



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 16 704 T2 2005.12.15

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 110 998 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 16 704.6

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 127 057.8

(96) Europäischer Anmeldetag: 11.12.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 27.06.2001

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 15.12.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 15.12.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08K 3/36

C08L 19/00, B60C 1/00, C08G 77/442

(30) Unionspriorität:  
**9916104 20.12.1999 FR**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:  
**Société de Technologie Michelin,  
Clermont-Ferrand, FR; Michelin Recherche et  
Technique S.A., Granges-Paccot, CH**

(72) Erfinder:  
**Robert, Pierre, 63170 Perignat-Les-Sarlieve, FR;  
Cabiloch, Jean-Luc, 63119 Chateaugay, FR; Favrot,  
Jean-Michel, 63800 Cournon-d'Auvergne, FR**

(74) Vertreter:  
**BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538  
München**

(54) Bezeichnung: **Vulkanisierbare Kautschukmischung zur Herstellung eines Luftreifens und Luftreifen, dessen Laufstreifen eine solche Zusammensetzung enthält**

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

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine vulkanisierbare Kautschukmischung, die für die Herstellung von Luftreifen verwendet werden kann, ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen und einen Luftreifen, dessen Laufstreifen eine solche Zusammensetzung umfasst, wobei die Zusammensetzung im vulkanisierten Zustand verbesserte Hystereseeigenschaften und bessere physikalische Eigenschaften aufweist und die Verarbeitbarkeit im unvulkanisierten Zustand gleichzeitig zufrieden stellend bleibt.

**[0002]** Seitdem die Kraftstoffeinsparung und die Notwendigkeit des Umweltschutzes Priorität erlangt haben, ist es wünschenswert, Mischungen mit guten mechanischen Eigenschaften und einer möglichst geringen Hysterese herzustellen, um sie in Form von Kautschukmischungen einzusetzen zu können, die zur Herstellung verschiedener Halbfertigprodukte verwendbar sind, die beim Aufbau von Luftreifen eingesetzt werden, wie z.B. Unterplatten, Reifenflanken oder Laufstreifen, um so Luftreifen zu erhalten, die einen geringeren Rollwiderstand aufweisen.

**[0003]** Zur Erreichung dieses Ziels wurden bereits zahlreiche Lösungen angegeben, die insbesondere darin bestehen, die Struktur der Dienpolymere und Diencopolymeren am Ende der Polymerisation mit Funktionalisierungsmitteln, Kupplungsmitteln oder Mitteln zur sternförmigen Verzweigung zu modifizieren. Diese Lösungen waren in sehr überwiegender Mehrheit auf die Verwendung von funktionalisierten Polymeren gerichtet, die gegenüber Ruß wirksam sind, um zwischen dem modifizierten Polymer und dem Ruß eine gute Wechselwirkung zu erzielen.

**[0004]** Als erläuterndes Beispiel für diesen Stand der Technik der verstärkenden Füllstoffe, die aus Ruß bestehen, ist beispielsweise das Patent US-A-3 135 716 zu nennen, das die Umsetzung von am Kettenende lebenden Dienpolymeren mit einem polyfunktionellen organischen Kupplungsmittel zur Herstellung von Polymeren mit verbesserten Eigenschaften beschreibt. Es kann auch das amerikanische Patent US-A-3 244 664 genannt werden, das die Verwendung von Tetraalkoxysilanen als Kupplungsmittel oder Mittel zur sternförmigen Verzweigung von Dienpolymeren offenbart.

**[0005]** Die Verwendung von Kieselsäure als verstärkenden Füllstoff in vulkanisierbaren Kautschukmischungen, die insbesondere für den Aufbau von Laufstreifen von Luftreifen vorgesehen sind, ist schon lange üblich. Diese Verwendung blieb jedoch sehr begrenzt, da einige physikalische Eigenschaften dieser Zusammensetzungen und insbesondere die Abriebfestigkeit unzureichend sind.

**[0006]** Zur Lösung dieser Probleme wurde daher vorgeschlagen, anstelle der nicht funktionalisierten, bis dahin verwendeten Polymere funktionalisierte Dienpolymere zu verwenden und insbesondere Polymere, die mit Alkoxy silanerivaten, beispielsweise Tetraethoxysilanen, funktionalisiert sind. Es kann beispielsweise das amerikanische Patent US-A-5 066 721 angegeben werden, in dem eine Kautschukmischung beschrieben ist, die ein Dienpolymer enthält, das mit einem Alkoxy silan funktionalisiert wurde, welches mindestens eine nicht hydrolysierbare Alkoxygruppe enthält, wobei es somit möglich ist, das Polymerisationslösungsmitel durch Strippen mit Wasserdampf zu entfernen.

**[0007]** Ein Nachteil solcher Funktionalisierungen besteht jedoch in den damit verbundenen Kupplungsreaktionen, die es im Allgemeinen erforderlich machen, einen Überschuss an Alkoxy silan zu verwenden und/oder innig zu vermischen, um diese Kupplungsreaktionen zu minimieren.

**[0008]** Ein weiterer Nachteil dieser Reaktionen besteht in dem späteren Arbeitsgang des Strippen mit Wasserdampf, der erforderlich ist, um das Polymerisationslösungsmitel zu entfernen.

**[0009]** Die Erfahrung zeigt nämlich ganz allgemein, dass die erhaltenen funktionalisierten Polymere beim Arbeitsgang des Strippen ihre Makrostruktur verändern, was zu einer deutlichen Verschlechterung ihrer Eigenschaften führt, oder zumindest dazu, als Funktionalisierungsmittel ein Alkoxy silan aus einer begrenzten Gruppe zu verwenden, beispielsweise der in der oben genannten Druckschrift US-A-5 066 721 beschriebenen Gruppe.

**[0010]** Aus dem Genannten geht hervor, dass die Verwendung von Dienpolymeren, die eine Alkoxy silanfunktion enthalten, zur Herstellung von Kautschukmischungen, die als verstärkenden Füllstoff Kieselsäure enthalten, trotz der besseren physikalischen Eigenschaften dieser Zusammensetzungen nicht wünschenswert ist.

**[0011]** Deswegen wurden andere Funktionalisierungsreaktionen untersucht, um solche Kautschukmischun-

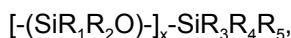
gen herstellen zu können.

**[0012]** Es ist beispielsweise das französische Patent FR-A-2 740 778 der Anmelderin zu nennen, in dem die Verwendung von Dienpolymeren offenbart wird, die am Kettenende eine Silanolfunktion oder einen Polysiloxanblock mit endständiger Silanolgruppe aufweisen. Es wird beispielsweise ein Funktionalisierungsmittel eingesetzt, das aus einem cyclischen Polysiloxan besteht, wie Hexamethylcyclotrisiloxan. Die erhaltenen funktionalisierten Polymere können aus dem Reaktionsmedium, in dem sie gebildet wurden, durch Extraktion des Lösungsmittels mit Wasserdampf abgetrennt werden, ohne dass ihre Makrostruktur und somit ihre physikalischen Eigenschaften beeinträchtigt werden.

**[0013]** Diese funktionalisierten Polymere sollen in vulkanisierte Zusammensetzungen eingebbracht werden, die als verstärkenden Füllstoff hauptsächlich Kieselsäure enthalten, wobei sie beispielsweise einen Verschnitt von Kieselsäure und Ruß enthalten können. Es konnte gezeigt werden, dass diese Polymere zu Gummieigenschaften und insbesondere Hystereseeigenschaften und Verstärkungseigenschaften in vulkanisiertem Zustand führen, die im Vergleich mit Zusammensetzungen auf der Basis von nicht funktionalisierten Dienpolymeren besser sind und die zumindest genauso gut sind wie die Eigenschaften von Zusammensetzungen auf der Basis von Dienpolymeren, die eine Alkoxy silanfunktion besitzen.

**[0014]** Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Verbesserung der Hystereseeigenschaften und Verstärkungseigenschaften im vulkanisierten Zustand im Vergleich mit diesen Vergleichszusammensetzungen mit einer Erhöhung der Mooney-Viskosität der getesteten Zusammensetzungen im nicht vulkanisierten Zustand einhergeht, d.h. die Verarbeitungsfähigkeit schlechter ist.

**[0015]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, diesem Tatbestand abzuholen, und sie wird gelöst, weil die Anmelderin in überraschender Weise festgestellt hat, dass eine Kautschukmischung, die einen hellen verstärkenden Füllstoff und mindestens ein Dienblockcopolymer enthält, das mit dem hellen verstärkenden Füllstoff wechselwirken soll und das an mindestens einem Kettenende einen Polysiloxanblock aufweist, der von einer Trialkylsilylgruppe begrenzt wird, wobei der Block der folgenden Formel entspricht:



worin  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten und  $x$  eine natürliche, von Null verschiedene ganze Zahl ist, zu Hystereseeigenschaften bei kleinen und großen Deformationen führt, die mit den Eigenschaften vergleichbar sind, die mit den oben genannten funktionalisierten Dienpolymeren erreicht werden, und gleichzeitig im unvulkanisierten Zustand Bearbeitungseigenschaften aufweist, die besonders vorteilhaft sind, da sie den Eigenschaften ähneln, die mit einer Zusammensetzung auf der Basis eines nicht funktionalisierten Dienpolymers erhalten werden.

**[0016]** Die Molmasse des Polysiloxanblocks oder jedes Polysiloxanblocks liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 5000 g/mol.

**[0017]** Das Dienblockcopolymer wird durch Umsetzung eines ersten Reaktanten, der aus einem Dienpolymer besteht, mit einem zweiten Reaktanten hergestellt, der aus einem funktionalisierten Polysiloxan besteht. Es wird darauf hingewiesen, dass diese Reaktion kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann.

**[0018]** Das Blockcopolymer kann auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt werden:

- Die erste Art besteht darin, ein lebendes Dienpolymer mit einem Polysiloxanblock umzusetzen, der am Kettenende eine Si-Cl-Funktion aufweist. Genauer wird auf das lebende Polymer ein anderes Polymer gepropft, dass das Polysiloxan enthält und dass auf anionischem Weg mit einem Initiator erhalten wird, der als Carbanion eine Alkylgruppe aufweist;
- die zweite Art ist eine sequentielle Polymerisation. Man polymerisiert zunächst ein oder mehrere Monomere, um einen ersten Block herzustellen, der aus einem lebenden Dienpolymer besteht, worauf dieser erste Block in einem polaren Lösungsmittel mit einem cyclischen Siloxan umgesetzt wird, das anionisch unter Bildung mindestens eines zweiten Blocks polymerisiert. Am Ende dieser Polymerisation wird das auf diese Weise erhaltene Copolymer mit einem Trialkylchlorsilan funktionalisiert.

**[0019]** Für eine Beschreibung dieser sequentiellen Polymerisation kann auf das französische Patent FR-A-2 740 778 verwiesen werden, wobei der erste Block bzw. der zweite Block beispielsweise durch Copolymerisation von Butadien und Styrol bzw. Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan hergestellt wird.

**[0020]** Es wird darauf hingewiesen, dass es bei der oben für die Herstellung des Blockcopolymers angegebenen ersten Art möglich ist, ein polares Lösungsmittel in einer geringeren Menge in das Reaktionsmedium einzubringen.

**[0021]** \* Hinsichtlich des ersten Reaktanten werden unter einem Dienpolymer beliebige Homopolymere, die durch Polymerisation eines konjugierten Dienmonomers mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen hergestellt werden, oder beliebige Copolymeren verstanden, die durch Copolymerisation eines oder mehrerer konjugierter Diene miteinander oder mit einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Im Falle der Copolymeren enthalten diese 20 bis 99 Gew.-% Dieneinheiten und 1 bis 80 Gew.-% vinylaromatische Einheiten.

**[0022]** Als konjugierte Diene sind insbesondere 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Di-(C<sub>1-5</sub>-alkyl)-1,3-butadiene, beispielsweise 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,3-Diethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-ethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-isopropyl-1,3-butadien, Phenyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien und 2,4-Hexadien zu nennen.

**[0023]** Von den vinylaromatischen Verbindungen sind insbesondere Styrol, ortho-, meta-, oder para-Methylstyrol, das handelsübliche "Vinyltoluol"-Gemisch, p-t-Butylstyrol, Methoxystyrol, Vinylmesitylen, Divinylbenzol und Vinylnaphthalin geeignet.

**[0024]** Als Dienpolymer sind besonders bevorzugt geeignet:

- die Polybutadiene, insbesondere Polybutadiene mit einem Gewichtsanteil von 1,2-Einheiten von 4 bis 80 %,
- Polyisoprene, deren Gehalt an Vinyleinheiten unter 80 % liegt,
- Butadien-Styrol-Copolymeren, insbesondere Copolymeren, die einerseits einen Gewichtsanteil an Styrol von 4 bis 50 % und insbesondere 20 bis 40 % und andererseits einen Gewichtsanteil von 1, 2- und trans-1,4-Bindungen von 4 bis 65 % bzw. 30 bis 80 % aufweisen,
- Butadien-Isopren-Copolymeren, insbesondere Copolymeren mit einem Gewichtsanteil an Isopren von 5 bis 90% und einer Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>), die im Bereich von -80 bis -20 °C liegen kann;
- Isopren-Styrol-Copolymeren, insbesondere Copolymeren, die einen Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und einen Gehalt an Vinyleinheiten unter 90 % aufweisen,
- Butadien-Styrol-Isopren-Terpolymeren und insbesondere Terpolymeren mit einem Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, einem Isoprengehalt von 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%, einem Butadiengehalt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, einem Gehalt an 1,2-Einheiten des Butadienteils von 4 bis 85 Gew.-%, einem Gehalt an trans-1,4-Einheiten des Butadienteils von 6 bis 80 Gew.-%, einem Gehalt an 1,2- und 3,4-Einheiten des Isoprenteils von 5 bis 70 Gew.-% und einem Gehalt an trans-1,4-Einheiten des Isoprenteils von 10 bis 50 Gew.-%.

**[0025]** Dieses Diencopolymer, das den ersten Reaktanten bildet, wird vorzugsweise auf anionischem Weg mit einem monofunktionellen oder difunktionellen Initiator hergestellt, je nachdem, ob für das Blockcopolymer ein Polysiloxanblock mit endständiger Trialkylsilylgruppe an einem oder an beiden Kettenenden gebildet werden soll. Dieser Initiator ist beispielsweise eine Alkyllithium-Verbindung und vorzugsweise n-Butyllithium oder ein Lithiumamid.

**[0026]** \* Das funktionalisierte Polysiloxan (2. Reaktant) trägt an einem Kettenende eine Halogeno-organosilanfunktion und am anderen Ende eine Trialkylsilylfunktion.

**[0027]** Es wird in einem ersten Schritt durch Polymerisation eines cyclischen Siloxan erhalten, die mit einer Metall-organischen Verbindung initiiert wird, die eine Kohlenstoff-Metall-Bindung aufweist, vorzugsweise einer Lithium-organischen Verbindung, worauf in einem zweiten Schritt das erhaltene Polysiloxan mit einem Dihalogeno-organosilan funktionalisiert wird.

**[0028]** Zur Herstellung dieses zweiten Reaktanten wird vorzugsweise als cyclisches Siloxan das Hexamethylcyclotrisiloxan, als Initiator das n-Butyllithium und als Funktionalisierungsmittel für das Polysiloxan das Dichlor-dimethylsilan verwendet.

**[0029]** Der Polysiloxanblock oder jeder Polysiloxanblock besteht also aus Polydimethylsiloxan (in der folgenden Beschreibung als PDMS abgekürzt), das eine endständige Trialkylsilylgruppe aufweist.

**[0030]** Nach verschiedenen Ausführungsformen zur Herstellung dieses zweiten Reaktanten können zur Her-

stellung eines Polysiloxan, dessen endständige Trialkylsilylgruppe eine sek-Butylgruppe, n-Propylgruppe bzw. Ethylgruppe enthält, als Initiator sek-Butyllithium, n-Propyllithium oder Ethyllithium verwendet werden.

**[0031]** Eine erfindungsgemäße Kautschukmischung wird hergestellt, indem das Blockcopolymer, das mindestens einen mit einer Trialkylsilylgruppe abgeschlossenen Polysiloxanblock enthält, in einer thermomechanischen Verarbeitung einerseits mit einem hellen verstärkenden Füllstoff, der in dem verwendeten verstärkenden Füllstoff den Hauptanteil bildet, und andererseits mit Zusatzstoffen vermischt wird, die für die Herstellung einer vulkanisierten Kautschukmischung geeignet sind.

**[0032]** Nach verschiedenen Ausführungsformen der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird das Blockcopolymer im Verschnitt mit einem oder mehreren herkömmlich in Luftreifen verwendeten Elastomeren eingesetzt, z.B. Naturkautschuk oder einem Verschnitt von Naturkautschuk und einem synthetischen Elastomer, oder einem weiteren, gegebenenfalls gekuppelten und/oder sternförmig verzweigten oder ganz oder teilweise mit einem Block, der von einem mit einer Trialkylsilylgruppe abgeschlossenen Polysiloxanblock verschieden ist, funktionalisierten Dienelastomer.

**[0033]** Es wird darauf hingewiesen, dass die Verbesserung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kautschukmischung umso ausgeprägter ist, je kleiner der Mengenanteil des herkömmlichen Elastomers oder der herkömmlichen Elastomere in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist. Dieses herkömmliche Elastomer bzw. die herkömmlichen Elastomere können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegebenenfalls in einer Menge von 1 bis 70 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des elastomeren Copolymer, das mindestens einen Polysiloxanblock mit endständiger Trialkylsilylgruppe aufweist, enthalten sein.

**[0034]** In der vorliegenden Anmeldung werden unter einem "verstärkenden hellen Füllstoff" "weiße" (d.h. anorganische und insbesondere mineralische) Füllstoffe verstanden, die gelegentlich auch als "helle" Füllstoffe bezeichnet werden und befähigt sind, abgesehen von einem Kupplungssystem alleine, ohne weiteres Mittel, eine Kautschukmischung, die zur Herstellung von Luftreifen vorgesehen ist, zu verstärken, d.h. mit anderen Worten imstande sind, hinsichtlich der Verstärkungsfunktion Ruß in Reifenqualität als herkömmlichen Füllstoff zu ersetzen.

**[0035]** Der helle verstärkende Füllstoff besteht vorzugsweise vollständig oder zumindest hauptsächlich aus Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ). Bei der verwendeten Kieselsäure kann es sich um beliebige verstärkende Kieselsäuren handeln, die dem Fachmann bekannt sind, insbesondere beliebige Fällungskieselsäuren oder pyrogene Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche sowie einer spezifischen CTAB-Oberfläche, die beide unter  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  liegen, wobei jedoch hochdispergierbare Fällungskieselsäuren bevorzugt werden.

**[0036]** In der vorliegenden Beschreibung wird die spezifische BET-Oberfläche in bekannter Weise nach dem Verfahren von Brunauer, Emmet und Teller ermittelt, das in "The Journal of the American Chemical Society", Band 60, Seite 309, Februar 1938, beschrieben ist und der Norm AFNOR-NFT-45007 (November 1997) entspricht; die spezifische CTAB-Oberfläche ist die äußere Oberfläche, die gemäß der gleichen Norm AFNOR-NFT-45007 vom November 1987 ermittelt wird.

**[0037]** Unter einer hochdispergierbaren Kieselsäure wird jede Kieselsäure verstanden, die in einer Elastomermatrix sehr gut desagglomeriert und dispergiert wird, was an Dünnschnitten im Elektronenmikroskop oder Lichtmikroskop beobachtet werden kann. Als nicht einschränkende Beispiele für bevorzugte derartige hochdispergierbare Kieselsäuren können die Kieselsäure Perkasil KS 430 von der Firma Akzo, die Kieselsäure BV 3380 von der Firma Degussa, die Kieselsäuren Zeosil 1165 MP und 1115 MP der Firma Rhodia, die Kieselsäure Hi-Sil 2000 von der Firma PPG, die Kieselsäuren Zeopol 8741 oder 8745 von der Firma Huber und die behandelten Fällungskieselsäuren angegeben werden, beispielsweise die mit Aluminium "dotierten" Kieselsäuren, die in der Patentanmeldung EP-A-0 735 088 beschrieben sind.

**[0038]** Der physikalische Zustand, in dem der helle verstärkende Füllstoff vorliegt, d.h. ob er pulverförmig, in Form von Mikroperlen, als Granulat oder in Form von Kugeln vorliegt, ist ohne Bedeutung. Unter einem hellen verstärkenden Füllstoff werden natürlich auch Gemische verschiedener heller verstärkender Füllstoffe verstanden, insbesondere Gemische von hochdispergierbaren Kieselsäuren, beispielsweise der oben beschriebenen.

**[0039]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Kautschukmischung als verstärkenden Füllstoff hauptsächlich den hellen verstärkenden Füllstoff (d.h. einen Gewichtsanteil des verstärkenden hellen Füllstoffes über 50 %, bezogen auf den gesamten verstärkenden Füllstoff).

**[0040]** Es wird darauf hingewiesen, dass der verstärkende Füllstoff im Verschnitt (Gemisch) neben dem oder den genannten hellen verstärkenden Füllstoffen in einem geringeren Anteil Russ enthalten kann (d.h. in einem Gewichtsanteil unter 50 %). Als Ruße eignen sich alle Ruße, insbesondere die Ruße vom Typ HAF, ISAF und SAF, die herkömmlich in Luftreifen und insbesondere Laufstreifen von Luftreifen verwendet werden. Als nicht einschränkende Beispiele für solche Ruße sind beispielsweise die Ruße N115, N134, N234, N339, N347, N375 zu nennen.

**[0041]** Es sind beispielsweise Verschnitte Ruß/Kieselsäure oder Ruße, die ganz oder teilweise mit Kieselsäure bedeckt sind, als verstärkender Füllstoff geeignet. Ebenfalls geeignet sind Ruße, die mit Kieselsäure modifiziert sind, beispielsweise die Füllstoffe, die von der Firma CABOT unter der Bezeichnung "CRX 2000" im Handel erhältlich und in der internationalen Patentschrift WO-A-96/37547 beschrieben sind, wobei diese Aufzählung nicht einschränkend zu verstehen ist.

**[0042]** Falls der verstärkende Füllstoff nur einen hellen verstärkenden Füllstoff und Ruß enthält, liegt der Gewichtsanteil des Rußes in dem verstärkenden Füllstoff vorzugsweise bei höchstens 30 %.

**[0043]** Die Erfahrung zeigt jedoch, dass die genannten Eigenschaften der erfindungsgemäßigen Zusammensetzung umso besser sind, je größer der Gewichtsanteil an hellem verstärkenden Füllstoff in dem verstärkenden Füllstoff ist, und die Eigenschaften sind optimal, wenn die Zusammensetzung nur einen hellen verstärkenden Füllstoff, beispielsweise Kieselsäure, als verstärkenden Füllstoff, enthält. Dieser letzte Fall stellt daher ein bevorzugtes Beispiel für die erfindungsgemäße Kautschukmischung dar.

**[0044]** Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält ferner in herkömmlicher Weise ein Verknüpfungsmittel verstärkender heller Füllstoff/Elastomermatrix (das auch als Kupplungsmittel bezeichnet wird), dessen Funktion darin besteht, eine ausreichende Verbindung (oder Kupplung) chemischer und/oder physikalischer Art zwischen dem hellen Füllstoff und der Matrix zu gewährleisten, wodurch die Dispersion des hellen Füllstoffs in der Matrix erleichtert wird.

**[0045]** Ein solches Kupplungsmittel, das zumindest bifunktionell ist, weist beispielsweise die vereinfachte allgemeine Formel "Y-T-X" auf, worin bedeutet:

- Y eine funktionelle Gruppe (Funktion Y), die befähigt ist, sich physikalisch und/oder chemisch mit dem hellen Füllstoff zu verbinden, wobei beispielsweise eine Bindung zwischen einem Siliciumatom des Kupplungsmittels und den Hydroxygruppen (OH) an der Oberfläche des Füllstoffs (beispielsweise an der Oberfläche befindlichen Silanolen, wenn es sich um eine Kieselsäure handelt) ausgebildet wird;
- X eine funktionelle Gruppe (Funktion X), die befähigt ist, sich physikalisch und/oder chemisch mit dem Elastomer zu verbinden, beispielsweise über ein Schwefelatom; und
- T eine Kohlenwasserstoffgruppe, die Y mit X verbinden kann.

**[0046]** Die Kupplungsmittel dürfen insbesondere nicht mit den einfachen Mitteln zum Überziehen des jeweiligen Füllstoffs verwechselt werden, die bekanntermaßen die mit dem hellen Füllstoff reagierende Funktion Y, jedoch keine Funktion X haben, die gegenüber dem Elastomer reaktiv ist.

**[0047]** Solche Verknüpfungsmittel von unterschiedlicher Wirksamkeit wurden in einer Vielzahl von Druckschriften beschrieben und sind dem Fachmann bekannt. Es können nämlich in den Dienkautschukmischungen, die für die Herstellung von Luftreifen verwendbar sind, beliebige Verknüpfungsmittel verwendet werden, die dafür bekannt sind, dass sie die Verknüpfung von Kieselsäure und Dienelastomer in wirksamer Weise gewährleisten, oder die dazu befähigt sind, beispielsweise Organosilane und insbesondere polysulfidierte Alkoxy silane oder Mercaptosilane oder Polyorganosiloxane, die die genannten Funktionen X und Y tragen.

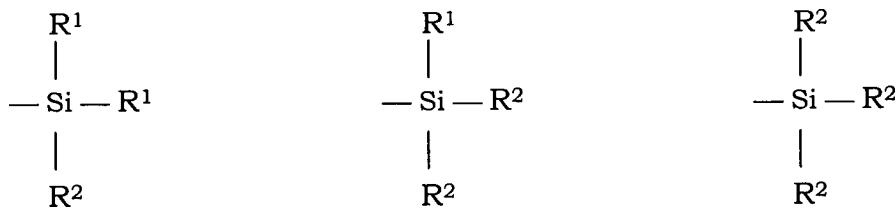
**[0048]** Es werden insbesondere polysulfidierte Alkoxy silane verwendet, beispielsweise die Verbindungen, die in den Patenten US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594 oder in jüngster Zeit in US-A-5 580 919, US-A-S 583 245, US-A-S 663 396, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-S 696 197 beschrieben werden, wobei dort diese bekannten Verbindungen detailliert erläutert werden.

**[0049]** Für die erfindungsgemäße Zusammensetzung sind, ohne dass die nachfolgende Definition einschränkend verstanden werden soll, insbesondere die so genannten "symmetrischen" polysulfidierten Alkoxy silane geeignet, die der folgenden allgemeinen Formel (I) entsprechen:

(I) Z – A – S<sub>n</sub> – A – Z,

worin bedeuten:

- n eine ganze Zahl von 2 bis 8;
- A eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe,
- Z eine Gruppe der folgenden Formeln:



worin bedeuten:

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

die Gruppen R<sup>2</sup>, die substituiert oder unsubstituiert, identisch oder voneinander verschieden sind, C<sub>1-18</sub>-Alkoxy oder C<sub>5-18</sub>-Cycloalkoxy.

**[0050]** In der oben angegebenen Formel (I) bedeutet n vorzugsweise eine ganze Zahl von 3 bis 5.

**[0051]** Im Falle eines Gemisches von polysulfidierten Alkoxysilanen mit der Formel (I), insbesondere üblichen, im Handel erhältlichen Gemischen, ist der Mittelwert von "n" ein Bruch, vorzugsweise eine gebrochene Zahl von 3 bis 5 und besonders bevorzugt in der Nähe von 4.

**[0052]** Die Gruppe A, die substituiert oder unsubstituiert ist, ist vorzugsweise eine zweiwertige, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Geeignet sind insbesondere C<sub>1-18</sub>-Alkylengruppen oder C<sub>6-12</sub>-Arylengruppen und besonders C<sub>1-10</sub>-Alkylene und insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkylen, besonders Propylen.

**[0053]** Die Gruppen R<sup>1</sup> sind vorzugsweise C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen, Cyclohexyl oder Phenyl und insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkylgruppen, besonders Methyl und/oder Ethyl.

**[0054]** Die Gruppen R<sup>2</sup> sind vorzugsweise C<sub>1-8</sub>-Alkoxygruppen oder C<sub>5-8</sub>-Cycloalkoxylgruppen und besonders Methoxy und/oder Ethoxy.

**[0055]** Solche so genannten "symmetrischen" Alkoxysilane sowie verschiedene ihrer Herstellungsverfahren sind beispielsweise in den Patenten US-A-S 684 171 und US-A-5 684 172 beschrieben worden, in denen eine detaillierte Liste dieser bekannten Verbindungen für n von 2 bis 8 angegeben ist.

**[0056]** Das für die Erfindung verwendete polysulfidierte Alkoxysilan ist vorzugsweise ein Polysulfid und insbesondere ein Tetrasulfid von Bis(alkoxyl(C<sub>1-4</sub>)silylpropyl), besonders bevorzugt Bis(trialkoxy(C<sub>1-4</sub>)-silylpropyl), insbesondere Bis(3-triethoxysilylpropyl) oder Bis(3-trimethoxysilylpropyl).

**[0057]** Als besonders bevorzugtes Beispiel wird das Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid oder TESPT der Formel [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub> verwendet, das beispielsweise von der Firma Degussa unter der Bezeichnung Si69 (oder X50S, 50 Gew.-% auf Ruß) oder der Firma Witco unter der Bezeichnung Silquest A1289 (wobei es sich in beiden Fällen um ein Gemisch von Polysulfiden mit einem Mittelwert für n in der Nähe von 4 handelt) im Handel angeboten wird.

**[0058]** Der Fachmann kann den Gehalt des Kupplungsmittels in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung, der Art der verwendeten Elastomermatrix und der Menge des verstärkenden hellen Füllstoffs einstellen.

**[0059]** In den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann der Gehalt des Kupplungsmittels im Bereich von 0,5 bis 15%, bezogen auf die Masse des verstärkenden hellen Füllstoffs, und vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10 % liegen.

**[0060]** Selbstverständlich kann das Kupplungsmittel zunächst (über die Funktion "X") auf das Dienelastomer der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gepropft werden, wobei das auf diese Weise funktionalisierte oder "vorgekuppelte" Elastomer dann die freie Gruppe "X" für den verstärkenden hellen Füllstoff aufweist. Das Kupplungsmittel kann auch zunächst (über die Funktion "Y") auf den verstärkenden hellen Füllstoff gepropft

werden, wobei der so "vorgekuppelte" Füllstoff dann über die freie Funktion "X" eine Bindung mit dem Diene-  
lastomer eingehen kann.

**[0061]** Vorzugsweise wird das Kupplungsmittel insbesondere aus Gründen einer besseren Verarbeitbarkeit der Zusammensetzungen im unvulkanisierten Zustand entweder auf den hellen verstärkenden Füllstoff gepfropft oder in freiem Zustand (d.h. ungepfropft) verwendet.

**[0062]** Hinsichtlich der genannten Zusatzstoffe, die in der Zusammensetzung verwendet werden, können die Zusammensetzungen insbesondere Weichmacher, Pigmente, Antioxidantien, Antiozonantien in Wachsform, ein Vulkanisationssystem auf der Basis von Schwefel- und/oder Peroxid und/oder Bismaleimiden, Vulkanisationsbeschleuniger, Strecköle, ein oder mehrere Bedeckungsmittel für die Kieselsäure wie Alkoxy silane, Polyole oder Amine enthalten.

**[0063]** Die Erfindung bezieht sich auch auf einen Laufstreifen eines Luftreifens, der so vorliegt, dass er eine oben beschriebene Kautschukmischung umfasst.

**[0064]** Wegen der verminderten Hysterese, die eine erfindungsgemäße Kautschukmischung im vulkanisierten Zustand charakterisiert, weist ein Luftreifen, dessen Laufstreifen die Zusammensetzung enthält, einen in vorteilhafter Weise verminderten Rollwiderstand auf.

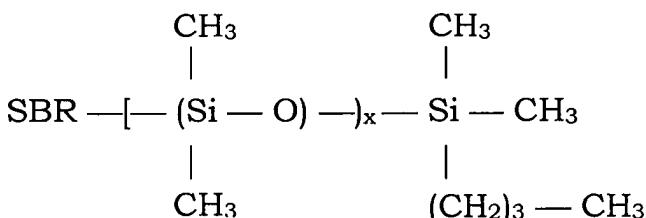
**[0065]** Die genannten Eigenschaften der vorliegenden Erfindung sowie weitere Eigenschaften gehen aus der folgenden Beschreibung mehrerer Ausführungsbeispiele der Erfindung noch besser hervor, die zur Erläuterung dienen und nicht einschränkend zu verstehen sind.

**[0066]** In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Viskositäten logarithmische Viskositätszahlen, die in Toluol bei einer Konzentration von 1 g/l gemessen werden.

## I. Beispiele für die Herstellung von erfindungsgemäßen Polymeren

### Beispiel I.1

**[0067]** Herstellung eines Copolymers mit zwei Blöcken SBR und PDMS und einer endständigen Trialkylsilylgruppe, wobei der PDMS-Block eine Molmasse von 1200 g/mol aufweist und das Copolymer der folgenden Formel entspricht:



– Synthese eines funktionalisierten PDMS, das eine Funktion  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]$  aufweist:

In eine Flasche, die mit einer Dichtung und einem Deckel mit drei Bohrungen versehen ist, werden 20 ml Toluol und 0,045 mol Hexamethylcyclotrisiloxan injiziert und man gibt dann 0,008 mol Butyllithium zu (Lösung von 0,4 mol/l in Cyclohexan). Die Lösung wird bei 70 °C eine Stunde gerührt. Man fügt dann 50 ml THF zu, das vorab an Natrium/Benzophenon destilliert wurde. Nach 75minütigem Rühren bei 60 °C gibt man 0,0088 mol Dichlor-dimethylsilan hinzu. Das auf diese Weise erhaltene Polymer kann mehrere Tage unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt werden; seine mit der SEC-Technik bestimmte Molmasse beträgt 1200 g/mol.

#### - Herstellung des Zweiblockcopolymers:

In einem Reaktor mit einem Fassungsvermögen von 10 l, der 5,8 l entlüftetes Toluol enthält, werden 231 g Styrol, 410 g Butadien und 1150 ppm THF gegeben. Nach Neutralisation der Verunreinigungen mit n-Butyllithium gibt man 0,0032 mol aktives n-Butyllithium hinzu. Die Polymerisation erfolgt bei 40 °C.

**[0068]** Wenn die Umwandlung 75 % erreicht hat (Viskosität 1,40 dl/g), injiziert man in den Reaktor die wie oben beschrieben hergestellte Lösung von PDMS-[Si(Me)<sub>2</sub>Cl]. Die Lösung wird bei 40 °C 15 min gerührt. Man stoppt die Polymerisation und behandelt das erhaltene Copolymer mit einem Antioxidationsmittel, wobei 0,8 Teile auf 100 Teile (pce) 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-t-butylphenol) und 0,2 pce N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin zugegeben werden.

**[0069]** Das Copolymer wird durch herkömmliches Strippen des Lösungsmittels mit Wasserdampf gewonnen, worauf es 10 min bei 100 °C getrocknet wird.

**[0070]** Die Viskositätszahl des Copolymers (in Toluol) beträgt nach dem Strippen und Trocknen 1,53 dl/g und die Mooney-Viskosität ML (1+4, 100 °C) ist 36.

**[0071]** Eine Analyse des Copolymers im nahen Infrarot zeigt, dass das SBR 27 Gew.-% Styrol enthält. Der Butadienteil enthält 40 % Vinylverknüpfungen.

**[0072]** Der prozentuale Anteil der gekuppelten Ketten (auf das Gewicht bezogen), der mit Gel-Chromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) bestimmt wird, beträgt 10 %.

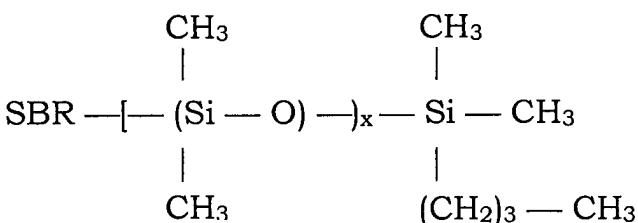
**[0073]** Die mit Osmometrie ermittelte Masse des Copolymers ist 170000 g/mol.

**[0074]** Eine  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des Zweiblockcopolymers wird an einer Probe nach drei Behandlungsreihen durchgeführt, die jeweils in einer Koagulation in einem THF/Methanol-Gemisch (50 %/50 %) und anschließendem Wiederauflösen in Toluol bestehen. Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse wird ein im Handel erhältliches Gerät "BRUKER AC 20" verwendet.

**[0075]** Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Copolymers ist durch einen breiten Peak bei -0,1 bis 0,1 ppm gekennzeichnet. Aus der Bestimmung des Gehaltes der Einheiten  $-\text{[Si}(\text{CH}_3)_2\text{O]}-$ , der diesem Peak entspricht, und unter Berücksichtigung der zahlenmittleren Molmasse ( $M_n$ ) des PDMS-Blocks (1200 g/mol), der mit der SEC-Technik ermittelt wurde, ergibt sich, dass die Menge der Copolymeren mit PDMS-Block 70 % beträgt.

### Beispiel I.2

**[0076]** Herstellung eines Copolymer mit zwei Blöcken SBR und PDMS mit endständiger Trialkylsilylgruppe, wobei der PDMS-Block eine Molmasse von 4500 g/mol aufweist und das Copolymer der folgenden Formel entspricht:



**[0077]** Der PDMS-Block wird unter den oben beschriebenen Bedingungen hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, dass die verwendete Menge an n-Butyllithium hier 0,002 mol ist.

**[0078]** Das SBR-PDMS-Blockcopolymer wird unter den oben beschriebenen Bedingungen hergestellt.

**[0079]** Die logarithmische Viskositätszahl des Copolymers (in Toluol) ist nach Strippen und Trocknen 1,59 dl/g.

**[0080]** Die zahlenmittlere Molmasse des Copolymers, die osmometrisch ermittelt wird, ist 175000 g/mol.

**[0081]** Mit der in Beispiel I.1 beschriebenen  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse und der entsprechenden Vorrichtung wurde der Gehalt des Copolymers mit PDMS-Block zu etwa 70 % bestimmt.

### II. Beispiele für erfundungsgemäße Kautschukmischungen

**[0082]** In den folgenden Beispielen werden die Eigenschaften der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen folgendermaßen ermittelt:

- Mooney-Viskosität ML (1+4) bei 100 °C: gemäß der Norm ASTM D-1646 ermittelt, in den Tabellen als "Mooney" bezeichnet,
- Dehnungsmodul bei 300 % (DM 300), bei 100 % (DM 100) und bei 10 % (DM 10), wobei die Messungen gemäß der Norm ISO 37 erfolgen,
- Hystereseverluste (HV): im Rückprallversuch bei 60 °C in % bestimmt. Die Deformation für die gemessenen Verluste ist 35 %,

- SHORE A-Härte: Die Messungen wurden gemäß der Norm DIN 53505 durchgeführt,
- Dynamische Schereigenschaften: Messungen in Abhängigkeit von der Deformation, Durchführung bei 10 Hertz bei einer Spitz-Spitze-Deformation von 0,15 bis 50 %. Die angegebene Nicht-Linearität ist die Differenz zwischen dem Schermodul bei 0,15 % und dem Schermodul bei 50 % Deformation in MPa. Die Hysterese wird über die Messung von tan delta bei 7 % Deformation und 23 °C gemäß der Norm ASTM D2231-71 (revidiert 1977) angegeben.

### Beispiel II.1

**[0083]** In diesem Beispiel werden die Beiträge von vier Elastomeren SBR A, SBR B, SBR C und SBR D in Kautschukmischungen A, B, C und D vom Typ Laufstreifen für Luftreifen von Personenkraftwagen untersucht, die als verstärkenden Füllstoff nur Kieselsäure enthalten. Diese vier Elastomere haben die folgenden Eigenschaften:

- SBR A ist ein Vergleichs-SBR, der nach dem erfindungsgemäßen Beispiel I.1 hergestellt wird, mit dem einzigen Unterschied, dass die Polymerisation mit Hilfe von Methanol gestoppt wird;
- SBR B ist ein SBR, der eine Dimethylsilanolfunktion aufweist, die durch Zugabe von Hexamethylcyclotrisiloxan gebildet wird, sobald der Umwandlungsgrad der Monomere 70 % erreicht hat (für eine Beschreibung der Funktionalisierung kann auf das französische Patent FR-A-2 740 778 verwiesen werden);
- SBR C ist ein erfindungsgemäßer SBR, dessen Synthese in Beispiel I.1 beschrieben wurde, und
- SBR D ist ein SBR, der durch anionische Polymerisation von Hexamethylcyclotrisiloxan nach einer Copolymerisation von Styrol und Butadien (siehe hierzu das oben genannte Patent FR-A-2 740 778, S. 15) erhalten wurde. SBR D enthält einen PDMS-Block mit endständiger Dimethylsilanolgruppe, wobei der Block eine Molmasse von 4500 g/mol aufweist.

**[0084]** Die für die vier Zusammensetzungen A, B, C und D verwendete Formulierung ist die folgende (alle angegebenen Teile sind als Gewichtsteile ausgedrückt):

Elastomer:	100
Kieselsäure (1)	80
Aromatisches Öl (2)	40
Verknüpfungsmittel (3)	6,4
ZnO	2,5
Stearinsäure	1,5
Antioxidationsmittel (4)	1,9
Antiozonwachs (5)	1,5
Schwefel	1,1
Sulfenamid (6)	2
Diphenylguanidin	1,5

mit

- (1) = Kieselsäure ZEOSIL 1165 von Rhone Poulenc
- (2) = Öl, das unter der Bezeichnung Enerflex 65 im Handel ist
- (3) = Verknüpfungsmittel Si69 von Degussa
- (4) = N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin
- (5) = Wachs C32ST
- (6) = N-Cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamid

**[0085]** Jede Zusammensetzung A, B, C und D wird gemäß der in dem europäischen Patent EP-A-501 227 beschriebenen Methode hergestellt, wobei eine thermomechanische Bearbeitung in zwei Stufen durchgeführt wird, die bei einer mittleren Drehgeschwindigkeit der Schaufeln von 45 µ/min 5 min bzw. 4 min dauern, bis eine maximale Spitzentemperatur von 160 °C erreicht wird, wobei das Vulkanisationssystem an einem "Homogenisator-Endbearbeiter" bei 30 °C zugegeben wird.

**[0086]** Die Vulkanisation erfolgt bei 150°C während 40 min.

**[0087]** Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

ZUSAMMENSETZUNG	A	B	C	D
<u>Eigenschaften des SBR-Elastomers</u>				
ML (1+4) bei 100 °C	30	32	36	38
<u>Eigenschaften im unvulkanisierten Zustand</u>				
ML (1+4) bei 100 °C	50	84	62	67
<u>Eigenschaften im vulkanisierten Zustand</u>				
Shore	62,8	58,7	59,2	59,5
DM 10	4,68	3,63	3,95	3,68
DM 100	1,77	1,75	1,59	1,94
DM 300	2,15	2,47	2,14	2,71
DM 300/MA 100	1,21	1,41	1,35	1,40
Hystereseverluste HV (60 °C, Def 35 %)	30,6	19,2	26,4	20,3
<u>Dynamische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Deformation</u>				
Delta G*23 °C	2,51	0,97	1,53	1,05
$\tan_{\max}$ 23 °C	0,302	0,210	0,255	0,211

**[0088]** Es ist festzustellen, dass im Gemisch mit Kieselsäure der erfindungsgemäße SBR C der Zusammensetzung C hinsichtlich der Eigenschaften im vulkanisierten Zustand Verstärkungseigenschaften verleiht, die den Eigenschaften überlegen sind, die mit dem Vergleichs-SBR A erzielt werden. Dies trifft im Vergleich mit SBR A auch auf SBR B und SBR C zu.

**[0089]** Es wird außerdem darauf hingewiesen, dass die Hystereseeigenschaften bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung C bei kleinen und großen Deformationen einerseits im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung A deutlich besser sind und andererseits den Eigenschaften der Zusammensetzungen B und D in etwa entsprechen.

**[0090]** Im unvulkanisierten Zustand ergibt sich, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung C eine Mooney-Viskosität unter den Viskositäten der Zusammensetzungen B und D und in der Nähe der Viskosität der Vergleichszusammensetzung A besitzt.

**[0091]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung C weist also eine Verarbeitbarkeit auf, die im Vergleich mit der Verarbeitbarkeit der Zusammensetzungen B und D mit herkömmlichen funktionalisierten Elastomeren besser ist und die im Vergleich mit der Zusammensetzung A mit nicht funktionalisiertem Elastomer in etwa gleich ist.

**[0092]** Durch das Einarbeiten eines erfindungsgemäßen Elastomers gemäß Beispiel I.1, wie SBR-C, in eine Kautschukmischung kann also in anderen Worten eine Zusammensetzung mit Gummieigenschaften erhalten werden, die im Vergleich mit den Eigenschaften einer Zusammensetzung mit nicht funktionalisiertem Elastomer, wie SBR-A, deutlich besser ist, und die im Vergleich mit einer solchen Zusammensetzung jedoch genauso leicht verarbeitet werden kann.

#### Beispiel II.2

**[0093]** In diesem Beispiel werden die Beiträge von drei der vier genannten Elastomere SBR A, SBR B, SBR C und eines zweiten erfindungsgemäßen Elastomers SBR E in Kautschukmischungen A, B, C und E vom Typ Laufstreifen für Luftreifen von Personenkraftwagen verglichen, die als verstärkenden Füllstoff nur Kieselsäure enthalten.

**[0094]** Das zweite erfindungsgemäße Elastomer SBR E wird gemäß Beispiel I.2 hergestellt.

**[0095]** Für jede Zusammensetzung A, B, C und E entsprechen die Formulierung, das Mischen und die Vul-

kanisation dem Beispiel II.1.

**[0096]** Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

ZUSAMMENSETZUNG	A	B	C	E
<u>Eigenschaften des SBR-Elastomers</u>				
ML (1+4) bei 100 °C	30	32	36	29
<u>Eigenschaften im unvulkanisierten Zustand</u>				
ML (1+4) bei 100 °C	50	84	62	61
<u>Eigenschaften im vulkanisierten Zustand</u>				
Shore	62,8	58,7	59,2	60,7
DM 10	4,68	3,63	3,95	4,21
DM 100	1,77	1,75	1,59	1,62
DM 300	2,15	2,47	2,14	2,05
DM 300/MA 100	1,21	1,41	1,35	1,27
Hystereseverluste HV (60 °C, Def 35 %)	30,6	19,2	26,4	30,4
<u>Dynamische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Deformation</u>				
Delta G*23 °C	2,51	0,97	1,53	1,80
$\tan_{\max}$ 23 °C	0,302	0,210	0,255	0,259

**[0097]** Es ist festzustellen, dass im Gemisch mit Kieselsäure der erfindungsgemäße SBR C hinsichtlich der Eigenschaften im vulkanisierten Zustand der entsprechenden Zusammensetzung C Verstärkungseigenschaften verleiht, die den Eigenschaften überlegen sind, die mit dem Vergleichs-SBR A und dem weiteren erfindungsgemäßen SBR E erzielt werden. Dies trifft im Vergleich mit der Zusammensetzung A auf der Basis des Vergleichs-SBR A auch auf die Zusammensetzung B mit SBR B zu.

**[0098]** Es wird außerdem darauf hingewiesen, dass die Hystereseeigenschaften bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung C bei kleinen und großen Deformationen im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung A und der anderen erfindungsgemäßen Zusammensetzung E deutlich besser sind und außerdem die Hystereseeigenschaften bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung E besser sind als bei der Vergleichszusammensetzung A.

**[0099]** Im unvulkanisierten Zustand ergibt sich, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen D und E Mooney-Viskositäten unter der Viskosität der Zusammensetzung B mit dem herkömmlichen funktionalisierten Elastomer und in der Nähe der Viskosität der Vergleichszusammensetzung A besitzen.

**[0100]** Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen C und E weisen also eine Verarbeitbarkeit auf, die im Vergleich mit der Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung B mit herkömmlichem funktionalisierten Elastomer besser ist und die im Vergleich mit der Zusammensetzung A mit nicht funktionalisiertem Elastomer in etwa gleich ist.

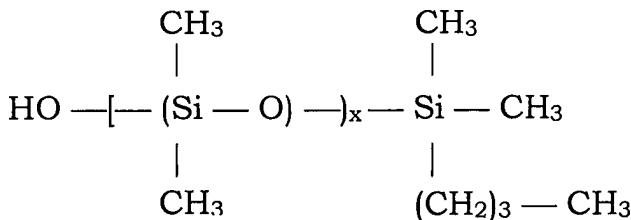
**[0101]** Durch das Einarbeiten eines erfindungsgemäßen Elastomers SBR C gemäß Beispiel I.1 in eine Kautschukmischung C kann also mit anderen Worten eine Zusammensetzung C mit Gummieigenschaften erhalten werden, die im Vergleich mit den Eigenschaften einer Zusammensetzung A mit nicht funktionalisiertem Elastomer und der anderen erfindungsgemäßen Zusammensetzung E gemäß Beispiel I.2 deutlich besser sind, und die im Vergleich mit einer solchen Zusammensetzung jedoch genauso leicht verarbeitet werden kann.

### Beispiel II.3

**[0102]** In diesem Beispiel werden die Beiträge von drei der vier genannten Elastomere SBR A, SBR B, SBR C und einem dritten erfindungsgemäßen Elastomer SBR F in Kautschukmischungen A, B, C und F vom Typ

Laufstreifen für Luftreifen von Personenkraftwagen verglichen, die Kieselsäure als einzigen verstärkenden Füllstoff enthalten.

**[0103]** Das dritte erfindungsgemäße Elastomer SBR F umfasst einen Verschnitt des Elastomers SBR A und eines Polymers PDMS mit einer Molmasse von 4200 g/mol, wobei der PDMS-Block gemäß Beispiel I.1 hergestellt wird, mit dem einzigen Unterschied, dass am Ende der Polymerisation anstelle von Dichlordimethylsilan Methanol zugegeben wird. Der PDMS-Block entspricht der folgenden Formel:



**[0104]** Für jede Zusammensetzung A, B, C entsprechen die Formulierung, das Mischen und die Vulkanisation dem Beispiel II.1.

**[0105]** Für die Zusammensetzung F setzen sich 100 Teile Elastomer aus 97 Teilen Elastomer A und 3 Teilen PDMS zusammen, die gleichzeitig in den Innenmischer gegeben werden.

**[0106]** Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

ZUSAMMENSETZUNG	A	B	C	F
<u>Eigenschaften des SBR-Elastomers</u>				
ML (1+4) bei 100 °C	30	32	36	30
<u>Eigenschaften im unvulkanisierten Zustand</u>				
ML (1+4) bei 100 °C	50	84	62	33
<u>Eigenschaften im vulkanisierten Zustand</u>				
Shore	62,8	58,7	59,2	70,6
DM 10	4,68	3,63	3,95	7,16
DM 100	1,77	1,75	1,59	2,50
DM 300	2,15	2,47	2,14	2,63
DM 300/MA 100	1,21	1,41	1,35	1,05
Hystereseverluste HV (60 °C, Def 35 %)	30,6	19,2	26,4	30,7
<u>Dynamische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Deformation</u>				
Delta G*23 °C	2,51	0,97	1,53	6,00
$\tan_{\max}$ 23 °C	0,302	0,210	0,255	0,377

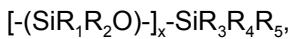
**[0107]** Im Gemisch mit Kieselsäure verleihen der erfindungsgemäße SBR C und SBR B den entsprechenden Zusammensetzungen B und C Verstärkungseigenschaften im unvulkanisierten Zustand, die den Eigenschaften des Vergleichs-SBR A und des SBR F, der den genannten Verschnitt umfasst, überlegen sind. Es wird insbesondere darauf hingewiesen, dass SBR F in der entsprechenden Zusammensetzung F für eine schlechtere Verstärkung sorgt.

**[0108]** Es wird außerdem darauf hingewiesen, dass die Hystereseeigenschaften der Zusammensetzung B und der erfindungsgemäßen Zusammensetzung C bei geringen und starken Deformationen im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung A und der Zusammensetzung F besser sind. Die Hysterese dieser letzten Zusammensetzung scheint nämlich besonders groß zu sein.

**[0109]** Durch das Einarbeiten des erfindungsgemäßen Elastomers SBR C in eine Kautschukmischung C können mit anderen Worten für diese Zusammensetzung C Gummieigenschaften erzielt werden, die den Eigenschaften der Zusammensetzung B mit einem herkömmlichen funktionalisierten Elastomer ähneln, wobei sie im Vergleich mit der Zusammensetzung A mit einem nicht funktionalisierten Elastomer ähnlich leicht verarbeitbar sind. Es kann außerdem festgestellt werden, dass der direkte Zusatz eines Polymers PDMS, dessen endständige Trialkylsilylgruppe eine Butylgruppe aufweist, nicht zu einem solchen Ergebnis führt.

### Patentansprüche

1. Vulkanisierbare Kautschukmischung, die für die Herstellung eines Luftreifens verwendbar ist, wobei die Zusammensetzung einen hellen verstärkenden Füllstoff enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie mindestens ein Dienblockcopolymer enthält, das dazu vorgesehen ist, mit dem verstärkenden hellen Füllstoff zu wechselwirken, und das an mindestens einem Kettenende einen Polysiloxanblock aufweist, der mit einer Trialkylsilylgruppe endet, wobei der Block der folgenden Formel entspricht:



worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten und x eine von Null verschiedene, natürliche ganze Zahl ist.

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Blockcopolymer Styrol-Butadien-Verknüpfungen aufweist.

3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Polysiloxanblock oder jeder Polysiloxanblock mit endständiger Trialkylsilylgruppe ein Polydimethylsiloxan umfasst.

4. Kautschukmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trialkylsilylgruppe oder jede Trialkylsilylgruppe eine Butylgruppe umfasst.

5. Kautschukmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polysiloxanblock oder jeder Polysiloxanblock, der mit einer Trialkylsilylgruppe endet, eine Molmasse von 500 bis 5000 g/mol aufweist.

6. Kautschukmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie als verstärkenden Füllstoff hauptsächlich den verstärkenden hellen Füllstoff in einer solchen Menge enthält, dass der Masseanteil des hellen verstärkenden Füllstoffs in dem verstärkenden Füllstoff über 50 % liegt.

7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der verstärkende Füllstoff in einer kleineren Menge auch Ruß enthält, wobei die Menge so ist, dass der Masseanteil des Rußes in dem verstärkenden Füllstoff höchstens 30 % beträgt.

8. Kautschukmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der helle verstärkende Füllstoff aus Kieselsäure besteht.

9. Kautschukmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Verschnitt mit dem Blockcopolymer in einer Menge von 1 bis 70 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Blockcopolymers Naturkautschuk enthält.

10. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie im Verschnitt mit dem Blockcopolymer in einer Menge von 1 bis 70 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile des Blockcopolymers ein synthetisches Elastomer und/oder ein Dienelastomer, das gekuppelt und/oder sternförmig verzweigt ist, enthält.

11. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht,

– in einem ersten Schritt einen ersten Reaktanten, der aus einem lebenden Dienpolymer besteht, mit einem zweiten Reaktanten umzusetzen, der aus einem Polysiloxan besteht, das an einem Kettenende eine Halogeno-organosilanfunktion aufweist und an seinem anderen Kettenende eine Trialkylsilylgruppe besitzt, um das Blockcopolymer zu erhalten, das den Polysiloxanblock aufweist, der durch eine Trialkylsilylgruppe abgeschlossen wird, worauf

– in einem zweiten Schritt in einer thermo-mechanischen Verarbeitung das Blockcopolymer mit Kieselsäure als hauptsächlichem verstärkenden Füllstoff und mit Zusatzstoffen vermischt wird, die für die Herstellung einer vulkanisierten Kautschukmischung üblich sind.

12. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Schritt darin besteht, auf das lebende Dienpolymer ein anderes Polymer zu pflanzen, das das Polysiloxan enthält und das auf anionischem Wege mit einem Initiator hergestellt wird, der als Carbanion eine Alkylgruppe aufweist, um ein Blockcopolymer herzustellen.

13. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, als ersten Reaktanten ein Homopolymer zu verwenden, das durch Polymerisation eines konjugierten Dienomonomers mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten wird.

14. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, als ersten Reaktanten ein Copolymer zu verwenden, das durch Copolymerisation eines oder mehrerer konjugierter Diene miteinander oder mit einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt wird, wobei das Copolymer 20 bis 99 Gew.-% Dieneinheiten und 1 bis 80 Gew.-% vinylaromatische Einheiten aufweist.

15. Verfahren zur Herstellung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, den ersten Reaktanten auf anionischem Wege unter Verwendung eines Initiators herzustellen, bei dem es sich um eine Alkyllithium-Verbindung oder ein Lithiumamid handelt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, den zweiten Reaktanten in einem ersten Schritt durch Polymerisation eines cyclischen Siloxan, die durch eine Lithiumorganische Verbindung initiiert wird, und dann in einem zweiten Schritt durch Funktionalisierung des so erhaltenen Polysiloxan mit einem Dihalogeno-organosilan herzustellen.

17. Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, als cyclisches Siloxan Hexamethylcyclotrisiloxan, als Initiator n-Butyllithium und als Funktionalisierungsmittel für das Polysiloxan Dichlordimethylsilan zu verwenden.

18. Luftreifen, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Laufstreifen umfasst, der eine Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen