist der

Laufstreifen, wie eingangs beschrieben, zweigeteilt, so findet die Kautschukmischung bevorzugt Anwendung als Mischung für die Base.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung zur Verwendung als Body-Mischung in Fahrzeugreifen erfolgt wie bereits für den Laufstreifen beschrieben. Der Unterschied liegt in der Formgebung nach dem Extrusionsvorgang. Die so erhaltenen Formen der erfindungsgemäßen Kautschukmischung für eine oder mehrere unterschiedliche Body-Mischungen dienen dann dem Aufbau eines Reifenrohlings. Zur Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung in Riemen und Gurten, insbesondere in Fördergurten, wird die extrudierte Mischung 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. Hierbei ist beispielsweise ebenso eine ausreichende Klebrigkeit relevant, damit sich ein guter Haftverbund zwischen den einzelnen Schichten oder zwischen der Kautschukmischung und den Festigkeitsträgern bilden kann.

Die Erfindung soll nun anhand von Vergleichs- und Ausführungsbeispielen, die in Tabellen 1 zusammengefasst sind, näher erläutert werden. Erfindungsgemäße Mischungen beginnen mit „E“, während die Vergleichsmischungen mit „V“ gekennzeichnet sind. Bei sämtlichen in der Tabelle enthaltenen Mischungsbeispielen sind die angegebenen Mengenangaben Gewichtsteile, die auf 100 Gewichtsteile Gesamtkautschuk bezogen sind (phr).

Die Mischungsherstellung erfolgte unter üblichen Bedingungen in zwei Stufen in einem Labortangentialmischer. Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch Vulkanisation hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften bestimmt. Für die obig beschriebenen Tests an Prüfkörpern wurden folgende Testverfahren angewandt:

- Shore-A-Härte bei Raumtemperatur (RT) gemäß DIN 53 505
- Rückprallelastizität bei Raumtemperatur (RT) und 70°C gemäß DIN 53 512

- Spannungswerte (Modul) bei 100 % und 200 % Dehnung bei Raumtemperatur (RT) gemäß DIN 53 504
- Zugfestigkeit bei Raumtemperatur (RT) gemäß DIN 53 504
- Weiterreißwiderstand nach Graves bei Raumtemperatur (RT) gemäß DIN 53 515
- 5 • Reißenergie bei Raumtemperatur (RT) gemäß DIN 53 448
- Reißdehnung bei Raumtemperatur (RT) gemäß DIN 53 504
- dynamischer Speichermodul E' bei 55 °C gemäß DIN 53 513 bei 8% Dehnung
- Durchgangswiderstand gemäß Norm DIN IEC 93

10

^a SMR 10^b High-cis Polybutadien , eis-Anteil ≥ 95 Gew. -%15 ^c VN3, Fa. Evonik^d TESP^e MES^f Phenolharz, Koresin[®], Fa. BASF^g Alterungsschutzmittel, Ozonschutzwachs, Stearinsäure, CTP20 ^j Sulfenamidbeschleuniger, CBS

25

30

35

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
Polyisopren ^a	phr	100	100	80	100	100	100	100	100
BR ^b	phr	--	--	20	--	--	--	--	--
Kieselsäure ^c	phr	4	--	--	--	--	4	4	4,5
Silan ^d	phr	0,5	--	--	--	--	0,5	--	0,5
Ruß, N339	phr	38	41	41	41	59	41	41	44
Weichmacherör	phr	1	1	1	6	9	5	5	8
Klebharz ^f	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	phr	3	3	3	3	3	3	3	3
Weitere Zusatzstoffe ^g	phr	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Beschleuniger ^h	phr	2,4	2,4	2,4	2,4	3	2,4	2,4	2,6
Schwefel	phr	2,1	2,1	2,1	2,1	2,5	2,1	2,1	2,2
Eigenschaft	Einheit	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
Härte RT	ShA	59	60	61	59	65	60	59	61
Rückprall RT	%	59	58	16	59	46	58	55	58
Rückprall 70°C	%	72	71	72	74	61	73	68	73
Modul 100%	MPa	2,1	2,4	2,3	2,3	3,6	2,4	2,3	2,5
Modul 200%	MPa	6,4	7	6,8	7	11,2	7,4	6,7	7,5
E' 55°C, 8%	MPa	4,5	4,7	5	4,3	6,3	4,6	4,5	4,7
Reißfestigkeit	MPa	24	24	21	23	21	21	21	21
Reißdehnung	%	490	470	430	460	350	430	430	410
Reißenergie	MJ/m ³	3,2	3,1	3,1	2,6	2,9	3,1	3,1	3
Weiterreißwiderstand	N/mm	62	49	37	48	56	51	52	50
Durchgangswiderstand	Q*cm	5E +08	2E +04	2E +04	3E +04	2E +03	3E +04	3E +04	1E +04

Untersuchungen haben ergeben, dass für die Kautschukmischung der Base eines Laufstreifens eines Fahrzeugluftreifens, der Wert des Rückpralls bei 70°C mit dem Rollwiderstandverhalten und die Härte bei RT mit dem Handling korreliert sind. Als

5 Parameter für die strukturelle Haltbarkeit haben sich die Reißenergie und der Weiterreißwiderstand als physikalische Mischungsparameter zur Charakterisierung der Rissbeständigkeit bewährt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist die Optimierung von geringster Hysterese unter Beibehaltung der Rissbeständigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit zu erreichen, bei ausreichend guter Klebrigkeit.

10 So ist beispielsweise aus Tabelle 1 zu erkennen, dass durch die Reduzierung des Füllstoffgehaltes die Hysterese gesenkt werden kann (Vergleich von Mischung V5 und den restlichen Mischungen). Zwischen 41 phr Ruß und 38 phr Ruß nimmt die elektrische Leitfähigkeit sehr überraschend sprunghaft um ca. vier Zehnerpotenzen ab (Mischung VI und E1, E2). Über 50 phr Ruß nimmt allerdings überraschenderweise der Rückprall sehr

15 stark ab (Mischung V5) und kann nicht mehr durch stärkere Vernetzung plus Weichmacheröl gegenkompensiert werden, ohne dass die Rissbeständigkeit signifikant schlechter wird. Weiterhin zeigt sich durch den Zusatz von vergleichsweise geringen Mengen an aktivierter Kieselsäure eine bessere Rissbeständigkeit. Werden die Mischungen VI bis V4 und E1 bis E3, welche einen ähnlichen Wert für den Rückprall haben,

20 betrachtet, so haben die Mischungen VI und E1 bis E3 höhere Werte für die Reißenergie und den Weiterreißwiderstand, als die entsprechende Mischungen ohne Kieselsäure V2 bis V4. Das Weglassen des Aktivators in Form des Kupplungsagens resultiert in einem geringeren Wert für den Rückprall, ohne dass sich die anderen Eigenschaften verbessern (Mischungen E1 und E2). Weiterhin zeigt sich, dass es vorteilhaft ist Polyisopren in

25 Mengen von über 95 phr zu verwenden. Die Rissbeständigkeit einer derartigen Mischung übertrifft diejenige deutlich, welche mehr als 5 phr eines weiteren Kautschuks enthält (Mischungen V2 und V3).

Anhand der Tabelle 1 ist daher zusehen, dass nur die erfindungsgemäßen Mischungen E1 bis E3 die in der vorliegenden Erfindung gestellte Aufgabe zufriedenstellen lösen können.

Patentansprüche

1. Kautschukmischung, **gekennzeichnet durch** folgende Zusammensetzung:
 - 95 bis 100 phr zumindest eines natürlichen oder synthetischen Polyisoprens
5 und
 - 41 bis 50 phr zumindest eines Rußes und
 - 3 bis 15 phr zumindest eines Weichmacheröls und
 - 3 bis 15 phr zumindest einer Kieselsäure und
 - 1 bis 7 phr zumindest eines Klebharzes und
 - 10 - weitere Zusatzstoffe.

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das sie 98 bis 100 phr eines natürlichen oder synthetischen Polyisoprens enthält.

- 15 3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kieselsäure durch ein Kupplungsagens aktiviert ist.

4. Kautschukmischung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kupplungsagens ein Silan ist.
20

5. Kautschukmischung Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des Silans 0,1 bis 5 phr beträgt.

6. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Kieselsäure 3 bis 10 phr beträgt.
25

7. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 3 bis 10 phr eines Weichmacheröls enthält.

- 30 8. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Weichmacheröl ein Mineralöl ist.

9. Kautschukmischung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mineralöl MES ist.
- 5
10. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Ruß eine Iod-Absorptionszahl gemäß ASTM D 1510 von 60 bis 300 g/kg und eine DPB-Zahl gemäß ASTM D 2414 von 80 bis 200 cm³/100 g hat.
- 10
11. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Klebharz ein Phenolharz ist.
12. Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung eines Fahrzeugluftreifens.
- 15
13. Verwendung einer Kautschukmischung nach Anspruch 12 zur Herstellung eines Laufstreifens oder einer Body-Mischung eines Fahrzeugluftreifens.
14. Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung eines Gurtes, Riemens oder Schlauches.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/060619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08L7/00 C08L9/00 C08K3/04 C08K3/36 C08K5/01
 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)
 C08K 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 practical, search terms used)
 EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	EP 2 022 823 A2 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 11 February 2009 (2009-02-11) abstract; Claims; table 1 paragraphs [0026] , [0039] , [0043] , [0044] -----	I - 4,6-9 , II- 13
A	EP 2 090 615 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 19 August 2009 (2009-08-19) abstract; Claims 1-3 , 13; table 1 -----	1-14
Y	EP 1 876 203 A2 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 9 January 2008 (2008-01-09) abstract; Claims; table 1 paragraphs [0049] , [0060] - [0061] , [0072] -----	1-14
	-/- .	

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 document 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 9 August 2011	Date of mailing of the international search report 17/08/2011
---	---

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 Mettler, Rolf-Martin
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/060619

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	wo 2009/115383 AI (CONTINENTAL REI FEN DEUTSCHLAND [DE] ; DE-RIVA PEREZ JULIAN [DE] ; WEBER) 24 September 2009 (2009-09-24) cited in the applicati on abstract; Claims 1,22 ,29-33 ; tabl e 1 page 4, line 30 - line 31 -----	1-14
Y	us 6 310 144 BI (INUI NAOKI [JP] ET AL) 30 October 2001 (2001-10-30) abstract; tabl e 1 col umn 1, line 7 - line 14 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/060619
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2022823	A2	11-02-2009	BR PI0803430 A2 14-04-2009
			CN 101362842 A 11-02-2009
			JP 2009041018 A 26-02-2009
			US 2009043039 AI 12-02-2009

EP 2090615	AI	19-08-2009	BR PI0900484 A2 29-09-2009
			US 2009209690 AI 20-08-2009

EP 1876203	A2	09-01-2008	CN 101100532 A 09-01-2008
			EP 2141199 A2 06-01-2010
			US 2008009570 AI 10-01-2008

WO 2009115383	AI	24-09-2009	CN 101977758 A 16-02-2011
			DE 102008015023 AI 24-09-2009
			EP 2257423 AI 08-12-2010
			US 2011071245 AI 24-03-2011

US 6310144	B1	30-10-2001	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/060619

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08L7/00 C08L9/00 C08K3/04 C08K3/36 C08K5/01
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfverfahren (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08K C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfverfahren 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.
X	EP 2 022 823 A2 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 11. Februar 2009 (2009-02-11) Zusammenfassung; Ansprüche; Tabelle 1 Absätze [0026], [0039], [0043], [0044] -----	I - 4,6-9 , II- 13
A	EP 2 090 615 A1 (GOODYEAR TIRE & RUBBER [US]) 19. August 2009 (2009-08-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1-3, 13; Tabelle 1 -----	1-14
Y	EP 1 876 203 A2 (SUMITOMO RUBBER IND [JP]) 9. Januar 2008 (2008-01-09) Zusammenfassung; Ansprüche; Tabelle 1 Absätze [0049], [0060] - [0061], [0072] ----- -/- .	1-14

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" älteres Dokument, 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 anderen 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
9. August 2011	17/08/2011

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 Mettler, Rolf-Martijn
--	--

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2009/115383 AI (CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND [DE] ; DE-RIVA PEREZ JULIAN [DE] ; WEBER) 24. September 2009 (2009-09-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1,22 ,29-33 ; Tabelle 1 Seite 4, Zeile 30 - Zeile 31 -----	1-14
Y	US 6 310 144 BI (INUI NAOKI [JP] ET AL) 30. Oktober 2001 (2001-10-30) Zusammenfassung; Tabelle 1 Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 14 -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/060619

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2022823	A2	11-02-2009	BR PI0803430 A2 14-04-2009
			CN 101362842 A 11-02-2009
			JP 2009041018 A 26-02-2009
			US 2009043039 AI 12-02-2009

EP 2090615	AI	19-08-2009	BR PI0900484 A2 29-09-2009
			US 2009209690 AI 20-08-2009

EP 1876203	A2	09-01-2008	CN 101100532 A 09-01-2008
			EP 2141199 A2 06-01-2010
			US 2008009570 AI 10-01-2008

WO 2009115383	AI	24-09-2009	CN 101977758 A 16-02-2011
			DE 102008015023 AI 24-09-2009
			EP 2257423 AI 08-12-2010
			US 2011071245 AI 24-03-2011

US 6310144	B1	30-10-2001	KEINE
