

(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  
29. März 2007 (29.03.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/033720 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**C08K 5/00** (2006.01) **C08L 9/00** (2006.01)  
**C08K 5/5398** (2006.01) **C08L 7/00** (2006.01)  
**C08K 5/098** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007236

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Juli 2006 (22.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 044 998.0  
21. September 2005 (21.09.2005) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MERGELL, Boris**  
[DE/DE]; Hildesheimer Str. 83, 30169 Hanover (DE).  
**RECKER, Carla** [DE/DE]; Blumenhagenstr. 13, 30167  
Hannover (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **CONTINENTAL AK-  
TIENGESELLSCHAFT**; Patente und Lizenzen, Postfach  
169, 30001 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,  
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: RUBBER MIXTURE AND TIRES

(54) Bezeichnung: KAUSCHUKMISCHUNG UND REIFEN

(57) Abstract: The invention relates to a sulfur cross-linkable rubber mixture that comprises, for the purpose of imparting it with improved hardness, improved dynamic storage modulus E' and reduced loss factor tan δ at 60 °C, at least one diene rubber, 0.1-10 phr of at least one dithiophosphate accelerator and 0.3 - 5 phr tin 2-ethylhexanoate.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, die für erhöhte Härte, erhöhten dynamischen Speichermodul E' und verringerten Verlustfaktor tan δ bei 60 °C - zumindest einen Dienkautschuk, - 0,1 - 10 phr zumindest eines Dithiophosphat-Beschleunigers und - 0,3 - 5 phr Zink-2-ethylhexanoat enthält.



WO 2007/033720 A1

**Continental Aktiengesellschaft****Beschreibung****5 Kautschukmischung und Reifen**

Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, die zumindest einen Dienkautschuk und zumindest einen Beschleuniger enthält. Ferner betrifft die Erfindung Reifen, insbesondere Fahrzeugluftreifen, deren Laufstreifen zumindest zum Teil auf der  
10 mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung basieren.

Zur Beeinflussung der Mischungs- und Vulkanisateigenschaften werden den Mischungen unterschiedlichste Zuschlagstoffe beigemischt und/oder es werden spezielle Polymere verwendet. Als Zuschlagstoffe seien beispielhaft an dieser Stelle Füllstoffe (z. B. Ruß),  
15 Weichmacher, Alterungsschutzmittel und Vernetzungssysteme aus Schwefel, Beschleuniger und Aktivator genannt. Wird durch Variation der Mischung eine Eigenschaft verbessert, geht dies aber häufig mit einer Verschlechterung einer anderen Eigenschaft einher, so dass gewisse Zielkonflikte vorliegen. Bei Mischungen für Laufstreifen von Fahrzeugreifen bestehen solche Zielkonflikte beispielsweise im Hinblick  
20 auf den Rollwiderstand und das Handling sowie im Hinblick auf den Nassgriff und den Rollwiderstand. Man ist daher bestrebt, durch Variation der Mischungszusammensetzung diese Zielkonflikte zu lösen und ein verbessertes Niveau der sich üblicherweise konträr verhaltenden Eigenschaften zu erzielen.

25 Eine wichtige Zuschlagstoffgruppe, die auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit und die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate Einfluss hat, ist die Gruppe der Vulkanisationsbeschleuniger. Für die Vulkanisation von schwefelvernetzbaren Kautschukmischungen werden vornehmlich folgende Vulkanisationsbeschleunigergruppen ausgewählt: Mercapto-Beschleuniger (z. B. 2-Mercaptobenzothiazol),  
30 Sulfenamid-Beschleuniger (z. B. Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid (CBS)), Thiuram-Beschleuniger (z. B. Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD)), Dithiocarbamat-Beschleuniger (z. B. Zinkdibenzylthiocarbamat) und Guanidin-Beschleuniger (z. B. N,N'-

Diphenylguanidin (DPG)). Die Beschleuniger können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, wobei sich synergistische Effekte ergeben können.

Ferner ist für die Vulkanisation von Ethylen-Propylen-Dien-Copolymeren (EPDM) der Einsatz von Dithiophosphat-Beschleunigern (z. B. Zinkdibutyldithiophosphat (ZDBP))

5 üblich. Bei Dienkautschukmischungen werden Dithiophosphat-Beschleuniger in Kombination mit Mercapto- und/oder Sulfenamid-Beschleunigern eingesetzt.

In der EP 0 767 205 A1 werden Metallalkyldithiophosphate in Kombination mit Dithiophosphorsäurepolysulfiden auch für die Beschleunigung von schwefelvernetzba-  
ren Naturkautschukmischungen mit verringerter Reversionsneigung vorgeschlagen.

10 Es ist üblich, einer Kautschukmischung für die Schwefelvernetzung mit Vulkanisationsbeschleunigern Beschleunigungsaktivatoren, wie z. B. Zinkoxid in Kombination mit Fettsäuren, in der Regel Stearinsäure zuzusetzen. Der Schwefel wird dann durch Komplexbildung für die Vulkanisation aktiviert. Als Aktivator für  
15 Naturkautschukmischung ist auf dem Markt auch Zink-2-ethylhexanoat, z. B. unter dem Namen Struktol<sup>®</sup> ZEH von der Firma Schill + Seilacher, Deutschland, erhältlich, welches neben eines starken Aktivierungseffektes auf die Vulkanisation auch die Vernetzungsdichte und die Reversionsbeständigkeit erhöht. Ferner soll Zink-2-ethylhexanoat die Spannungsrelaxation verringern, die dynamischen Eigenschaften und die  
20 Konfektionsklebrigkeit verbessern. Zink-2-ethylhexanoat kann die Stearinsäure als Aktivator ganz oder teilweise ersetzen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, Kautschukmischungen, insbesondere für die Laufstreifen von Fahrzeugreifen, bereitzustellen, deren Vulkanisate  
25 sich durch eine erhöhte Härte und einen erhöhten dynamischen Speichermodul  $E'$  bei 55 °C bei gleichzeitig nur leicht reduziertem Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 0 °C und verringertem Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60 °C auszeichnen.

Die Härte bei Raumtemperatur und der dynamische Speichermodul  $E'$  bei 55 °C werden in  
30 der Reifenindustrie bei Reifenlaufstreifenmischungen als Maß für das Handling angesehen, eine höhere Härte geht mit einem verbesserten Handling einher. Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 0 °C gilt als Maß für das Nassbremsen, wobei ein hoher Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 0 °C in

einem verbesserten Nassbremsen resultiert. Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60 °C gilt hingegen als Maß für den Rollwiderstand. Eine Verringerung des Verlustfaktors  $\tan \delta$  bei 60 °C resultiert in einer Verbesserung (Verringerung) des Rollwiderstandes.

5 Wird die Kautschukmischung mit den vorgenannten Eigenschaften für den Laufstreifen eines Fahrzeugluftreifens verwendet, so resultiert die höhere Härte und der erhöhte dynamische Speichermodul  $E'$  in einem verbesserten Handlingverhalten, während der Nassgriff nur geringfügig verschlechtert und der Rollwiderstand reduziert wird.

10 Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass die Kautschukmischung

- zumindest einen Dienkautschuk,
- 0,1 – 10 phr zumindest eines Dithiophosphat-Beschleunigers und
- 0,3 – 5 phr Zink-2-ethylhexanoat enthält.

15 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 bezogen.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch die spezielle Kombination von 0,1 – 10 phr zumindest eines Dithiophosphat-Beschleunigers mit 0,3 – 5 phr Zink-2-ethylhexanoat in schwefelvernetzbaren Kautschukmischungen, die zumindest einen Dienkautschuk enthalten, die Härte und der dynamische Speichermodul  $E'$  erhöht und der Verlustfaktor

25  $\tan \delta$  bei 60 °C verringert werden kann, ohne dass der Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 0°C stark abfällt. Dithiophosphat-Beschleuniger als löslicher Beschleuniger und das Zink-2-ethylhexanoat scheinen eine sehr hohe Gleichmäßigkeit in der räumlichen

Netzknottenverteilung zu bewirken, so dass das Netzwerk insgesamt straffer, d. h. härter wird, und die viskosen Bereiche reduziert werden, was eine reduzierte Hysterese zur Folge

30 hat.

Bei Fahrzeugreifen mit den erfindungsgemäßen Mischungen als Laufstreifen, können die sich sonst gegensätzlich verhaltenden Eigenschaften Handling und Rollwiderstand sowie Handling und Nassgriff voneinander entkoppelt werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen weisen zusätzlich den Vorteil auf, dass sie stark verkürzte Heizzeiten bei besserer Scorchsicherheit (Anvulkanisationssicherheit, Verhinderung der verfrühten Anvulkanisation) zeigen. Das Abriebverhalten der Mischungsvulkanisate wird außerdem verbessert, d. h. der Abrieb wird verringert.
- 10 Die schwefelvernetzbare Kautschukmischung enthält zumindest einen Dienkautschuk. Zu den Dienkautschuken zählen alle Kautschuke mit einer ungesättigten Kohlenstoffkette, die sich zumindest teilweise von konjugierten Dienen ableiten. Besonders bevorzugt ist, wenn der Dienkautschuk oder die Dienkautschuke ausgewählt ist bzw. sind aus der Gruppe, bestehend aus Naturkautschuk (NR), synthetischem Polyisopren (IR), Polybutadien (BR),
- 15 Styrol-Butadien-Copolymer (SBR) und Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR). Diese Dienelastomere lassen sich gut zu der erfindungsgemäßen Kautschukmischung verarbeiten und ergeben in den vulkanisierten Reifen gute Reifeneigenschaften.

- Die Kautschukmischung kann als Dienkautschuk Polyisopren (IR, NR) enthalten. Dabei
- 20 kann es sich sowohl um cis-1,4-Polyisopren als auch um 3,4-Polyisopren handeln. Bevorzugt ist allerdings die Verwendung von cis-1,4-Polyisoprenen mit einem cis-1,4-Anteil > 90 Gew.-%. Zum einen kann solch ein Polyisopren durch stereospezifische Polymerisation in Lösung mit Ziegler-Natta-Katalysatoren oder unter Verwendung von fein verteilten Lithiumalkylen erhalten werden. Zum anderen handelt es sich bei
- 25 Naturkautschuk (NR) um ein solches cis-1,4 Polyisopren, der cis-1,4-Anteil im Naturkautschuk ist größer 99 Gew.-%.

- Enthält die Kautschukmischung als Dienkautschuk Polybutadien (BR), kann es sich dabei sowohl um cis-1,4- als auch um Vinyl-Polybutadien (10-90 Gew.-% Vinyl-Anteil)
- 30 handeln. Cis-1,4-Polybutadien mit einem cis-1,4-Anteil größer 90 Gew.-% kann z. B. durch Lösungspolymerisation in Anwesenheit von Katalysatoren vom Typ der seltenen Erden hergestellt werden.

Bei dem Styrol-Butadien-Copolymer kann es sich um lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (S-SBR) mit einem Styrolgehalt, bezogen auf das Polymer, von ca. 10 bis 45 Gew.-% und einem Vinylgehalt (Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien, bezogen auf das gesamte Polymer) von 10 bis 70 Gew.-% handeln, welches zum Beispiel unter  
5 Verwendung von Lithiumalkylen in organischem Lösungsmittel hergestellt werden kann. Die S-SBR können auch gekoppelt und endgruppenmodifiziert sein. Es können aber auch emulsionspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer (E-SBR) sowie Mischungen aus E-SBR und S-SBR eingesetzt werden. Der Styrolgehalt des E-SBR beträgt ca. 15 bis 50 Gew.-% und es können die aus dem Stand der Technik bekannten Typen, die durch  
10 Copolymerisation von Styrol und 1,3-Butadien in wässriger Emulsion erhalten wurden, verwendet werden.

Zusätzlich zu den genannten Dienkautschuken kann die Mischung aber auch noch andere Kautschuktypen, wie z. B. Styrol-Isopren-Butadien-Terpolymer, Butylkautschuk,  
15 Halobutylkautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM), enthalten.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält 0,1 – 10 phr, bevorzugt 0,5 – 7 phr, besonders bevorzugt 1 – 5 phr, zumindest eines Dithiophosphat-Beschleunigers. Es können auch mehrere Dithiophosphat-Beschleuniger in der Mischung eingesetzt werden.

20 Als Dithiophosphat-Beschleuniger kann z. B. Dodecylammonium-diisooctyldithiophosphat eingesetzt werden. Bevorzugt finden allerdings Metallalkyldithiophosphate Einsatz. Als besonders effektiv im Hinblick auf die verbesserten Vulkanisateigenschaften haben sich Zink-alkyldithiophosphate, z. B. Zink-dibutyldithiophosphat, Zink-isobutyl-isooctyl-  
25 dithiophosphat und Zink-diisooctyldithiophosphat, erwiesen.

Die erfindungsgemäße Mischung enthält außerdem 0,3 – 5 phr, bevorzugt 0,75 – 4 phr, besonders bevorzugt 1,1 – 3 phr, Zink-2-ethylhexanoat. Das Zink-2-ethylhexanoat kann in Form von am Markt erhältlichem Struktol® ZEH oder Struktol® ZEH-DL (Zink-2-  
30 ethylhexanoat auf Kieselsäure), beide von der Firma Schill + Seilacher, Deutschland, eingesetzt werden.

Die Kautschukmischung kann als Füllstoff zumindest Ruß und/oder Kieselsäure enthalten.

Die verwendbaren Ruße weisen bevorzugt folgende Charakteristika auf: DBP-Zahl (gemäß ASTM D 2414) 90 bis 200 mL/100 g, CTAB-Zahl (gemäß ASTM D 3765) 80 bis 170 m<sup>2</sup>/g und Iodadsorptionszahl (gemäß ASTM D 1510) 10 bis 250 g/kg. Bei den Kieselsäuren kann es sich um die dem Fachmann bekannten Kieselsäuren, die als Füllstoff für

- 5 Reifenkautschukmischungen geeignet sind, handeln. Besonders bevorzugt ist es allerdings, wenn eine fein verteilte, gefällte Kieselsäure verwendet wird, die eine Stickstoff-Oberfläche (BET-Oberfläche) (gemäß DIN 66131 und 66132) von 35 bis 350 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 145 bis 270 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche (gemäß ASTM D 3765) von 30 bis 350 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 120 bis 285 m<sup>2</sup>/g, aufweist. Derartige Kieselsäuren
- 10 führen z. B. in Kautschukmischungen für Reifenlaufstreifen zu besonders guten physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate. Außerdem können sich Vorteile in der Mischungsverarbeitung durch eine Verringerung der Mischzeit bei gleichbleibenden Produkteigenschaften ergeben, die zu einer verbesserten Produktivität führen. Als Kieselsäuren können somit z. B. sowohl jene des Typs VN3 (Handelsname) der Firma
- 15 Degussa als auch hoch dispergierbare Kieselsäuren, so genannte HD-Kieselsäuren (z. B. Ultrasil 7000 der Firma Degussa), zum Einsatz kommen. Auch so genannte HDRS-Typen (high dispersible reactive silica) können verwendet werden.

- Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit und zur Anbindung der Kieselsäure und anderer
- 20 ggf. vorhandener polarer Füllstoffe an den Dienkautschuk können Silan-Kupplungsagenzien in Kautschukmischungen eingesetzt werden. Die Silan-Kupplungsagenzien reagieren mit den oberflächlichen Silanolgruppen der Kieselsäure oder anderen polaren Gruppen während des Mischens des Kautschuks bzw. der Kautschukmischung (in situ) oder bereits vor der Zugabe des Füllstoffes zum Kautschuk
- 25 im Sinne einer Vorbehandlung (Vormodifizierung). Als Silan-Kupplungsagenzien können dabei alle dem Fachmann für die Verwendung in Kautschukmischungen bekannten Silan-Kupplungsagenzien verwendet werden. Solche aus dem Stand der Technik bekannten Kupplungsagenzien sind bifunktionelle Organosilane, die am Siliciumatom mindestens eine Alkoxy-, Cycloalkoxy- oder Phenoxygruppe als Abgangsgruppe besitzen und die als
- 30 andere Funktionalität eine Gruppe aufweisen, die gegebenenfalls nach Spaltung eine chemische Reaktion mit den Doppelbindungen des Polymers eingehen kann. Bei der letztgenannten Gruppe kann es sich z. B. um die folgenden chemischen Gruppen handeln: -

SCN, -SH, -NH<sub>2</sub> oder -S<sub>x</sub>- (mit x = 2-8). So können als Silan-Kupplungsagenzien z. B. 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanato-propyltrimethoxysilan oder 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfide mit 2 bis 8 Schwefelatomen, wie z. B. 3,3'-Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT), das entsprechende Disulfid oder auch

5 Gemische aus den Sulfiden mit 1 bis 8 Schwefelatomen mit unterschiedlichen Gehalten an den verschiedenen Sulfiden, verwendet werden. TESPT kann dabei beispielsweise auch als Gemisch mit Industrieruß (Handelsname X50S der Firma Degussa) zugesetzt werden. Es können als Silan.Kupplungsagenzien auch geblockte Mercaptosilane zum Einsatz kommen.

10 Die Silan-Kupplungsagenzien werden in Mengen von 0,2 bis 30 Gewichtsteilen, vorzugsweise 1 bis 15 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile Füllstoff, insbesondere Kieselsäure, eingesetzt, da dann eine optimale Anbindung des Füllstoffes an den oder die Kautschuke erfolgen kann.

15 Die Kautschukmischung kann außerdem noch andere Füllstoffe, wie beispielsweise Alumosilicate, Aluminiumhydroxid, Schichtsilikate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid, Kautschukgele usw. in beliebigen Kombinationen enthalten.

20 Die Kautschukmischung kann außer den genannten Substanzen noch andere Zusatzstoffe, wie z. B. Weichmacher (z. B. aromatische, naphthenische oder paraffinische Mineralölweichmacher, MES (**mild extraction solvate**), TDAE (**treated distillate aromatic extract**), RAE (**residual aromatic extract**), Rapsöl oder flüssige Polymere, beispielsweise flüssiges Butadien-Styrol-Random-Copolymere oder flüssiges Polybutadien) aufweisen.

25 Des Weiteren kann die erfindungsgemäße Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe in üblichen Gewichtsteilen enthalten. Zu diesen Zusatzstoffen zählen Alterungsschutzmittel, wie z. B. N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylendiamin (6PPD), N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin (IPPD), 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin (TMQ) und andere  
30 Substanzen, wie sie beispielsweise aus J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, S. 42-48 bekannt sind, Aktivatoren, wie z. B. Zinkoxid und Fettsäuren (z. B. Stearinsäure), Wachse, Harze und Mastikationshilfsmittel, wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD).



Die Vulkanisation wird in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefelspendern durchgeführt, wobei einige Schwefelspender zugleich als Vulkanisationsbeschleuniger wirken können. Schwefel oder Schwefelspender werden zusammen mit den  
5 Beschleunigern im letzten Mischungsschritt in den vom Fachmann gebräuchlichen Mengen (0,4 bis 6 phr, Schwefel bevorzugt in Mengen von 1,5 bis 2,5 phr) der Kautschukmischung zugesetzt.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung enthält die Kautschukmischung für  
10 ausreichende Verarbeitungssicherheit und eine Vulkanisation mit geringer Reversionsneigung neben zumindest einem Dithiophosphat-Beschleuniger zumindest einen weiteren Vulkanisationsbeschleuniger ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mercapto-Beschleunigern (z. B. 2-Mercaptobenzothiazol), Sulfenamid-Beschleunigern (z. B. Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid (CBS)), Thiuram-Beschleunigern (z. B.  
15 Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD), Dithiocarbamat-Beschleunigern (z. B. Zinkdibenzylthiocarbamat) und Guanidin-Beschleunigern (z. B. N,N'-Diphenylguanidin (DPG)). Der oder die weiteren Vulkanisationsbeschleuniger werden vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 7 phr eingesetzt.

20 Wird der Dithiophosphat-Beschleuniger in Kombination mit anderen Beschleunigern eingesetzt, so kann im Vergleich zur üblichen Kautschukmischung ohne Dithiophosphat-Beschleuniger der herkömmliche Beschleuniger molar ausgetauscht werden. Es werden dann bevorzugt 25 bis 75 mol-% des herkömmlichen Beschleunigers durch den Dithiophosphat-Beschleuniger ausgetauscht.

25 Die Kautschukmischung kann auch übliche Vulkanisationsverzögerer in üblichen Mengen enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischung erfolgt auf herkömmliche Art  
30 und Weise, wobei zunächst in der Regel eine Grundmischung, die sämtliche Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems (Schwefel, ggf. Schwefelspender, Beschleuniger und ggf. Verzögerer) enthält, in einer oder mehreren Mischstufe(n) hergestellt wird und im Anschluss durch Zugabe des Vulkanisationssystems die Fertigmischung erzeugt wird.

Anschließend wird die Mischung weiterverarbeitet, z. B. durch einen Extrusionsvorgang, und in die entsprechende Form gebracht.

Die Kautschukmischung kann z. B. für verschiedene Reifenbauteile, beispielsweise als Mischung im Kern- und/oder Gürtelbereich oder als mondsichelförmige Notlaufeinlage im  
5 Seitenwandbereich eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Mischung jedoch als Laufstreifen eingesetzt und zu diesem Zweck in die Form eines Laufstreifens gebracht. Ein so erzeugter Laufstreifenmischungsrohling wird bei der Herstellung des Reifenrohlings, insbesondere des Fahrzeugluftreifenrohlings, wie bekannt, aufgelegt. Der Laufstreifen kann aber auch auf einen Reifenrohling, der bereits alle Reifenteile bis auf den Laufstreifen  
10 enthält, in Form eines schmalen Kautschukmischungstreifens aufgewickelt werden.

Nach der Vulkanisation weisen die Vulkanisate eine hohe Härte und eine hohen dynamischen Speichermodul  $E'$  und einen verringerten Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60 °C auf. Fahrzeugluftreifen mit einem Laufstreifen aus einer solchen Mischung weisen gutes  
15 Handling bei verringertem Rollwiderstand auf.

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

Bei sämtlichen in der Tabelle 1 enthaltenen Mischungsbeispielen sind die angegebenen Mengenangaben Gewichtsteile, die auf 100 Gewichtsteile Gesamtkautschuk bezogen sind (phr). Die Vergleichsmischungen sind mit V gekennzeichnet, die erfindungsgemäße Mischung ist mit E gekennzeichnet. Die Mischungen in der Tabelle 1 unterscheiden sich  
20 nur in Stearinsäure oder Zink-2-ethylhexanoat und den verwendeten Vulkanisationsbeschleunigern, die übrigen Mischungsbestandteile bleiben unverändert.

Die Mischungsherstellung erfolgte unter üblichen Bedingungen in zwei Stufen in einem Labortangentialmischer. Es wurden die Umsatzzeiten bis zum Erreichen der relativen Vernetzungsgrade von 5 und 90 % ( $t_5$ ,  $t_{90}$ ) über ein rotorloses Vulkameter (MDR = Moving  
30 Disc Rheometer) gemäß DIN 53 529 ermittelt. Aus sämtlichen Mischungen wurden Prüfkörper durch optimale Vulkanisation unter Druck bei 160 °C hergestellt und mit diesen Prüfkörpern für die Kautschukindustrie typische Materialeigenschaften mit den im Folgenden angegebenen Testverfahren ermittelt.

- Shore-A-Härte bei Raumtemperatur und 70 °C gemäß DIN 53 505
- Rückprallelastizität bei Raumtemperatur und 70 °C gemäß DIN 53 512
- Zugfestigkeit bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Reißdehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- 5 • Spannungswerte bei 50, 100, 200 und 300 % Dehnung bei Raumtemperatur gemäß DIN 53 504
- Bruchenergiedichte bestimmt im Zugversuch nach DIN 53 504, wobei die Bruchenergiedichte die bis zum Bruch erforderliche Arbeit, bezogen auf das Volumen der Probe, ist
- 10 • Dynamischer Elastizitätsmodul  $E'$  bei 8 % dynamischer Verformungsamplitude gemäß DIN 53 513 aus Messung bei konstanter Temperatur von 55 °C und einer Vorverformung von 20 % in Kompression mit 10 Hz dynamischer Verformungsfrequenz
- Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 0 und 60 °C gemäß DIN 53 513 aus Messung mit konstanter Verformungsamplitude von 0,2 % bei 10 % Vorverformung in Kompression mit 10 Hz dynamischer Verformungsfrequenz
- 15 • Abrieb bei Raumtemperatur gemäß DIN 53516

Tabelle 1

Bestandteile	Einheit	1(V)	2(V)	3(V)	4(E)
BR <sup>a</sup>	phr	23	23	23	23
S-SBR <sup>b</sup>	phr	77	77	77	77
Kieselsäure <sup>c</sup>	phr	95	95	95	95
Weichmacheröl	phr	35	35	35	35
Alterungsschutzmittel	phr	4	4	4	4
Ozonschutzwachs	phr	2	2	2	2
Zinkoxid	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	phr	2,5	-	2,5	-
Silan-Kupplungsagens <sup>d</sup>	phr	8,075	8,075	8,075	8,075
Zink-2-ethylhexanoat <sup>e</sup>	phr	-	3,33	-	3,33
DPG	phr	2	2	2	2
CBS	phr	2	2	0,8	0,8
Zink-dialkyldithiophosphat <sup>f</sup>	phr	-	-	4,22	4,22
Schwefel	phr	2	2	2	2
<b>Eigenschaften</b>					
t <sub>5</sub>	min	0,86	1,41	0,99	1,51
t <sub>90</sub>	min	25,56	20,1	7,13	7,03
Härte bei RT	Shore A	69	69,3	71,2	71,3
Härte bei 70 °C	Shore A	66,1	66,2	69,3	69,5
Rückprallelastizität bei RT	%	22,7	22,4	26,2	24,9
Rückprallelastizität bei 70 °C	%	46	46,4	48,2	50,8
Zugfestigkeit bei RT	MPa	14,5	14,5	13,2	13,4
Reißdehnung bei RT	%	439	403	343	307

**Tabelle 1 (fortgesetzt)**

Spannungswert 50 %	MPa	1,36	1,51	1,69	1,8
Spannungswert 100 %	MPa	2,39	2,74	3,16	3,56
Spannungswert 200 %	MPa	5,38	6,16	7,13	8,34
Spannungswert 300 %	MPa	9,54	10,86	12,48	13,4
Bruchenergiedichte	J/cm <sup>3</sup>	25,3	23,5	18,9	16,7
E'	MPa	5,377	5,661	6,700	6,905
tan $\delta$ 0 °C	-	0,446	0,45	0,399	0,44
tan $\delta$ 60 °C	-	0,137	0,133	0,112	0,108
(tan $\delta$ 0 °C - tan $\delta$ 60 °C)	-	0,309	0,317	0,287	0,332
Abrieb	mm <sup>3</sup>	144	145	155	131

<sup>a</sup> High-cis Polybutadien

<sup>b</sup> lösungspolymerisiertes Styrol-Butadien-Copolymer, Styrolgehalt: 21 Gew.-%,

5 Vinylanteil 61 %, endgruppenmodifiziert und zinngekoppelt

<sup>c</sup> Ultrasil<sup>®</sup> VN3, Firma Degussa, Deutschland

<sup>d</sup> Silquest<sup>®</sup> A-1589, Firma OSi, USA

<sup>e</sup> Struktol<sup>®</sup> ZEH 75 (ZEH auf Kieselsäureträger, 75 % ZEH, 25 % Kieselsäure) Firma Schill + Seilacher, Deutschland

10 <sup>f</sup> Zink-diisooctyldithiophosphat, Rhenogran<sup>®</sup> ZDT-50 mit Polymerbinder EPDM/EVA, Einsatzstoffgehalt 50 %, Firma Rheinchemie, Deutschland

Aus der Tabelle 1 wird ersichtlich, dass die alleinige Zugabe von Zink-2-ethylhexanoat im Austausch gegen Stearinsäure (Mischung 2(V)) im Vergleich zur Mischung 1(V) nur sehr geringfügige Änderungen der physikalischen Kenngrößen der Vulkanisate bewirkt. Einzig  
15 die Umsatzzeit bis zum Erreichen des relativen Vernetzungsgrades von 5 %  $t_5$  ist leicht erhöht, was eine verbesserte Scorchsicherheit bietet, und die Umsatzzeit bis zum Erreichen des relativen Vernetzungsgrades von 90 %  $t_{90}$  ist leicht reduziert.

Der teilweise Austausch des Beschleunigers CBS durch Zink-dialkyldithiophosphat als Beschleuniger gemäß Mischung 3(V) resultiert bei den Mischungsvulkanisaten bei verbesserter Scorchsicherheit und deutlich verkürzter Vulkanisationszeit in einer etwas höheren Härte, einem höheren dynamischen Speichermodul  $E'$ , einem stark erniedrigten Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 0 °C, einem erniedrigten Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60 °C und einem erhöhten Abrieb. Bei Verwendung einer solchen Mischung für Reifenlaufstreifen würden diese Eigenschaftsveränderungen den Zielkonflikt zwischen Nassgriff und Rollwiderstand vergrößern.

Erst die spezielle Kombination von Zink-dialkyldithiophosphat mit Zink-2-ethylhexanoat (Mischung 4(E)) führt überraschenderweise zu einer noch höheren Härte und einem noch höheren dynamischen Speichermodul  $E'$  der Mischungsvulkanisate bei gleichzeitig reduziertem Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60 °C. Dies bedeutet, dass bei einem Reifen mit einer solchen Mischung als Laufstreifen sowohl das Handling als auch der Rollwiderstand verbessert werden. Gleichzeitig bleibt das Nassbremsen auf hohem Niveau (Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 0 °C noch hoch). Die Differenz zwischen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 0 °C und Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 60 °C ist groß. Im Vergleich zu den Mischungen 2(V) und 3(V), können sowohl der Konflikt zwischen Handling und Rollwiderstand als auch zwischen Nassgriff und Rollwiderstand gelöst werden. Auch der Abrieb ist bei der Mischung 4(E) wieder verbessert. Zusätzlich wird die Scorchsicherheit erhöht und die kurze Umsatzzeit bis zum Erreichen des relativen Vernetzungsgrades von 90 %  $t_{90}$  erlaubt noch kürzere Heizzeiten.

**Patentansprüche**

1. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung, enthaltend
  - zumindest einen Dienkautschuk,
  - 5 - 0,1 – 10 phr (Gewichtsteile bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk) zumindest eines Dithiophosphat-Beschleunigers und
  - 0,3 – 5 phr Zink-2-ethylhexanoat.
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 – 7 phr,  
10 vorzugsweise 1 bis 5 phr, zumindest eines Dithiophosphat-Beschleunigers enthält.
3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Dithiophosphat-Beschleuniger ein Metallalkyldithiophosphat ist.
- 15 4. Kautschukmischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Dithiophosphat-Beschleuniger ein Zinkalkyldithiophosphat ist.
5. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,75 – 4 phr, vorzugsweise 1,1 – 3 phr, Zink-2-ethylhexanoat  
20 enthält.
6. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben zumindest einem Dithiophosphat-Beschleuniger zumindest einen weiteren Vulkanisationsbeschleuniger ausgewählt aus der Gruppe,  
25 bestehend aus Mercapto-Beschleunigern, Sulfenamid-Beschleunigern, Thiuram-Beschleunigern, Dithiocarbamat-Beschleunigern und Guanidin-Beschleunigern, enthält.
7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 bis 7 phr  
30 des bzw. der weitere(n) Vulkanisationsbeschleuniger(s) enthält.
8. Reifen, insbesondere Fahrzeugluftreifen, dessen Laufstreifen zumindest zum Teil auf einer mit Schwefel vulkanisierten Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 basiert.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/007236

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K5/00 C08K5/5398 C08K5/098 C08L9/00 C08L7/00

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.
A	EP 0 767 205 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 9 April 1997 (1997-04-09) cited in the application the whole document	1-8
A	GB 1 360 852 A (NATURAL RUBBER PRODUCERS) 24 July 1974 (1974-07-24) the whole document	1-8



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

18 October 2006

Date of mailing of the international search report

25/10/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zeslawski, Wojciech



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/007236

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0767205	A	09-04-1997	DE 19537236 A1	10-04-1997
			JP 9111040 A	28-04-1997
GB 1360852	A	24-07-1974	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007236

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08K5/00 C08K5/5398 C08K5/098 C08L9/00 C08L7/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08K 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, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 767 205 A (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 9. April 1997 (1997-04-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-8
A	GB 1 360 852 A (NATURAL RUBBER PRODUCERS) 24. Juli 1974 (1974-07-24) das ganze Dokument	1-8

☐ 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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Oktober 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zeslawski, Wojciech

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0767205	A	09-04-1997	DE	19537236 A1	10-04-1997
			JP	9111040 A	28-04-1997
<hr/>					
GB 1360852	A	24-07-1974	KEINE		
<hr/>					