



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 006 T2 2004.06.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 265 955 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 006.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/13292**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 991 272.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/049782**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **12.07.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **15.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.06.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08K 5/5425**  
**C08K 5/54, C08L 21/00**

(30) Unionspriorität:  
**9916844 30.12.1999 FR**

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

(74) Vertreter:  
**Beetz & Partner, 80538 München**

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

(72) Erfinder:  
**PAGANO, Salvatore, F-63100 Clermont-Ferrand,  
FR; THONIER, Christel, F-63200 Mozac, FR;  
MIGNANI, Gerard, F-69008 Lyon, FR**

(54) Bezeichnung: **KAUTSCHUKZUSAMMENSETZUNG FÜR REIFEN, DIE EIN KUPPLUNGSMITTEL(ANORGANISCHER FÜLLSTOFF/ELASTOMER) MIT ESTERGRUPPEN 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 eingelegt, 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 Dienkautschukmischungen, die mit einem hellen Füllstoff verstärkt sind und die insbesondere zur Herstellung von Luftreifen oder Halbfertigprodukten für Luftreifen, insbesondere Laufstreifen für diese Reifen, vorgesehen sind.

[0002] Seit die Kraftstoffeinsparung und die Notwendigkeit des Umweltschutzes von vorrangiger Bedeutung sind, ist es wünschenswert, Elastomere herzustellen, die gute mechanische Eigenschaften und eine möglichst geringe Hysterese aufweisen, um sie in Kautschukmischungen einsetzen zu können, die für die Herstellung verschiedener Halbfertigprodukte verwendbar sind, die im Aufbau von Luftreifen Anwendung finden, wie beispielsweise Unterschichten, Kalandriergummis, Seitenprofile oder Laufstreifen, und Luftreifen mit verbesserten Eigenschaften zu erhalten, die insbesondere einen geringeren Rollwiderstand aufweisen.

[0003] Zur Lösung dieser Aufgabe wurden zahlreiche Lösungen vorgeschlagen, die sich im Wesentlichen auf die Verwendung von Elastomeren, die mit Mitteln wie beispielsweise Kupplungsmitteln, Pfpfungsmitteln, die auch Mittel zur sternförmigen Verzweigung sein können, oder Mitteln zur Funktionalisierung modifiziert wurden, zusammen mit Ruß als verstärkenden Füllstoff konzentrieren, um zwischen dem modifizierten Elastomer und dem Ruß eine gute Wechselwirkung zu erzielen. Es ist nämlich allgemein bekannt, dass es für die Erzielung von optimalen Verstärkungseigenschaften, die von einem Füllstoff vermittelt werden, günstig ist, wenn dieser Füllstoff in der Elastomermatrix in einer Form vorliegt, die möglichst fein verteilt und gleichzeitig so homogen wie möglich ist. Diese Bedingungen können nur dann verwirklicht werden, wenn der Füllstoff die Fähigkeit aufweist, sich einerseits beim Mischen mit dem Elastomer sehr gut in die Matrix einzubetten und zu desagglomerieren und sich andererseits homogen in dem Elastomer zu dispergieren.

[0004] Es ist natürlich bekannt, dass Ruß diese Fähigkeiten aufweist, was bei hellen Füllstoffen im Allgemeinen nicht der Fall ist. Aufgrund von wechselseitigen Affinitäten zeigen die Partikel von hellen Füllstoffen bedauerlicherweise die Tendenz, in der Polymermatrix zu agglomerieren. Aufgrund dieser Wechselwirkungen bleiben die Dispersion des Füllstoffes und daher die Verstärkungseigenschaften auf einem Niveau, das deutlich unter dem Niveau liegt, das theoretisch möglich wäre, wenn alle Bindungen (heller Füllstoff/Elastomer), die beim Mischen gebildet werden könnten, auch wirklich ausgebildet würden; diese Wechselwirkungen erhöhen außerdem die Konsistenz der Kautschukmischungen und machen ihre Verwendung und Verarbeitbarkeit ("Processability") im unvulkanisierten Zustand schwieriger als in Gegenwart von Ruß.

[0005] Durch die Veröffentlichung der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 501 227 sind die mit einem hellen Füllstoff verstärkten Kautschukmischungen jedoch wieder interessanter geworden: die Anmeldung offenbart mit Schwefel vulkanisierbare Dienkautschukmischungen, die mit einer speziellen Fällungskieselsäure vom hochdispergierbaren Typ verstärkt sind, so dass Reifen oder Laufstreifen hergestellt werden können, die einen deutlich besseren Rollwiderstand aufweisen, ohne dass die anderen Eigenschaften beeinträchtigt werden, insbesondere die Haftung, die Dauerfestigkeit und der Abriebwiderstand.

[0006] Die Patentanmeldung EP-A-0 810 258 offenbart Dienkautschukmischungen, die mit einem anderen speziellen hellen Füllstoff verstärkt sind, im vorliegenden Fall einem speziellen Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit hoher Dispergierbarkeit, wodurch ebenfalls Reifen oder Laufstreifen hergestellt werden können, die einen hervorragenden Kompromiss zwischen widersprüchlichen Eigenschaften darstellen.

[0007] Durch die Verwendung von speziellen Kieselsäuren oder Aluminiumoxiden, die in hohem Maße dispergierbar sind, als hauptsächliche oder zusätzliche verstärkende Füllstoffe werden zwar die Schwierigkeiten bei der Anwendung der Zusammensetzungen, die diese enthalten, vermindert, ihre Verwendung bleibt jedoch im Vergleich mit Zusammensetzungen, die herkömmlich Ruß als Füllstoff enthalten, schwieriger.

[0008] Es ist insbesondere erforderlich, Kupplungsmittel, die auch als Verknüpfungsmittel bezeichnet werden, zu verwenden, deren Funktion darin besteht, die Verbindung der hellen Füllstoffpartikel und des Elastomers an der Oberfläche zu gewährleisten und gleichzeitig die Dispersion des hellen Füllstoffs in der Elastomermatrix zu erleichtern.

[0009] Unter einem "Kupplungsmittel" (heller Füllstoff/ Elastomer) werden bekanntlich Mittel verstanden, die eine ausreichende chemische und/oder physikalische Verbindung zwischen dem hellen Füllstoff und dem Die-elastomer herstellen können; ein solches Kupplungsmittel, das zumindest bifunktionell ist, weist beispielsweise die folgende vereinfachte allgemeine Formel auf:  $\ll Y-W-X \gg$ , worin bedeuten:

- 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 hellen Füllstoffs (beispielsweise an der Oberfläche befindliche Silanole, wenn es sich um eine Kieselsäure handelt) ausgebildet wird;
- X eine funktionelle Gruppe (Funktion "X"), die sich physikalisch und/oder chemisch mit dem Elastomer verbinden kann, beispielsweise über ein Schwefelatom; und
- W eine Kohlenwasserstoffgruppe, die Y mit X verbinden kann.

[0010] Die Kupplungsmittel dürfen insbesondere nicht mit den einfachen Mitteln zum Überziehen (Bede-

ckungsmittel) von hellen Füllstoffen verwechselt werden, die bekanntermaßen die mit dem hellen Füllstoff reagierende Funktion Y tragen, jedoch keine Funktion X haben, die gegenüber dem Elastomer reaktiv ist.

[0011] Insbesondere Kupplungsmittel (Kieselsäure/Dienelastomer) wurden in einer Vielzahl von Druckschriften beschrieben, wobei die bekanntesten bifunktionelle Alkoxysilane sind.

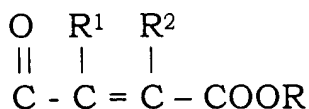
[0012] In der Patentanmeldung FR-A-2 094 859 wurde vorgeschlagen, zur Herstellung von Laufstreifen für Luftreifen Mercaptosilane zu verwenden. Es stellte sich sehr schnell heraus und dies ist heute wohl bekannt, dass Mercaptosilane und insbesondere  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan oder  $\gamma$ -Mercaptopropyltriethoxysilan zu hervorragenden Eigenschaften hinsichtlich der Kupplung Kieselsäure/Elastomer führen können, jedoch eine technische Verwendung dieser Kupplungsmittel aufgrund der hohen Reaktivität der SH-Gruppen nicht möglich ist, die bei der Herstellung der Kautschukmischung in einem Innenmischer sehr schnell zu vorzeitiger Vulkanisation, die auch als "Anvulkanisation" ("scorching") bezeichnet wird, und zu sehr hohen Mooney-Viskositäten und letzten Endes zu Zusammensetzungen führt, die fast nicht zu bearbeiten und industriell einzusetzen sind. Zur Erläuterung der Tatsache, dass Kupplungsmittel, die SH-Gruppen tragen, und Zusammensetzungen, die sie enthalten, industriell nicht verwendbar sind, kann auf die Druckschriften FR-A-2 206 330 und 4 002 594 verwiesen werden.

[0013] Um diesem Nachteil abzuweichen, wurde vorgeschlagen, die Mercaptosilane durch polysulfidhaltige Alkoxysilane zu ersetzen, insbesondere Polysulfide von Bis-trialkoxysilylpropyl, die in einer Vielzahl von Patenten und Patenmeldungen beschrieben sind (siehe beispielsweise FR-A-2 206 330, US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103 und US-A-3 997 581). Diese Alkoxysilanpolysulfide werden derzeit als die Produkte angesehen, die für Vulkanisate mit Kieselsäure als Füllstoff zu dem besten Kompromiss hinsichtlich der Anvulkanisation, der leichten Verarbeitbarkeit und dem Verstärkungsvermögen führen. Von diesen Polysulfiden ist das Bis-3-triethoxysilylpropyl-tetrasulfid (abgekürzt TESPT) zu nennen, das bekanntlich das wirksamste Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Dienelastomer) ist und daher derzeit meistens in Kautschukmischungen für Luftreifen eingesetzt wird, insbesondere Mischungen, die für Laufstreifen von Luftreifen vorgesehen sind; es ist beispielsweise unter der Bezeichnung "Si 69" von der Firma Degussa im Handel erhältlich. Dieses Produkt hat jedoch den Nachteil, dass es teuer ist und meistens in einer sehr großen Menge verwendet werden muss (siehe beispielsweise die Patente US-A-5 652 310, US-A-5 684 171 und US-A-5 684 172).

[0014] Die Anmelderin hat bei ihren Untersuchungen überraschend festgestellt, dass in Kautschukmischungen für Luftreifen spezielle Kupplungsmittel, die eine spezielle aktivierte ethylenische Doppelbindung aufweisen, Kupplungseigenschaften aufweisen können, die besser sind als die Kupplungseigenschaften von polysulfidhaltigen Alkoxysilanen und insbesondere von TESPT. Im Übrigen treten mit diesen Kupplungsmitteln keine Probleme hinsichtlich vorzeitiger Anvulkanisation und keine Probleme in Bezug auf ihre Verarbeitbarkeit auf, die mit einer zu hohen Viskosität der Kautschukmischungen im unvulkanisierten Zustand zusammenhängen; diese Nachteile können nämlich durch die Mercaptosilane verursacht werden.

[0015] Alkoxysilane, die eine aktivierte ethylenische Doppelbindung aufweisen, sind zwar bereits beschrieben worden, insbesondere für Kautschukmischungen für Luftreifen (siehe beispielsweise JP 1989/29385), diese Kupplungsmittel zeigten aber bis jetzt ungenügende Kupplungseigenschaften, die deutlich schlechter waren als die Eigenschaften von polysulfidhaltigen Alkoxysilanen vom Typ TESPT.

[0016] Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher eine mit Schwefel vulkanisierbare Kautschukmischung, die zur Herstellung von Luftreifen verwendbar ist, auf der Basis von zumindest einem Dienelastomer (Komponente A), einem hellen Füllstoff als verstärkenden Füllstoff (Komponente B) und einem Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Elastomer), das mindestens zwei als "X" und "Y" bezeichnete Funktionen aufweist (Komponente C) und das einerseits über die Funktion Y auf den hellen Füllstoff und andererseits über die Funktion X auf das Elastomer gepfropft werden kann, wobei die Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Funktion X des Kupplungsmittels eine Esterfunktion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure der folgenden allgemeinen Formel (X) ist, die in  $\gamma$ -Stellung eine Carbonylgruppe aufweist:



( $\gamma$ ) ( $\beta$ ) ( $\alpha$ )                      (X)

wobei R,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , die gleich oder verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten, oder im Falle von  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  auch ein Wasserstoffatom bedeuten können.

[0017] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer erfindungsgemäßen Kautschukmischung zur Herstellung von Luftreifen oder Halbfertigprodukten für Luftreifen, wobei die Halbfertigprodukte insbesondere unter Laufstreifen, Unterschichten, die beispielsweise unter den Laufstreifen angebracht werden sollen, Scheitellagen, Seitenprofilen, Karkassenlagen, Reifenwülsten, Protektoren, Luftkammern oder Innenseelen für schlauchlose Reifen ausgewählt sind.

[0018] Gegenstand der Erfindung sind außerdem diese Luftreifen und Halbfertigprodukte selbst, soweit sie eine erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten.

[0019] Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Laufstreifen für Luftreifen, wobei die Laufstreifen bei der Herstellung von neuen Reifen und zur Runderneuerung von gebrauchten Reifen verwendet werden können; durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besitzen die Laufstreifen einen geringen Rollwiderstand und gleichzeitig eine hohe Abriebfestigkeit.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer für die Herstellung von Luftreifen verwendbaren Kautschukmischung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in

- (i) mindestens ein Dienelastomer (Komponente A) zumindest
- (ii) ein heller Füllstoff als verstärkender Füllstoff (Komponente B) und
- (iii) ein Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Elastomer), das die oben angegebene Funktion X der Formel (X) aufweist,

eingearbeitet werden und dadurch, dass das Gemisch in einem oder mehreren Schritten thermomechanisch bearbeitet wird, bis eine Spitzentemperatur von 110 bis 190°C erreicht ist.

[0021] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung einer Verbindung, die mindestens zwei als "X" und "Y" bezeichnete Funktionen aufweist und die einerseits über die Funktion Y auf den hellen Füllstoff und andererseits über die Funktion X auf das Elastomer gepropft werden kann, als Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Dienelastomer) in einer Kautschukmischung auf der Basis eines mit einem hellen Füllstoff verstärkten Dienelastomers, wobei die Verwendung dadurch gekennzeichnet ist, dass die Funktion X eine Esterfunktion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure der oben angegebenen allgemeinen Formel (X) ist, die in  $\gamma$ -Stellung eine Carbonylgruppe aufweist.

[0022] Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zum Verknüpfen eines hellen Füllstoffs und eines Dienelastomers in einer zur Herstellung von Luftreifen verwendbaren Kautschukmischung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in

- (i) mindestens ein Dienelastomer (Komponente A) zumindest
- (ii) ein heller Füllstoff als verstärkender Füllstoff (Komponente B) und
- (iii) ein Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Elastomer) (Komponente C), das mindestens zwei als "X" und "Y" bezeichnete Funktionen aufweist und einerseits über die Funktion Y auf den hellen Füllstoff und andererseits über die Funktion X auf das Elastomer gepropft werden kann, wobei die Funktion X eine Esterfunktion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure der oben angegebenen Formel (X) ist, die in  $\gamma$ -Stellung eine Carbonylgruppe aufweist,

eingearbeitet werden und dadurch, dass das Gemisch in einem oder mehreren Schritten thermomechanisch bearbeitet wird, bis eine Spitzentemperatur von 110 bis 190°C erreicht ist.

[0023] Die Erfindung und ihre Vorteile gehen aus der Beschreibung und den folgenden Ausführungsbeispielen sowie den Figuren, auf die sich die Beispiele beziehen, hervor; die Figuren zeigen für verschiedene erfindungsgemäße und nicht erfindungsgemäße Dienkautschukmischungen die Kurven der Änderung des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung.

## I. ANGEWANDTE MESSUNGEN UND TESTS

[0024] Die Kautschukmischungen werden vor und nach der Vulkanisation folgendermaßen charakterisiert.

### I.-1. Mooney-Viskosität

[0025] Es wird ein oszillierender Konsistenzmesser (Konsistometer) eingesetzt, der in der Norm AFNOR-NFT-43005 (November 1980) beschrieben ist. Die Messung der Mooney-Viskosität wird nach dem folgenden Prinzip durchgeführt: Das Gemisch im Rohzustand (d.h. nicht vulkanisiert) wird in einem auf 100°C erwärmten, zylindrischen Behälter ausgeformt. Nach 1minütigem Vorheizen dreht sich der Rotor mit einer Drehzahl von 2 U/min in dem Prüfmaterial, und es wird das Drehmoment gemessen, das notwendig ist, um die Bewegung nach 4 min Rotation aufrechtzuerhalten. Die Mooney-Viskosität (ME 1+4) wird in "Mooney-Einheiten" ausgedrückt (ME; 1 ME = 0,83 Nm).

### I-2. Anvulkanisationszeit

[0026] Die Messungen werden bei 130°C gemäß der Norm AFNOR-NFT-43004 (November 1980) durchgeführt. Die Änderung der Konsistenzzahl in Abhängigkeit von der Zeit ermöglicht es, die Anvulkanisationszeit der Kautschukzusammensetzungen zu ermitteln, die gemäß der oben erwähnten Norm durch den Parameter T5, ausgedrückt in Minuten, abgeschätzt wird und die als die Zeit definiert ist, die erforderlich ist, um eine Zu-

nahme der Konsistenzzahl (ausgedrückt in ME) von 5 Einheiten oberhalb des Minimalwertes, der für diese Zahl gemessen wird, zu erhalten.

### I-3. Zugversuche

[0027] Diese Versuche ermöglichen es, die Elastizitäts- und die Brucheigenschaften zu ermitteln. Sofern nichts anderes angegeben wird, werden diese Versuche gemäß der Norm AFNOR-NFT-46002 vom September 1988 durchgeführt. Es werden bei der zweiten Dehnung (d.h. nach einem Anpassungszyklus) die nominalen Sekantenmoduln (in MPa) bei 10% Dehnung (M10), 100% Dehnung (M100) und 300% Dehnung (M300) gemessen. Außerdem werden die Bruchspannungen (in MPa) und die Bruchdehnungen (in %) ermittelt. Alle Zugversuche werden unter den Normbedingungen für Temperatur und Feuchtigkeit gemäß der Norm AFNOR-NFT-40101 (Dezember 1979) durchgeführt.

[0028] Die Bearbeitung der aufgezeichneten Zugwerte ermöglicht es zudem, die Änderung des Moduls in Abhängigkeit von der Dehnung (siehe beigefügte **Fig. 1** bis **3**) zu verfolgen, wobei der hier verwendete Modul der tatsächliche, bei der ersten Dehnung gewonnene Sekantenmodul ist und berechnet wird, indem auf den tatsächlichen Querschnitt der Probe und nicht auf den anfänglichen Querschnitt wie oben Bezug genommen wird.

## II. BEDINGUNGEN BEI DER AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0029] Die erfindungsgemäßen Dienkautschukmischungen basieren zumindest auf den folgenden Grundbestandteilen: (i) mindestens einem Dienelastomer (nachstehend definierter Bestandteil A), (ii) mindestens einem hellen Füllstoff als verstärkenden Füllstoff (Bestandteil B) und (iii) mindestens einer speziellen Verbindung als Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Elastomer (nachstehend definierter Bestandteil C)).

[0030] Unter dem Ausdruck die Zusammensetzung "basiert auf" ist eine Zusammensetzung zu verstehen, die das Gemisch und/oder das Reaktionsprodukt der verschiedenen Bestandteile in situ enthält, wobei einige dieser Verbindungen befähigt oder dazu vorgesehen sind, bei den verschiedenen Phasen der Herstellung der Zusammensetzung und insbesondere im Laufe der Vulkanisation zumindest teilweise miteinander zu reagieren.

### II.-1. Dienelastomer (Komponente A)

[0031] Unter einem Dienelastomer oder "Dien"-Kautschuk werden bekanntermaßen Elastomere verstanden, die zumindest teilweise (d.h. Homopolymere oder Copolymere) von Dienmonomeren (d.h. Monomere, die zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen aufweisen, die konjugiert oder nicht konjugiert vorliegen) abgeleitet sind.

[0032] Ganz allgemein werden hier unter "im wesentlichen ungesättigten" Dienelastomeren Dienelastomere verstanden, die zumindest teilweise von konjugierten Dienmonomeren stammen und einen Gehalt an Gruppen oder Einheiten mit "Dienherkunft" (konjugierte Diene) aufweisen, der über 15% (Mol-%) liegt.

[0033] Obwohl sich die Erfindung auf beliebige Dienelastomere bezieht, ist für den Fachmann klar, dass die vorliegende Erfindung in erster Linie mit im Wesentlichen ungesättigten Dienelastomeren durchgeführt wird, insbesondere:

- (a) – beliebigen Homopolymeren, die durch Polymerisation eines konjugierten Dienmonomers mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen hergestellt werden;
- (b) – beliebigen Copolymeren, die durch Copolymerisation eines oder mehrerer konjugierter Diene miteinander oder mit einer oder mehreren aromatischen Vinylverbindungen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt sind.

[0034] In der Kategorie der "im wesentlichen ungesättigten" Dienelastomere wird unter einem "stark ungesättigten" Dienelastomer insbesondere ein Dienelastomer verstanden, das einen Anteil an aus Dienen (konjugierten Dienen) entstandenen Einheiten aufweist, der größer als 50% ist.

[0035] In Anbetracht dieser Definitionen ist das Dienelastomer der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (Komponente A) vorzugsweise unter den Polybutadienen (BR), Naturkautschuk (NR), synthetischen Polyisoprenen (IR), den verschiedenen Copolymeren von Butadien, den verschiedenen Copolymeren von Isopren und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt.

[0036] Aus der oben angegebenen Gruppe sind die Copolymere von Butadien oder Isopren vorzugsweise unter den Butadien-Styrol-Copolymeren, Butadien-Isopren-Copolymeren, Isopren-Styrol-Copolymeren, Butadien-Styrol-Isopren-Copolymeren oder den Gemischen dieser Copolymere ausgewählt.

[0037] Von den Polybutadienen sind insbesondere die Polybutadiene mit einem Gehalt an 1,2-verknüpften Einheiten im Bereich von 4 bis 80% oder die Polybutadiene mit über 80% cis-1,4-verknüpften Einheiten geeignet. Von den synthetischen Polyisoprenen eignen sich insbesondere die cis-1,4-Polyisoprene.

[0038] Unter den Copolymeren von Butadien oder Isopren sind insbesondere die Copolymere zu verstehen,

die durch Copolymerisation von mindestens einem dieser beiden Monomere mit einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Von den aromatischen Vinylverbindungen eignen sich beispielsweise Styrol, ortho-, meta- und para-Methylstyrol, das handelsübliche "Vinyltoluol"-Gemisch, para-t-Butylstyrol, Methoxystyrole, Chlorstyrole, Vinylmesitylen, Divinylbenzol und Vinyl-naphthalin. Die Copolymere können 99 bis 20 Gew.-% Dieneinheiten und 1 bis 80 Gew.-% vinylaromatische Einheiten enthalten.

[0039] Von den Butadien-Copolymeren kommen insbesondere die Butadien-Styrol-Copolymere (so genannte "SBR"), Butadien-Isopren-Copolymere (BIR) und Butadien-Styrol-Isopren-Copolymere (SBIR) in Betracht. Von den Isopren-Copolymeren können insbesondere die Isobuten-Isopren-Copolymere (Butylkautschuk-IIR)), Isopren-Styrol-Copolymere (SIR) und die oben genannten Butadien-Isopren-Copolymere (BIR) und Styrol-Butadien-Isopren-Copolymere (SBIR) angegeben werden.

[0040] Von den Butadien-Styrol-Copolymeren sind insbesondere die Copolymere mit einem Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40%, einem Gehalt an Butadieneinheiten mit 1,2-Verknüpfungen im Bereich von 4 bis 65% und einem Gehalt an trans-1,4-verknüpften Bindungen im Bereich von 20 bis 80% geeignet. Von den Butadien-Isopren-Copolymeren eignen sich insbesondere die Copolymere mit einem Isoprengehalt im Bereich von 5 bis 90 Gew.-% und einer Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) von -40 bis -80°C und von den Isopren-Styrol-Copolymeren insbesondere die Copolymere mit einem Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und einer T<sub>g</sub> im Bereich von -25 bis -50°C. Von den Butadien-Styrol-Isopren-Copolymeren sind insbesondere solche Copolymere geeignet, die einen Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 10 bis 40%, einen Isoprengehalt von 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere 20 bis 50%, einen Butadiengehalt von 5 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40%, einen Gehalt an 1,2-verknüpften Butadieneinheiten von 4 bis 85%, einen Gehalt an trans-1,4-verknüpften Butadieneinheiten von 6 bis 80%, einen Gehalt an 1,2- und 3,4-verknüpften Isopreneinheiten im Bereich von 5 bis 70% und einem Gehalt an trans-1,4-verknüpften Isopreneinheiten im Bereich von 10 bis 50% aufweisen, und noch allgemeiner beliebige Butadien-Styrol-Isopren-Copolymere mit einer T<sub>g</sub> im Bereich von -20 bis -70°C.

[0041] Als Komponente A sind zusammenfassend insbesondere die Dienelastomere geeignet, die aus der Gruppe der stark ungesättigten Dienelastomere stammen, die aus Polybutadienen, Naturkautschuk, Butadien-Styrol-Copolymeren, Butadien-Isopren-Copolymeren, Isopren-Styrol-Copolymeren, Butadien-Styrol-Isopren-Copolymeren und den Gemischen dieser Elastomere besteht.

[0042] Die Dienelastomere können beliebige Mikrostrukturen aufweisen, die von den eingehaltenen Polymerisationsbedingungen abhängen, insbesondere von der Gegenwart oder Abwesenheit eines Modifizierungsmittels und/oder Randomisierungsmittels und den eingesetzten Mengen des Modifizierungsmittels und/oder Randomisierungsmittels. Die Elastomere können beispielsweise Blockpolymere, statistische Polymere, sequentielle Polymere oder mikrosequentielle Polymere sein; sie können in Dispersion oder in Lösung hergestellt werden; sie können selbstverständlich auch mit einem Kupplungsmittel und/oder Mittel zur Verzweigung oder Mittel zur Funktionalisierung gekuppelt und/oder gepfropft bzw. sternförmig verzweigt oder funktionalisiert werden.

[0043] Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Laufstreifen für Luftreifen, wobei es sich um neue Reifen oder gebrauchte Reifen (Runderneuerung) handeln kann.

[0044] Wenn es sich um einen Luftreifen für einen Personenkraftwagen handelt, ist die Komponente A beispielsweise ein SBR oder ein Verschnitt (Gemisch) SBR/BR, SBR/NR (oder SBR/IR) oder BR/NR (oder BR/IR). Wenn es sich um ein SBR-Elastomer handelt, wird insbesondere ein SBR mit einem Styrolgehalt im Bereich von 20 bis 30 Gew.-%, einem Gehalt an Vinylbindungen des Butadienteils im Bereich von 15 bis 65%, einem Gehalt an trans-1,4-Bindungen von 15 bis 75% und einer T<sub>g</sub> im Bereich von -20 bis -55°C verwendet, wobei dieses SBR-Copolymer vorzugsweise in Lösung hergestellt wird und gegebenenfalls im Gemisch mit einem Polybutadien (BR) verwendet wird, das vorzugsweise mehr als 90% cis-1,4-Bindungen aufweist.

[0045] Im Falle eines Luftreifens für ein Nutzfahrzeug und insbesondere für "Schwerlast"-Fahrzeuge, d. h. Metro, Bus, Transportfahrzeuge für den Straßenverkehr (Lastkraftwagen, Traktoren, Anhängerfahrzeuge), Geländefahrzeuge, ist die Komponente A beispielsweise unter Naturkautschuk, synthetischen Polyisoprenen, Isopren-Copolymeren (Isopren-Butadien, Isopren-Styrol, Butadien-Styrol-Isopren) und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt. In einem solchen Fall kann die Komponente A auch ganz oder teilweise aus einem anderen stark ungesättigten Elastomer bestehen, wie beispielsweise einem Elastomer SBR.

[0046] Die durch die Erfindung bewirkte Verbesserung der Verknüpfung ist für Zusammensetzungen auf der Basis von Naturkautschuk oder synthetischem Polyisopren besonders bemerkenswert. Hierunter werden Kautschukmischungen verstanden, in denen das Dienelastomer (Komponente A) hauptsächlich (d. h. mehr als 50 Gew.-%) aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren oder einem Gemisch dieser Elastomere besteht.

[0047] Die Komponente A kann vorteilhaft ausschließlich aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren oder einem Gemisch dieser Elastomere bestehen.

[0048] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können natürlich neben der oben definierten Komponente A Dienelastomere, die von der Komponenten A verschieden sind, Elastomere, die keine Dienelastomere

sind und sogar von Elastomeren verschiedenen Polymere enthalten, beispielsweise thermoplastische Polymere.

## II-2. Verstärkender Füllstoff (Komponente B)

[0049] Der als verstärkender Füllstoff verwendete helle Füllstoff kann den insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoff ganz ausmachen oder nur einen Teil davon bilden, wobei er im zweiten Fall beispielsweise mit Ruß kombiniert wird.

[0050] In den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen macht der verstärkende helle Füllstoff vorzugsweise den größten Teil aus, d. h. mehr als 50 Gew.-% des insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoffs und noch bevorzugter mehr als 80 Gew.-% des insgesamt verwendeten verstärkenden Füllstoffs.

[0051] In der vorliegenden Anmeldung wird unter einem "verstärkenden hellen Füllstoff" unabhängig von seiner Farbe (im Gegensatz zu Ruß) ein "heller Füllstoff" (d. h. anorganisch oder mineralisch) verstanden, der zuweilen auch als "weißer" Füllstoff bezeichnet wird und befähigt ist, abgesehen von einem Kupplungssystem alleine ohne weiteres Mittel eine Kautschukmischung, die zur Herstellung von Luftreifen vorgesehen ist, zu verstärken, d. h. mit anderen Worten der imstande ist, hinsichtlich der Verstärkungsfunktion Ruß in Reifenqualität als herkömmlichen Füllstoff zu ersetzen.

[0052] Der helle verstärkende Füllstoff ist vorzugsweise ein anorganischer Füllstoff vom Typ Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) oder Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder ein Gemisch dieser beiden Füllstoffe.

[0053] 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 mit CTAB bestimmten spezifischen Oberfläche, die beide unter  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  und vorzugsweise im Bereich von 30 bis  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  liegen. Die hochdispergierbaren Fällungskieselsäuren (so genannte "HD") werden bevorzugt, insbesondere wenn die Erfindung für die Herstellung von Luftreifen mit einem geringen Rollwiderstand dienen soll; unter einer hochdispergierbaren Kieselsäure wird bekanntlich jede beliebige Kieselsäure verstanden, die in einer Elastomermatrix in erheblichem Umfang desagglomeriert oder dispergiert werden kann, was durch Elektronenmikroskopie oder Lichtmikroskopie an Dünnschichten feststellbar ist. Als nicht einschränkende Beispiele für solche hochdispergierbaren Kieselsäuren, die bevorzugt werden, können die Kieselsäure Perkasil KS 430 von der Firma Akzo, die Kieselsäure BV3380 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 der Firma Huber und behandelte Fällungskieselsäuren angegeben werden, beispielsweise die mit Aluminium "dotierten" Kieselsäuren, die in der Patentanmeldung EP A-0 735 088 beschrieben sind.

[0054] Bevorzugt wird als verstärkendes Aluminiumoxid ein hochdispergierbares Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 30 bis  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  und insbesondere 60 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer mittleren Partikelgröße von höchstens 500 nm und vorzugsweise höchstens 200 nm verstanden; ein solches Aluminiumoxid ist in der oben angegebenen Patentanmeldung EP-A-0 810 258 beschrieben worden. Als nicht einschränkende Beispiele für solche verstärkende Aluminiumoxide können insbesondere die Aluminiumoxide A125, CR125 und D65CR von der Firma Baikowski angegeben werden.

[0055] Der physikalische Zustand, in dem der helle verstärkende Füllstoff vorliegt, ist ohne Bedeutung; er kann in Form von Pulver, Mikroperlen, Granulat oder Kugeln vorliegen. Unter einem verstärkenden hellen Füllstoff werden selbstverständlich auch Gemische von verschiedenen verstärkenden hellen Füllstoffen verstanden, insbesondere von hochdispergierbaren Kieselsäuren und/oder Aluminiumoxiden, wie den oben beschriebenen.

[0056] Wenn die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen für Laufstreifen von Luftreifen verwendet werden, weist der verwendete verstärkende helle Füllstoff, insbesondere wenn es sich um Kieselsäure handelt, vorzugsweise eine BET-Oberfläche von 60 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  und insbesondere 80 bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

[0057] Der verstärkende helle Füllstoff kann auch im Verschnitt (Gemisch) mit Ruß verwendet werden. Als Ruße eignen sich sämtliche Rußarten, insbesondere Ruße vom Typ HAF, ISAF und SAF, die üblicherweise in Luftreifen und insbesondere in den Laufstreifen von Luftreifen eingesetzt werden. Als nicht einschränkende Beispiele für diese Ruße können N115, N134, N234, N339, N347 und N375 angegeben werden. Die Rußmenge in dem verstärkenden Füllstoff kann innerhalb weiter Grenzen variieren, wobei die Menge vorzugsweise unter dem Mengenanteil des in der Zusammensetzung vorliegenden verstärkenden hellen Füllstoffs liegt.

[0058] Der Gesamtgehalt an verstärkendem Füllstoff (verstärkender heller Füllstoff plus gegebenenfalls Ruß) liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 pce und insbesondere 20 bis 150 pce, wobei die optimale Menge von der Art der jeweiligen Anwendungen abhängt; der für einen Fahrradreifen erwartete Verstärkungsgrad ist nämlich beispielsweise deutlich geringer als der Verstärkungsgrad, der für einen Luftreifen erwartet wird, der mit hoher Geschwindigkeit abrollt, beispielsweise einen Motorradreifen, einen Reifen für Personenkraftwagen oder für Nutzfahrzeuge wie Lastkraftwagen.

[0059] Für Laufstreifen von Luftreifen, die mit hoher Geschwindigkeit abrollen, liegt der Mengenanteil des ver-

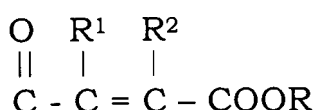
stärkenden hellen Füllstoffs, insbesondere wenn es sich um Kieselsäure handelt, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 120 pce und insbesondere im Bereich von 40 bis 100 pce.

[0060] In der vorliegenden Beschreibung wird die spezifische BET-Oberfläche in bekannter Weise nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller ermittelt, die in "The Journal of the American Chemical Society", Band 60, Seite 309, Februar 1938 beschrieben wurde und der Norm ARNOR-NFT-45007 (November 1987) entspricht; die spezifische CTAB-Oberfläche ist die äußere Oberfläche, die ebenfalls nach der Norm AF-NOR-NFT-45007 vom November 1987 ermittelt wird.

### II.-3. Kupplungsmittel (Komponente C)

[0061] Wie oben bereits erläutert, trägt ein Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Dienelastomer) mindestens zwei Funktionen, die hier mit "Y" und "X" bezeichnet werden, wodurch es einerseits über die Funktion "Y" an den verstärkenden hellen Füllstoff und andererseits über die Funktion "X" an das Dienelastomer gebunden werden kann.

[0062] Eine wesentliche Eigenschaft des in den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen verwendeten Kupplungsmittels ist, dass die Funktion X eine Esterfunktion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure der allgemeinen Formel (X) ist, die in  $\gamma$ -Stellung eine Carbonylgruppe trägt:

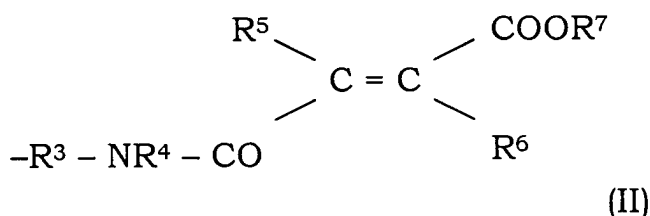
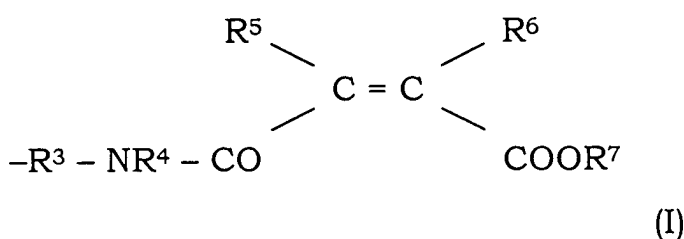


( $\gamma$ ) ( $\beta$ ) ( $\alpha$ ) (X)

worin die Gruppen R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, die gleich oder verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist, wobei die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch ein Wasserstoffatom bedeuten können.

[0063] Die Funktion Y des Kupplungsmittels ist vorteilhaft eine Alkoxysilylgruppe; unter einer Alkoxysilylgruppe ist in bekannter Weise eine oder mehrere Gruppen (OR') zu verstehen, die an ein Siliciumatom gebunden ist (sind), wobei R' eine geradkettige oder verzweigte, einwertige Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet. R' enthält vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome; R' ist insbesondere unter den C<sub>1-18</sub>-Alkylgruppen, C<sub>2-18</sub>-Alkoxyalkylgruppen, C<sub>5-18</sub>-Cycloalkylgruppen oder den C<sub>6-18</sub>-Arylgruppen ausgewählt, insbesondere unter C<sub>1-6</sub>-Alkylgruppen, C<sub>2-6</sub>-Alkoxyalkylgruppen, C<sub>5-8</sub>-Cycloalkylgruppen oder Phenyl.

[0064] Beispiele für Funktionen X der Formel (X), die besonders gut geeignet sind, sind die Maleamesterfunktion der Formel (I) oder die Fumaramesterfunktion der Formel (II):

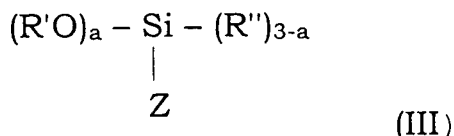


worin bedeuten:

- R<sup>3</sup> eine zweiwertige, geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe, die vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthält;
- die Gruppen R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>, die gleich oder verschieden sind, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist; und
- R<sup>7</sup> eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten

Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist.

[0065] Als für die Durchführung der Erfindung besonders vorteilhaftes Kupplungsmittel kann ein Alkoxysilan der folgenden allgemeinen Formel (III) verwendet werden, wobei diese Definition nicht als einschränkend zu verstehen ist:



worin bedeuten:

- die Gruppen R', die identisch oder voneinander verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den geradkettigen oder verzweigten Alkoxyalkylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, den Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist;
- die Gruppen R'', die gleich oder verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, den Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist;
- Z = -L-X, wobei die Gruppe L, die an das Siliciumatom gebunden ist, eine geradkettige oder verzweigte zweiwertige Verbindungsgruppe mit vorzugsweise 1 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls ein oder mehrere Heteroatome enthält, die vorzugsweise unter S, O oder N ausgewählt sind; und
- a 1, 2 oder 3.

[0066] Für den Fachmann ist natürlich ersichtlich, dass in der oben angegebenen allgemeinen Formel (III) die oben erwähnte Alkoxysilylfunktion (Funktion Y) durch die an das Siliciumatom gebundene Gruppe (R'O)<sub>a</sub> symbolisiert wird, wohingegen die Verbindungsgruppe L die Verknüpfungsgruppe bedeutet, die das ursprünglich eingesetzte Silan an den Ester binden kann, wobei ihre Formel variieren kann (beispielsweise L = -R<sup>3</sup>-NR<sup>4</sup>- für die oben angegebenen Formeln (I) und (II)).

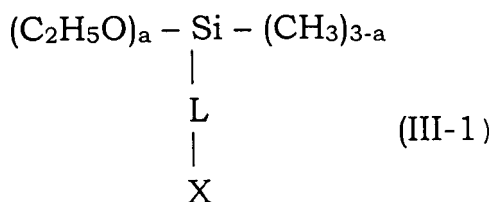
[0067] In den oben angegebenen Formeln (I), (II) und (III) werden vorzugsweise die folgenden Eigenschaften erfüllt:

- die Gruppen R' der Formel (III) sind unter den folgenden Gruppen ausgewählt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-;
- die Gruppen R'' der Formel (III) sind unter den folgenden Gruppen ausgewählt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Pentyl, Cyclohexyl oder Phenyl;
- die Gruppen R<sup>3</sup> der Formeln (I) oder (II) bedeuten eine Alkylengruppe der folgenden Formeln: -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-(CH<sub>2</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-;
- die Gruppen R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> der Formeln (I) oder (II) sind unter Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder n-Butyl ausgewählt;
- die Gruppe R<sup>7</sup> der Formeln (I) oder (II) ist unter den Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl ausgewählt.

[0068] Noch bevorzugter werden die folgenden Eigenschaften erfüllt:

- die Gruppen R' sind unter Methyl, Ethyl, n-Propyl und Isopropyl ausgewählt;
- die Gruppen R'' sind Methylgruppen;
- die Gruppe R<sup>3</sup> ist eine Gruppe -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-;
- die Gruppen R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> sind unter Wasserstoff oder Methyl ausgewählt; und
- die Gruppe R<sup>7</sup> bedeutet Methyl.

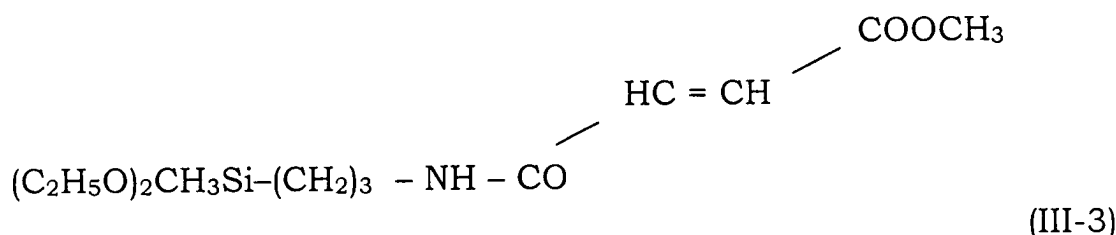
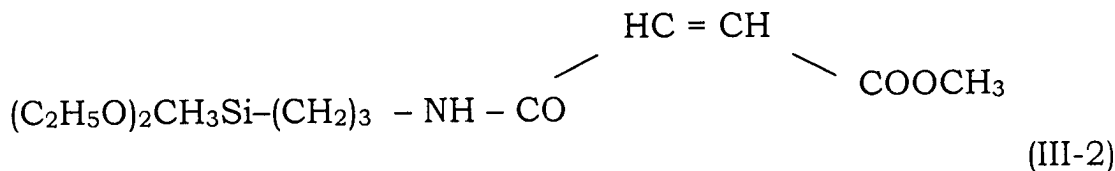
[0069] Ein bevorzugtes Beispiel für ein solches Silan der allgemeinen Formel (III) ist das Alkoxysilan der nachfolgenden Formel (III-1)



worin bedeuten:

- L =  $-R^3-NR^4$ - (gemäß den oben angegebenen Formeln (I) und (II)); und
- X ist die Maleamsterfunktion der Formel (I) oder die Fumaramesterfunktion der Formel (II), die oben angegeben wurden.

[0070] Von den bevorzugten Verbindungen der oben angegebenen Formel (III-1) sind insbesondere der Methyl ester von N-[ $\gamma$ -Propyl(methyl-diethoxy)silan]maleamsäure (nachfolgende Formel (III-2)) oder der Methyl ester von der N-[ $\gamma$ -Propyl(methyl-diethoxy)silan]fumaramsäure (nachfolgende Formel (III-3)) zu nennen:



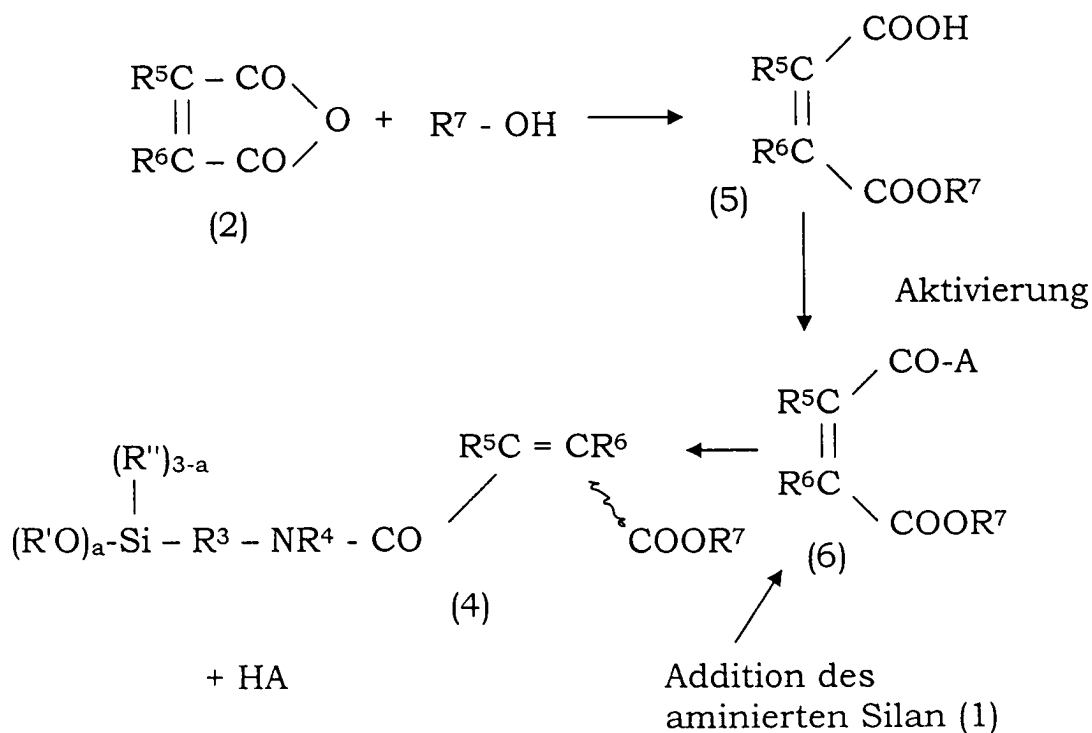
entsprechend einem Kupplungsmittel mit:

- a = 2;
- L =  $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-$ ;
- X =  $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ ;
- Z =  $-\text{L}-\text{X} = -(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ .

[0071] Die funktionalisierten Silane der oben angegebenen allgemeinen Formel (III) und insbesondere die Verbindungen der speziellen Formeln (III-2) oder (III-3), die Maleamsterfunktionen oder Fumaramesterfunktionen tragen, weisen eine sehr gute Reaktivität gegenüber den in den Kautschukmischungen für Luftreifen verwendeten Dienelastomeren auf.

[0072] Sie können auf einem bevorzugten Syntheseweg durch Bildung einer Amidbindung nach den folgenden Schritten hergestellt werden, indem ein aminiertes Silan (1) an ein aktiviertes Esterderivat (6) addiert wird, das aus einem Monoester der Maleinsäure (5) erhalten wird:

- (1) Alkoholyse von Maleinsäureanhydrid (2) durch den Alkohol  $R^7-\text{OH}$ ,
- (2) Aktivierung der Carbonsäurefunktion des erhaltenen Maleinsäuremonoesters (5), wobei verschiedene Verfahren zur Aktivierung angewandt werden, die im Bereich der Peptidsynthese beschrieben sind, wodurch ein aktiviertes Esterderivat (6) erhalten wird, und anschließend
- (3) Addition des aminierten Silan (1) an das aktivierte Esterderivat (6), wodurch die Verbindung gebildet wird, die im Wesentlichen aus dem gewünschten funktionalisierten Organosilan (4) besteht; das Reaktionsschema ist nachstehend angegeben (worin das Symbol A des Derivats (6) eine aktivierende Funktion bedeutet):



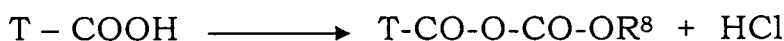
[0073] Zur Durchführung der Schritte (1) bis (3) in der Praxis wird im Hinblick auf die Details auf den Inhalt der folgenden Dokumente verwiesen, in denen die Vorgehensweisen beschrieben sind, die zur Durchführung der verschiedenen Schritte dieses Syntheseverfahrens anwendbar sind, wobei gegebenenfalls von anderen Reaktanten ausgegangen wird:

- für Schritt (1): cf. Insbesondere J. Med. Chem., 1983, 26, Seiten 174–181;
- für die Schritte (2) und (3): cf. John JONES, Amino Acid and Peptide-Synthesis, Seiten 25–41, Oxford University Press, 1994.

[0074] Damit die Aminofunktion an die Carbonsäurefunktion des Maleinsäuremonoesters (5) addiert werden kann, ist es zweckmäßig, vorab diese Carboxyfunktion zu aktivieren.

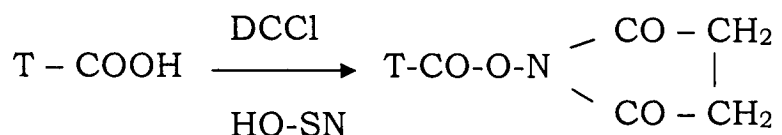
[0075] Die Aktivierung kann insbesondere nach den folgenden Verfahren erfolgen:

- (i) Aktivierung durch Umsetzung mit einem Alkylchlorformiat nach dem Schema (die aktivierende Funktion befindet sich rechts von der Gruppe T-CO-, in diesem Fall die Gruppe -O-CO-OR<sup>8</sup>):

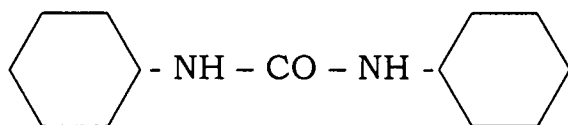


worin T die Gruppe -R<sup>5</sup>C=CR<sup>6</sup>-COOR<sup>7</sup> bedeutet und R<sup>8</sup> eine geradkettige Alkylgruppe mit beispielsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist;

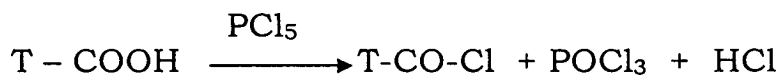
(2i) Aktivierung durch Umsetzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI) vorzugsweise in Gegenwart von N-Hydroxysuccinimid (HO-SN) nach dem folgenden Schema:



+

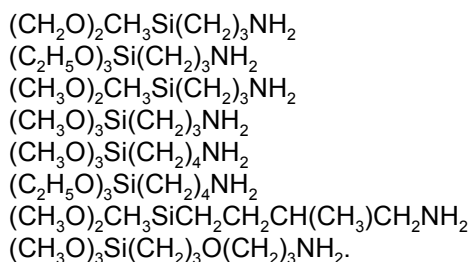


(3i) Aktivierung durch Umsetzung einer chlorierten Verbindung, wie beispielsweise Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid nach dem folgenden Schema (aktivierende Funktion: -Cl):



[0076] Die Aktivierungsverfahren (i) und (2i) werden besonders bevorzugt.

[0077] Konkrete Beispiele für Organoaminosilane (1) sind etwa die Verbindungen der nachstehend angegebenen Formeln:



[0078] Die oben beschriebenen Komponenten C, die eine Alkoxysilylfunktion und eine Esterfunktion der Formel (X) enthalten, haben sich ohne zusätzliche Verbindungen alleine als ausreichend wirksam erwiesen und können vorteilhaft das einzige in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegende Kupplungsmittel bilden.

[0079] Der Mengenanteil der Komponente (C) liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des verstärkenden hellen Füllstoffs. Unterhalb der angegebenen Minimalmenge ist der Effekt möglicherweise ungenügend, wohingegen über dem Maximalwert im Allgemeinen keine Verbesserung der Kupplung mehr zu beobachten ist, wohingegen die Kosten für die Zusammensetzung steigen. Aus diesen Gründen liegt der Mengenanteil der Komponente C vorzugsweise im Bereich von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den verstärkenden hellen Füllstoff, und noch bevorzugter im Bereich von 5 bis 12%.

[0080] Der Fachmann wird natürlich den Mengenanteil der Komponente C in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung, der Art des verwendeten Elastomers und der Menge des verstärkenden hellen Füllstoffs anpassen.

[0081] Um die Kosten der Kautschukmischungen zu reduzieren ist es natürlich wünschenswert, eine möglichst geringe Menge der Komponente C zu verwenden, d. h. die Menge, die gerade erforderlich ist, um eine ausreichende Kupplung zwischen dem Dienelastomer und dem verstärkenden hellen Füllstoff zu erreichen. Durch die Wirksamkeit der gewählten Funktion X ist es in einer Vielzahl von Fällen möglich, die Komponente C in einem bevorzugten Mengenanteil unter 10% und vorzugsweise unter 8%, bezogen auf das Gewicht des verstärkenden hellen Füllstoffs, einzusetzen.

[0082] Es wird schließlich darauf hingewiesen, dass das oben beschriebene Kupplungsmittel (Komponente C) vorab (über die Funktion "Y") auf den verstärkenden hellen Füllstoff gepropft werden kann, wobei der so "vorgekuppelte" Füllstoff dann später über die freie Funktion "X" an das Dienelastomer binden kann.

#### II.-4. Verschiedene Zusätze

[0083] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können natürlich auch alle oder einen Teil der üblicherweise in Dienkautschukmischungen, die zur Herstellung von Luftreifen vorgesehen sind, verwendeten Bestandteile enthalten, beispielsweise Weichmacher, Schutzmittel, ein Vernetzungssystem auf der Basis von Schwefel oder von Schwefeldonoren, Vulkanisationsbeschleuniger, Strecköle und dergleichen. Der verstärkende helle Füllstoff kann erforderlichenfalls auch mit einem herkömmlichen wenig oder nicht verstärkenden hellen Füllstoff kombiniert werden, beispielsweise Partikeln von Tonen, Bentonit, Talk, Kreide, Kaolin und Titandioxiden.

[0084] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Ergänzung zu den oben beschriebenen Kupplungsmitteln (Komponente C) auch Mittel zum Überziehen des verstärkenden hellen Füllstoffs (die beispielsweise nur die Funktion Y tragen) oder allgemeiner Hilfsmittel für die Herstellung enthalten, die durch eine Verbesserung der Dispersion des hellen Füllstoffs in der Kautschukmischung und eine Erniedrigung der Viskosität der Zusammensetzungen in bekannter Weise ihre Verarbeitbarkeit im unvulkanisierten Zustand verbessern können, wobei es sich beispielsweise um Alkylalkoxysilane (insbesondere Alkyltriethoxysilane), Polyole, Polyether (beispielsweise Polyethylenglykole), primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, hydroxylierte oder hydrolysierbare Polyorganosiloxane, wie beispielsweise  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydiorganosiloxane (insbesondere  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxane) handeln kann. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner weitere Kupplungsmittel enthalten, die von der Komponente C verschieden sind, wie polysulfidhaltige Alkoxysilane.

## II.-6. Herstellung der Kautschukmischungen

[0085] Die Zusammensetzungen werden in geeigneten Mischern hergestellt, indem nach einem Verfahren, das dem Fachmann wohlbekannt ist, zwei Phasen durchlaufen werden: eine erste Phase der thermomechanischen Bearbeitung oder Knetens (manchmal auch als "nicht produktive" Phase bezeichnet) bei hoher Temperatur bis zu einer Maximaltemperatur von 110 bis 190°C und vorzugsweise 130 bis 180°C und einem zweiten Schritt der mechanischen Bearbeitung (manchmal auch als "produktive" Phase bezeichnet) bei niedrigerer Temperatur typischerweise unter 110°C, beispielsweise 60 bis 100°C, wobei es sich um die Phase der Fertigstellung handelt, im Laufe der das Vernetzungs- oder Vulkanisationssystem eingearbeitet wird; diese Phasen sind beispielsweise in der oben genannten Patentanmeldung EP-A-0 501 227 beschrieben.

[0086] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass zumindest die Komponente B und die Komponente C durch Kneten im Laufe der ersten, so genannten nicht produktiven Phase in die Komponente A eingearbeitet werden, d.h. zumindest diese verschiedenen Grundbestandteile werden in den Mischer gegeben und in einem oder mehreren Schritten thermomechanisch geknetet, bis eine Maximaltemperatur von 110 bis 190°C und vorzugsweise 130 bis 180°C erreicht ist.

[0087] Die erste (nicht produktive) Phase wird beispielsweise in nur einem einzigen thermomechanischen Schritt durchgeführt, in dem alle erforderlichen Grundbestandteile, die gegebenenfalls vorliegenden Mittel zum Überziehen oder zusätzlichen Hilfsstoffe für die Herstellung und die weiteren verschiedenen Zusatzstoffe mit Ausnahme des Vulkanisationssystems in einen geeigneten Mischer, beispielsweise einem üblichen Innenmischer, gegeben werden. In dem Innenmischer kann eine zweite thermomechanische Bearbeitung beispielsweise nach einer zwischenzeitlichen Abkühlung (vorzugsweise unter eine Temperatur von 100°C) durchgeführt werden, um die Zusammensetzung einer zusätzlichen thermischen Behandlung zu unterziehen, insbesondere um die Dispersion des verstärkenden hellen Füllstoffs und seines Kupplungssystems in der Elastomermatrix zu verbessern. Die gesamte Knetdauer liegt während dieser nicht produktiven Phase vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10 min.

[0088] Nach dem Abkühlen des so hergestellten Gemisches wird bei niedriger Temperatur das Vulkanisationssystem im Allgemeinen in einem Außenmischer, beispielsweise einem Zylindermischer zugegeben; das Ganze wird einige Minuten, beispielsweise 5 bis 15 min vermischt (produktive Phase).

[0089] Die so hergestellte fertige Zusammensetzung wird dann beispielsweise in Form von Folien, Platten oder Kautschukprofilen kalandriert, die zur Herstellung von Halbfertigprodukten, beispielsweise Laufstreifen, verwendbar sind.

[0090] Die Vulkanisation (oder das Härten) wird in bekannter Weise bei einer Temperatur im Allgemeinen von 130 bis 200°C während einer ausreichenden Zeitspanne durchgeführt, die beispielsweise im Bereich von 5 bis 90 min liegen kann und insbesondere von der Vulkanisationstemperatur, dem gewählten Vulkanisationssystem und der Kinetik der Vulkanisation der jeweiligen Zusammensetzung abhängt.

[0091] Die Erfindung betrifft selbstverständlich sowohl die oben beschriebenen Kautschukmischungen im Rohzustand (d.h. vor der Vulkanisation) als auch vulkanisiert (d.h. nach der Vernetzung oder Vulkanisation).

[0092] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können selbstverständlich allein oder im Verschnitt mit beliebigen anderen, zur Herstellung von Luftreifen verwendbaren Kautschukmischungen verwendet werden.

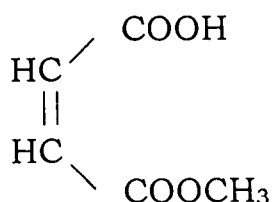
## III. AUSFÜHRUNGSBEISPIELE DER ERFINDUNG

## III.-1. Synthese des Kupplungsmittels

[0093] In diesem Beispiel wird die Herstellung von Kupplungsmitteln der Formel (III) beschrieben, die eine Maleamesterfunktion oder eine Fumaramesterfunktion aufweisen. Die Synthese wird über ein aktiviertes Esterderivat als Zwischenstufe folgendermaßen durchgeführt.

## 1) Alkoholyse von Maleinsäureanhydrid:

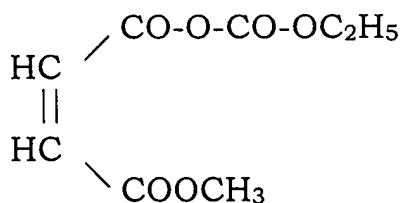
[0094] In einen Vierhalskolben mit einem Fassungsvermögen von 2 l wird Maleinsäureanhydrid (698,1 g, 7,12 mol) gegeben und dann durch Erwärmen des Kolbens mit Hilfe eines auf 70°C erwärmten Ölbad geschmolzen. Das gesamte Anhydrid wird geschmolzen, worauf unter Rühren über einen Tropftrichter Methanol (221,4 g, 6,92 mol) zugegeben wird. Das Medium wird bei 23°C 20 h gerührt, dann werden die flüchtigen Bestandteile entfernt, indem 1 h ein verminderter Druck von  $10 \cdot 10^2$  Pa eingestellt wird; schließlich wird das Medium an einem Papierfilter filtriert. Man erhält auf diese Weise 786,9 g des Monomethylesters von Maleinsäure der folgenden Formel (Ausbeute: 86%):



2) Herstellung des aktivierten Esterderivats und anschließend Verknüpfung mit dem aminierten Silan:

[0095] Der Maleinsäuremonomethylester (219,17 g, 1,685 mol) wird in einen 2 l Dreihalskolben, der mit einem mechanischen Rührwerk und einem Kühler ausgestattet ist und unter Argonatmosphäre gesetzt wurde, gegeben und in Dichlormethan  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (950 g) gelöst. Das Reaktionsmedium wird auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt, worauf allmählich während 4 min N-Methylmorpholin (187,58 g, 1,854 mol) zugegeben wird. Danach wird bei dieser Temperatur von  $-60^\circ\text{C}$  allmählich Ethylchlorformiat  $\text{Cl-CO-OC}_2\text{H}_5$  (201,21 g, 1,854 mol) während einer Zeitspanne von 10 min zugegeben.

[0096] Das so erhaltene Reaktionsmedium enthält das aktivierte Esterderivat der folgenden Formel:



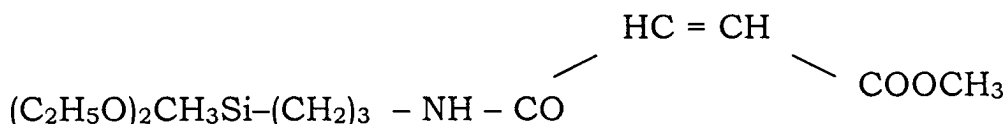
[0097] Das Reaktionsmedium wird 10 min auf der Temperatur belassen, bei der es sich befindet.

[0098] Dann wird während 15 min über einen Tropftrichter allmählich das aminierte Silan der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (322,43 g, 1,685 mol) zugegossen. Das Reaktionsmedium wird gerührt und dabei langsam von der Massetemperatur auf Raumtemperatur ( $23^\circ\text{C}$ ) zurückkommen gelassen. Nach Erreichen von Raumtemperatur wird das Medium 2 h bei dieser Temperatur gerührt, worauf an einer Glasfritte filtriert und das Lösungsmittel schließlich durch Verdampfen entfernt wird.

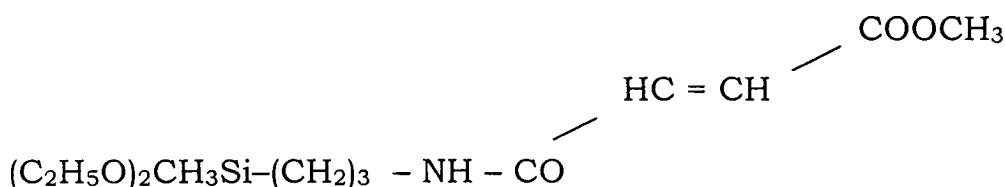
[0099] Die als Rückstand erhaltene Verbindung wird an Kieselgel unter Verwendung eines Gemisches von Heptan/Ethylacetat (50/50 Volumenprozent) chromatographisch gereinigt, wobei das Elutionsmittel am Ende durch Verdampfen entfernt wird.

[0100] Die so erhaltene gereinigte Verbindung wird mit  $^1\text{H-NMR}$  und  $\text{Si-NMR}$  ( $^{29}\text{Si}$ ) analysiert, wodurch gezeigt werden kann, dass sich die Verbindung zusammensetzt aus:

- etwa 82 Mol-% der mit  $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  abgekürzten Einheit der Formel  $\text{CH}_3\text{ZSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , die in dem Silan mit Maleamesterfunktion der Formel (III-2) (in einer Menge von 83,2 Gew.-% vorliegend) enthalten ist:

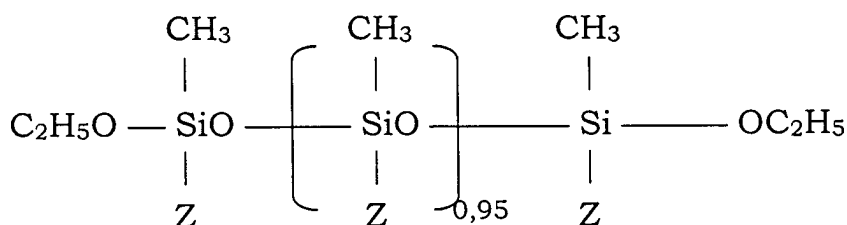


- etwa 9 Mol-% der mit  $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  abgekürzten Einheit der Formel  $\text{CH}_3\text{ZSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , die in dem Silan mit Fumamesterfunktion der Formel (III-3) (in einer Menge von 9,2 Gew.-% vorliegend) enthalten ist:



und

- etwa 9 Mol-% der mit  $\text{D}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  und  $\text{D}$  abgekürzten Einheiten der Formeln  $\text{CH}_3\text{Z}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{SiO}_{1/2}$  und  $\text{CH}_3\text{ZSiO}_{2/2}$ , die von dem Oligomer der folgenden Formel stammen (in einer Menge von 7,6 Gew.-% vorliegend):



wobei somit für die drei Formeln bedeutet:

Z =  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-CO-CH=CH-COOCH}_3$

entsprechend L =  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}$

und X =  $-\text{CO-CH=CH-COOCH}_3$ .

### III.-2. Herstellung der Kautschukmischungen

[0101] Für die folgenden Versuche wurde folgendermaßen verfahren. Das Dienelastomer oder die Dienelastomere, der verstärkende Füllstoff, das Kupplungsmittel und die verschiedenen weiteren Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems werden in einen Innenmischer gegeben, der zu 70% gefüllt ist und dessen Anfangstemperatur im Behälter etwa 60°C beträgt. Dann wird in zwei Schritten eine thermomechanische Bearbeitung (nichtproduktive Phase) (Gesamtdauer des Knetens etwa 7 min) durchgeführt, bis eine maximale "Spitzentemperatur" von etwa 165°C erreicht ist. Das auf diese Weise hergestellte Gemisch wird entnommen und abgekühlt, worauf in einem Außenmischer (Homogenisator zur Endbearbeitung) Schwefel und Sulfenamid bei 30°C eingearbeitet werden, wobei das Ganze (produktive Phase) etwa 3 bis 4 min vermischt wird.

[0102] Die auf diese Weise erhaltenen Zusammensetzungen werden dann entweder in Form von Platten (Dicke 2 bis 3 mm) oder dünnen Kautschukblättern zur Bestimmung ihrer physikalischen oder mechanischen Eigenschaften oder in Form von Profilen kalandriert, die nach Schneiden und/oder Zusammenfügen in den gewünschten Abmessungen unmittelbar beispielsweise als Halbfertigprodukte für Luftreifen und insbesondere als Laufstreifen verwendet werden können.

[0103] In den folgenden Versuchen macht der verstärkende helle Füllstoff (Kieselsäure und/oder Aluminiumoxid) den gesamten verstärkenden Füllstoff aus, wobei er vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 80 pce verwendet wird; es kann jedoch natürlich ein Teil des verstärkenden hellen Füllstoffs und vorzugsweise der kleinere Teil durch Ruß ersetzt werden.

### III-3. Versuche zur Charakterisierung

#### A) Versuch 1

[0104] Dieser Versuch soll die bessere Kupplung (heller Füllstoff/Dienelastomer) in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Vergleich mit einer Zusammensetzung des Standes der Technik zeigen, in der ein herkömmliches Kupplungsmittel TESPT verwendet wird.

[0105] Hierzu werden zwei Kautschukmischungen auf der Basis von Naturkautschuk hergestellt, die mit Kieselsäure verstärkt sind (hochdispergierbare Fällungskieselsäure), wobei die Zusammensetzungen für Laufstreifen für Luftreifen von Schwerlastfahrzeugen vorgesehen sind.

[0106] Die beiden Zusammensetzungen sind abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch:

- Zusammensetzung Nr. 1: herkömmliches Kupplungsmittel TESPT;
- Zusammensetzung Nr. 2: oben synthetisiertes Kupplungsmittel, das hauptsächlich (82 Mol-%) aus dem Methylester von N-[γ-Propyl(methyl-diethoxy)silan]maleinsäure (Formel (III-2)) besteht.

[0107] Die beiden getesteten Kupplungsmittel werden in einer isomorale Siliciummenge verwendet, d. h. unabhängig von der getesteten Zusammensetzung wird die gleiche Molzahl der Funktionen Y ( $\text{Y} = \text{Si}(\text{OR}')_a$ ; a = 1, 2 oder 3) eingesetzt, die gegenüber der Kieselsäure und ihren Hydroxygruppen an der Oberfläche reaktiv sind.

[0108] Der Gehalt an TESPT und der Gehalt des Maleamester liegt, bezogen auf das Gewicht des verstärkenden hellen Füllstoffs, in beiden Fällen unter 10%.

[0109] In den Tabellen 1 und 2 sind die Formulierungen der verschiedenen Zusammensetzungen (Tabelle 1 – Mengenanteil der verschiedenen Produkte in pce) und deren Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation (25 min bei 150°C) angegeben. Die beigefügte **Fig. 1** zeigt die Kurven des Moduls (in MPa) in Abhängigkeit von der Dehnung (in %), wobei die Kurven mit C1 und C2 bezeichnet sind und den Zusammensetzungen Nr. 1 bzw. Nr. 2 entsprechen. Das Vulkanisationssystem besteht aus Schwefel und Sulfenamid.

[0110] Die Auswertung der verschiedenen Ergebnisse der Tabelle 2 führt zu den folgenden Ergebnissen:

- die Anvulkanisationszeit (T5) ist in allen Fällen ausreichend lange (mehr als 20 min), und bietet im Hinblick

auf das Anvulkanisationsproblem eine hohe Sicherheitsmarge;

- die Werte für die Mooney-Viskosität bleiben unabhängig von der betrachteten Zusammensetzung niedrig (deutlich unter 50 ME) und zeigen die sehr gute Eignung der Zusammensetzung zur Verarbeitung im unvulkanisierten Zustand;
- nach der Vulkanisation weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung (Nr. 2) die höheren Modulwerte insbesondere unter starker Deformation (M100 und M300) sowie das höhere Verhältnis (M300/M100) auf, bei denen es sich um dem Fachmann bekannte Indikatoren für die Qualität der Verstärkung durch den hellen Füllstoff handelt; und
- es ist abzuleiten, dass die Erhöhung der Mooney-Viskosität (+ 7 Punkte), die mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auftritt, durch die Bildung von zusätzlichen Bindungen zwischen dem hellen Füllstoff und dem Dienelastomer bei der thermomechanischen Bearbeitung verursacht wird, mit anderen Worten eine bessere Kupplung (heller Füllstoff/Elastomer) möglich ist.

[0111] Die beigefügte **Fig. 1** bestätigt die oben angegebenen Feststellungen: Die erfindungsgemäße Zusammensetzung (Kurve C2) zeigt ein höheres Verstärkungsniveau (Modul) unabhängig von der Dehnung, insbesondere bei starker Deformation (Dehnungen von 100% und darüber); für einen solchen Dehnungsbereich zeigt dieses Verhalten klar die bessere Qualität der Bindung oder Kupplung zwischen dem verstärkenden hellen Füllstoff und dem Dienelastomer.

## B) Versuch 2

[0112] Dieser Versuch bestätigt die Ergebnisse des vorangegangenen Versuchs, wobei in diesem Fall die Zusammensetzungen als verstärkenden hellen Füllstoff einen Verschnitt (50/50 Vol-%) von Silicium und Aluminiumoxid (in der Patentanmeldung EP-A-0 810 258 beschriebenes Aluminiumoxid) enthält.

[0113] Es werden hierfür zwei Zusammensetzungen auf der Basis von Naturkautschuk verglichen, die ebenfalls für Laufstreifen von Luftreifen für Schwerlastfahrzeuge vorgesehen sind; diese Zusammensetzungen sind abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch:

- Zusammensetzung Nr. 3: Kupplungsmittel TESPT (4 pce);
- Zusammensetzung Nr. 4: Kupplungsmittel mit Maleamesterfunktion (4,5 pce).

[0114] Bei der Zusammensetzung Nr. 3 handelt es sich also um die Vergleichszusammensetzung, die Zusammensetzung Nr. 4 ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung. Wie zuvor werden die Kupplungsmittel in einem isomolaren Gehalt der Triethoxysilanfunktion verwendet (identische Molzahl an Funktionen, die mit dem hellen Füllstoff reagieren). Der Gehalt des Kupplungsmittels liegt in beiden Fällen unter 8%, bezogen auf das Gewicht des hellen Füllstoffs (65 pce).

[0115] In den Tabelle 3 und 4 sind die Rezepturen für die verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation (20 min bei 150°C) angegeben. Die beigefügte **Fig. 2** zeigt die Kurven des Moduls (in MPa) in Abhängigkeit von der Dehnung (in %), wobei die Kurven mit C3 und C4 bezeichnet sind und den Zusammensetzungen Nr. 3 bzw. Nr. 4 entsprechen.

[0116] Die Auswertung der Ergebnisse der Tabelle 4 bestätigt die Vorteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, insbesondere:

- in beiden Fällen ausreichende Sicherheit hinsichtlich der Anvulkanisation (T5 mindestens 10 min);
- in beiden Fällen ausreichend niedrige Mooney-Viskosität (unter 50 ME), die eine sehr gute Verarbeitbarkeit im unvulkanisierten Zustand zeigt;
- für die erfindungsgemäße Zusammensetzung höhere Werte des Moduls unter starker Deformation (M300) und des Verhältnisses (M300/M100), die eine bessere Verstärkung zeigen; korreliert mit einer Erhöhung der Plastizität (+ 8 Punkte) für die erfindungsgemäße Zusammensetzung, die hier der Bildung von zusätzlichen Bindungen zwischen dem Füllstoff und dem Elastomer bei den Knetvorgängen zuzuschreiben ist; und
- äquivalente mechanische Reißigenschaften.

[0117] Die **Fig. 2** bestätigt diese Feststellungen: Die Kurven C3 und C4 liegen für Dehnungen von 100 bis 300% zwar etwa übereinander, es ist jedoch festzustellen, dass die Kurve C4 im Vergleich mit der Vergleichskurve C3 bei größerer Deformation (Dehnung von 300% und darüber) ein höheres Verstärkungsniveau (Modul) aufweist, das eine bessere Bindung zwischen Füllstoff und Elastomer anzeigt.

## C) Versuch 3

[0118] Dieser Versuch erläutert eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, in der mit dem Kupplungsmittel mit Maleamesterfunktion (Komponente C) als Bedeckungsmittel für den verstärkenden hellen

Füllstoff ein  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolyorganosiloxan (insbesondere gemäß der Lehre der Patentanmeldung EP-A-0 784 072) kombiniert wird.

[0119] Das funktionalisierte Polyorganosiloxan wird gleichzeitig mit dem Organosilan-Kupplungsmittel (nicht-produktive Phase) in die erfindungsgemäße Zusammensetzung eingearbeitet, um die Verarbeitbarkeit im unvulkanisierten Zustand (Erniedrigung der Viskosität) und die Dispersion des hellen Füllstoffs in der Elastomer-matrix zu verbessern.

[0120] Es werden hierzu zwei Zusammensetzungen verglichen, die abgesehen von den folgenden Unterschieden identisch sind:

- Zusammensetzung Nr. 5 (Vergleich): Kupplungsmittel TESPT (4 pce);
- Zusammensetzung Nr. 6 (erfindungsgemäß): Kupplungsmittel mit Maleamesterfunktion (3 pce) plus Polyorganosiloxan (1,2 pce).

[0121] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält vorteilhaft weniger als 8% (genauer 6%) Kupplungsmittel, bezogen auf das Gewicht des verstärkenden hellen Füllstoffs.

[0122] In den Tabellen 5 und 6 sind die Formulierungen der verschiedenen Zusammensetzungen und ihre Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation (150°C, 30 min) angegeben. Die **Fig. 3** zeigt die Kurven des Moduls (in MPa) in Abhängigkeit von der Dehnung (in %), wobei die Kurven mit C5 und C6 bezeichnet werden und den Zusammensetzungen Nr. 5 bzw. Nr. 6 entsprechen.

[0123] Die Auswertung dieser verschiedenen Ergebnisse zeigt, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung Nr. 6 im Vergleich mit der Vergleichszusammensetzung insgesamt bessere Eigenschaften aufweist:

- in beiden Fällen niedrige Mooney-Viskosität;
- äquivalente oder sogar etwas höhere Sicherheit gegenüber Anvulkanisation; und
- deutlich höhere Modulen M100, M300 und deutlich höheres Verhältnis (M300/M100), die für eine bessere Verstärkung und daher für eine bessere Kupplung zwischen dem Elastomer und dem hellen Füllstoff stehen; dies wird durch die Kurven der **Fig. 3** eindeutig bestätigt (Kurve C6 unabhängig von der Dehnung deutlich über der Kurve C5).

[0124] Mit dem für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gewählten Kupplungsmittel können für die Zusammensetzungen zusammenfassend besonders gute mechanische Eigenschaften erzielt werden, wobei das Kupplungsmittel ihnen sehr gute Eigenschaften hinsichtlich der Verarbeitbarkeit und gleichzeitig bessere Hystereseeigenschaften verleiht.

[0125] Dieses Kupplungsmittel zeigt aufgrund seiner speziellen Funktion (X) im Vergleich mit bekannten Kupplungsmitteln vom Typ einer aktivierten ethylenischen Doppelbindung eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit. Es zeigt in überraschender Weise jedoch auch im Vergleich mit dem Alkoxysilanpolysulfid TESPT eine deutlich bessere Wirksamkeit, wobei für die mit einem hellen Füllstoff, wie Kieselsäure, verstärkten Kautschukmischungen TESPT derzeit als bestes Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Elastomer angesehen wird).

[0126] Besonders vorteilhafte Anwendungen für die Erfindung sind Kautschukmischungen, die für Herstellung von Laufstreifen für Luftreifen verwendbar sind, die gleichzeitig einen geringen Rollwiderstand und eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen, insbesondere wenn die Laufstreifen auf Naturkautschuk oder synthetischem Polyisopren basieren und für Luftreifen für Kraftfahrzeuge vom Typ der Schwerlastfahrzeuge vorgesehen sind.

Tabelle 1

Zusammensetzung Nr.	1	2
NR (1)	100	100
Kieselsäure (2)	50	50
Silan (3)	4	-
Silan (4)	-	4,5
ZnO	3	3
Stearinsäure	2,5	2,5
Antioxidationsmittel (5)	1,9	1,9
Schwefel	1,5	1,5
CBS (6)	1,8	1,8

<sup>(1)</sup>Naturkautschuk;

<sup>(2)</sup>Kieselsäure Typ "HD" – Zeosil 1165MP von der Firma Rhodia in Form von Mikroperlen (BET und CTAB: etwa 150 bis 160 m<sup>2</sup>/g);

<sup>(3)</sup>Kupplungsmittel TESPT – Si69 von der Firma Degussa;

<sup>(4)</sup>Kupplungsmittel mit Maleamesterfunktion (Formel III-2);

<sup>(5)</sup>N-1,3-Dimethylbutyl-N-phenyl-p-phenylendiamin;

<sup>(6)</sup>N-Cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfenamid.

Tabelle 2

Zusammensetzung Nr.	1	2
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>		
Mooney (ME)	33	40
T5 (min)	21	22
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>		
	5,10	7,30
M10 (MPa)	1,74	2,23
M100 (MPa)	1,76	2,60
M300 (MPa)	1,01	1,17
M300/M100		
	31	31
Bruchspannung (MPa)	620	540
Reißdehnung (%)		

Tabelle 3

Zusammensetzung Nr.	3	4
NR (1)	100	100
Kieselsäure (2)	25	25
Aluminiumoxid (7)	40	40
Silan (3)	4	-
Silan (4)	-	4,5
ZnO	3	3
Stearinsäure	2,5	2,5
Antioxidationsmittel (5)	1,9	1,9
Schwefel	1,5	1,5
CBS (6)	1,8	1,8

(1) bis (6) wie Tabelle 1;

(7) Aluminiumoxid CR125 von der Firma Baikowski (in Pulverform – BET: etwa 105 m<sup>2</sup>/g).

Tabelle 4

Zusammensetzung Nr.	3	4
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>		
Mooney (ME)	38	46
T5 (min)	12	10
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>		
	5,2	5,3
M10 (MPa)	3,3	3,0
M100 (MPa)	6,7	7,1
M300 (MPa)	2,0	2,4
M300/M100		
	30	29
Bruchspannung (MPa)	625	573
Reißdehnung (%)		

Tabelle 5

Zusammensetzung Nr.	5	6
NR (1)	100	100
Kieselsäure (2)	50	50
Silan (3)	4	-
Silan (4)	-	3
PDMS (8)	-	1,2
ZnO	3	3
Stearinsäure	2,5	2,5
Antioxidationsmittel (5)	1,9	1,9
Schwefel	1,5	1,5
CBS (6)	1,8	1,8

(1) bis (6) wie Tabelle 1;

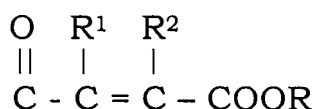
(8) Bedeckungsmittel:  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan (Öl H48V50 von der Firma Rhodia).

Tabelle 6

Zusammensetzung Nr.	3	4
<u>Eigenschaften vor der Vulkanisation:</u>		
Mooney (ME)	36	32
T5 (min)	18	20
<u>Eigenschaften nach der Vulkanisation:</u>		
	5,2	7,2
M10 (MPa)	3,6	4,4
M100 (MPa)	7,6	10,5
M300 (MPa)	2,1	2,4
M300/M100		
	30	30
Bruchspannung (MPa)	633	555
Reißdehnung (%)		

### Patentansprüche

1. Mit Schwefel vulkanisierbare Kautschukmischung, die zur Herstellung von Luftreifen verwendbar ist, auf der Basis zumindest eines Dienelastomers (Komponente A), eines hellen Füllstoffs als verstärkenden Füllstoff (Komponente B) und eines Kupplungsmittels (heller Füllstoff/Elastomer) (Komponente C), das mindestens zwei mit "Y" und "X" bezeichnete Funktionen aufweist und einerseits über die Funktion "Y" auf den hellen Füllstoff und andererseits über die Funktion "X" auf das Elastomer gepfropft werden kann, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Funktion "X" eine Esterfunktion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure der folgenden allgemeinen Formel (X) ist, die in  $\gamma$ -Stellung eine Carbonylgruppe aufweist:



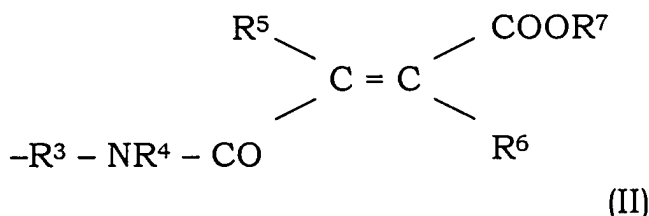
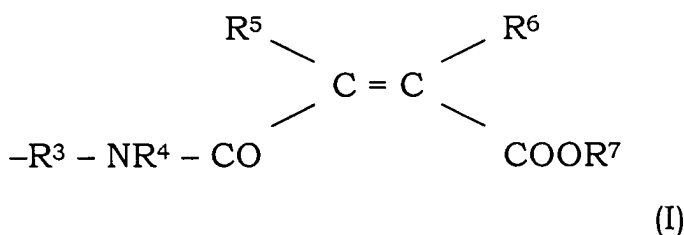
( $\gamma$ ) ( $\beta$ ) ( $\alpha$ )                      (X)

worin die Gruppen R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, die identisch oder voneinander verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten, wobei die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch Wasserstoff bedeuten können.

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, wobei die Komponente A unter den Polybutadienen, Naturkautschuk, synthetischen Polyisoprenen, Butadien-Copolymeren, Isopren-Copolymeren und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt ist.

3. Kautschukmischung nach Anspruch 2, wobei die Copolymere von Butadien oder Isopren unter den Butadien-Styrol-Copolymeren, Butadien-Isopren-Copolymeren, Isopren-Styrol-Copolymeren und Butadien-Styrol-Isopren-Copolymeren und den Gemischen dieser Copolymere ausgewählt sind.

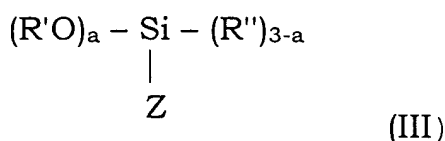
4. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Funktion "X" eine Maleamsterfunktion der Formel (I) oder eine Fumaramesterfunktion der Formel (II) bedeutet:



worin bedeuten:

- die Gruppe  $\text{R}^3$  eine geradkettige oder verzweigte zweiwertige Alkylengruppe, die vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist;
- die Gruppen  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$ , die gleich oder verschieden sind, jeweils ein Wasserstoffatom oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist;
- die Gruppe  $\text{R}^7$  eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Komponente C eine Alkoxysilan der folgenden allgemeinen Formel (III) ist:



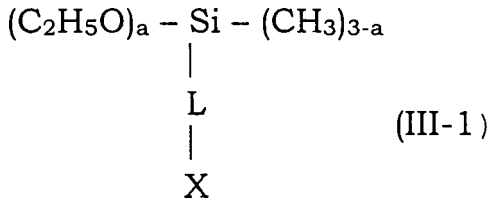
worin bedeuten:

- die Gruppen  $\text{R}'$ , die gleich oder voneinander verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den geradkettigen Alkoxyalkylgruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, den Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist;
- die Gruppe  $\text{R}''$ , die identisch oder voneinander verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylgruppen mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist;
- $\text{Z} = -\text{L}-\text{X}$ , wobei die an das Siliciumatom gebundene Gruppe L eine zweiwertige, geradkettige oder verzweigte Verbindungsgruppe bedeutet, die vorzugsweise 1 bis 16 Kohlenstoffatome aufweist und ggf. ein oder mehrere Heteroatome enthält, die vorzugsweise unter S, O oder N ausgewählt sind; und
- a 1, 2 oder 3.

6. Kautschukmischung nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (I), (II) und (III) die folgenden Eigenschaften erfüllt sind:

- die Gruppen  $\text{R}'$  der Formel (III) sind unter den folgenden Gruppen ausgewählt: Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ;
- die Gruppen  $\text{R}''$  der Formel (III) sind unter den Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, n-Pentyl, Cyclohexyl oder Phenyl ausgewählt;
- die Gruppen  $\text{R}^3$  der Formel (I) oder (II) bedeuten eine Alkylengruppe der folgenden Formeln:  $-(\text{CH}_2)_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ;
- die Gruppen  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  der Formel (I) oder (II) sind unter Wasserstoff oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl oder n-Butyl ausgewählt;
- die Gruppe  $\text{R}^7$  der Formel (I) oder (II) ist unter den Gruppen Methyl, Ethyl, n-Propyl oder Isopropyl ausgewählt.

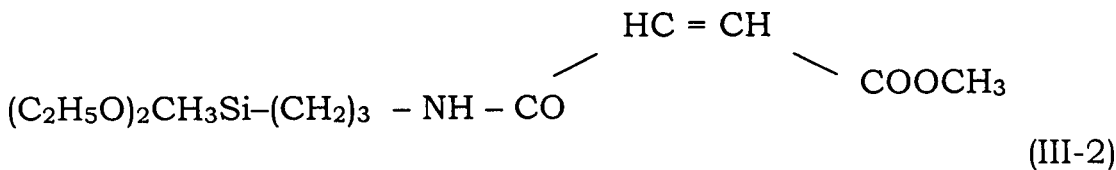
7. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkoxysilan der allgemeinen Formel (III) die spezielle Formel (III-1) aufweist:



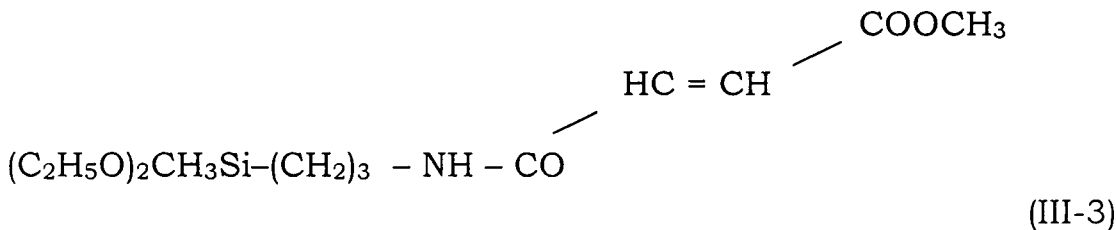
worin bedeuten:

- L =  $-\text{R}^3-\text{NR}^4-$  (gemäß den Formeln (I) und (II) oben);
- X ist die Maleamesterfunktion der Formel (I) oder die Fumaramesterfunktion der Formel (II) oben.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkoxysilan um den Methylester der N-[γ-Propyl(methyl-diethoxy)silan]maleamsäure der Formel (III-2) handelt:



9. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkoxysilan um den Methylester der N-[γ-Propyl(methyl-diethoxy)silan]fumaramsäure der Formel (III-3) handelt:



10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, die die Komponente B in einer Menge von 10 bis 200 pce enthält.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Mengenanteil der Komponente C im Bereich von 0,5 bis 20%, bezogen auf das Gewicht der Komponente B, liegt.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei der Mengenanteil der Komponente C weniger als 10%, bezogen auf das Gewicht der Komponente B, ausmacht.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Komponente B hauptsächlich aus Kieselsäure besteht.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Komponente B hauptsächlich aus Aluminiumoxid besteht.

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Komponente B den gesamten verstärkenden Füllstoff ausmacht.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei die Komponente B im Gemisch mit Ruß verwendet wird.

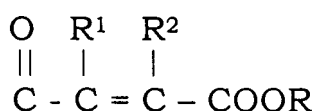
17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 16, wobei die Komponente A hauptsächlich aus Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, einem Isopren-Copolymer oder einem Gemisch dieser Elastomere besteht.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, wobei die Komponente A hauptsächlich aus Naturkautschuk oder synthetischem Polyisopren besteht.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie im vulkanisierten Zustand vorliegt.

20. Verfahren zur Herstellung einer Dienkautschukmischung, die zur Herstellung von Luftreifen verwendbar ist, dadurch gekennzeichnet, dass in

- (i) mindestens ein Dienelastomer (Komponente A) zumindest
- (ii) ein heller Füllstoff als verstärkender Füllstoff (Komponente B) und
- (iii) ein Kupplungsmittel (heller Füllstoff/ Dienelastomer) eingearbeitet werden, das mindestens zwei als "Y" und "X" bezeichnete Funktionen aufweist (Komponente C) und einerseits über die Funktion Y auf den hellen Füllstoff und andererseits über die Funktion X auf das Elastomer gepfropft werden kann, wobei die Funktion X eine Esterfunktion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure der folgenden allgemeinen Formel (X) ist, die in  $\gamma$ -Stellung eine Carbonylgruppe trägt:



( $\gamma$ ) ( $\beta$ ) ( $\alpha$ )                      (X)

worin die Gruppen R,  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$ , die gleich oder verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten, wobei die Gruppen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  auch ein Wasserstoffatom bedeuten können, und dadurch, dass das Ganze in einem oder mehreren Schritten bis zum Erreichen einer maximalen Temperatur von 110° bis 190°C thermomechanisch geknetet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die Maximaltemperatur beim Kneten im Bereich von 130°C bis 180°C liegt.

22. Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Herstellung von Luftreifen oder Halbfertigprodukten für Luftreifen, wobei die Halbfertigprodukte insbesondere unter den Laufstreifen, Unterplatten, die unter den Laufstreifen angebracht werden sollen, Scheitellagen, Seitenprofilen, Karkassenlagen, Reifenwülsten, Protektoren, Luftkammern und dichten Innengummis für schlauchlose Reifen ausgewählt sind.

23. Luftreifen im unvulkanisierten Zustand, der eine Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 enthält.

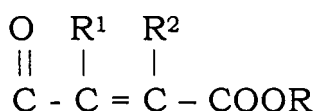
24. Luftreifen im vulkanisierten Zustand, der eine Kautschukmischung nach Anspruch 19 enthält.

25. Halbfertigprodukt für Luftreifen, das eine Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 enthält, wobei dieses Produkt insbesondere unter den Laufstreifen, Unterplatten, die unter den Laufstreifen angebracht werden sollen, Scheitellagen, Seitenprofilen, Karkassenlagen, Reifenwülsten, Protektoren, Luftkammern und dichten Innengummis für schlauchlose Reifen ausgewählt ist.

26. Halbfertigprodukt nach Anspruch 25, das ein Laufstreifen für Luftreifen ist.

27. Laufstreifen für Luftreifen nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass er auf einer Kautschukmischung nach den Ansprüchen 17 oder 18 basiert.

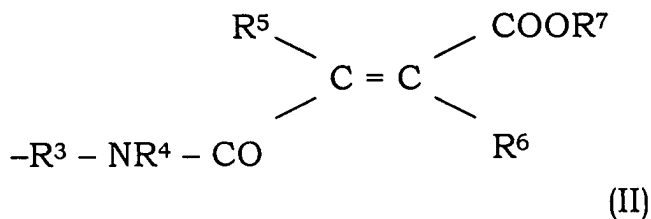
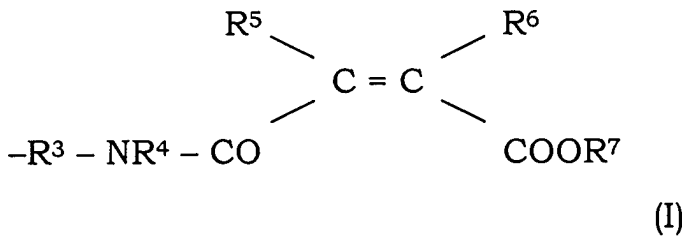
28. Verwendung, als Kupplungsmittel (heller Füllstoff/Dienelastomer) in einer Kautschukmischung auf der Basis eines mit einem hellen Füllstoff verstärkten Dienelastomers, einer Verbindung, die mindestens 2 als "Y" und "X" bezeichnete Funktionen aufweist und einerseits über die Funktion Y auf den hellen Füllstoff und andererseits über die Funktion X auf das Elastomer gepfropft werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktion X eine Esterfunktion einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säure der allgemeinen Formel (X) ist, die in  $\gamma$ -Stellung eine Carbonylgruppe aufweist:



( $\gamma$ ) ( $\beta$ ) ( $\alpha$ )                      (X)

worin die Gruppen R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, die gleich oder verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten, wobei die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch ein Wasserstoffatom bedeuten können.

29. Verwendung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktion X eine Maleamsterfunktion oder eine Fumaramesterfunktion der folgenden Formeln (I) bzw. (II) ist:



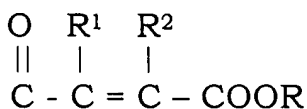
worin bedeuten:

- die Gruppe R<sup>3</sup> eine geradkettige oder verzweigte zweiwertige Alkylengruppe, die vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist;
- die Gruppen R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>, die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist;
- die Gruppe R<sup>7</sup> eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist.

30. Verwendung nach den Ansprüchen 28 oder 29, wobei das Dienelastomer unter den Polybutadienen, Naturkautschuk, synthetischen Polyisoprenen, Butadien-Copolymeren, Isopren-Copolymeren und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt ist.

31. Verfahren zur Verknüpfung eines hellen Füllstoffs und eines Dienelastomers in einer für die Herstellung von Luftreifen verwendbaren Kautschukmischung, dadurch gekennzeichnet, dass in

- (i) – mindestens ein Dienelastomer (Komponente A) zumindest
- (ii) – ein heller Füllstoff als verstärkender Füllstoff (Komponente B) und
- (iii) – ein Kupplungsmittel (heller Füllstoff/ Dienelastomer) ein gearbeitet werden, das mindestens zwei als "Y" und "X" bezeichnete Funktionen aufweist (Komponente C) und einerseits über die Funktion Y auf den hellen Füllstoff und andererseits über die Funktion X auf das Elastomer gepfropft werden kann, wobei die Funktion X eine Esterfunktion einer α,β-ungesättigten Säure der folgenden allgemeinen Formel (X) ist, die in γ-Stellung eine Carbonylgruppe trägt:

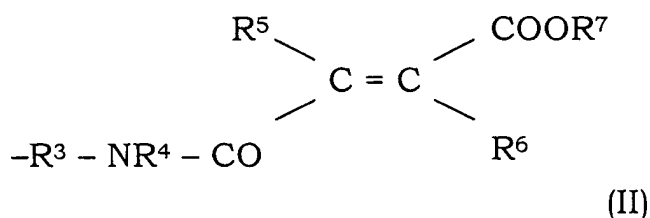
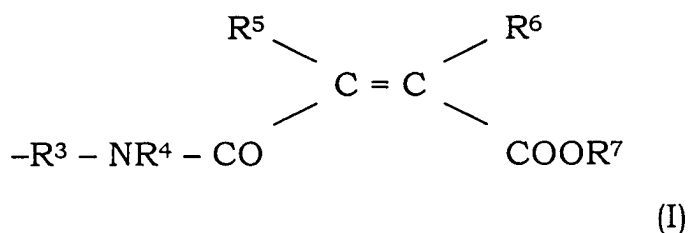


(γ) (β) (α) (X)

worin die Gruppen R, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, die gleich oder verschieden sind, jeweils eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten, wobei die Gruppen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auch ein Wasserstoffatom bedeuten können, und dadurch, dass das Ganze in einem oder mehreren Schritten bis zum Erreichen einer maximalen Temperatur von 110° bis 190°C thermomechanisch bearbeitet wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Maximaltemperatur beim Kneten im Bereich von 130°C bis 180°C liegt.

33. Verfahren nach den Ansprüchen 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktion X eine Malesterfunktion oder eine Fumaramesterfunktion der Formel (I) bzw. (II) ist:



worin bedeuten:

- die Gruppe  $\text{R}^3$  eine geradkettige oder verzweigte, zweiwertige Alkylengruppe, die vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist;
- die Gruppen  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$ , die gleich oder verschieden sind, jeweils Wasserstoff oder eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist;
- die Gruppe  $\text{R}^7$  eine einwertige Kohlenwasserstoffgruppe, die vorzugsweise unter den geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl ausgewählt ist.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 33, wobei das Dienelastomer unter den Polybutadienen, Naturkautschuk, synthetischen Polyisoprenen, Butadien-Copolymeren, Isopren-Copolymeren und den Gemischen dieser Elastomere ausgewählt ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

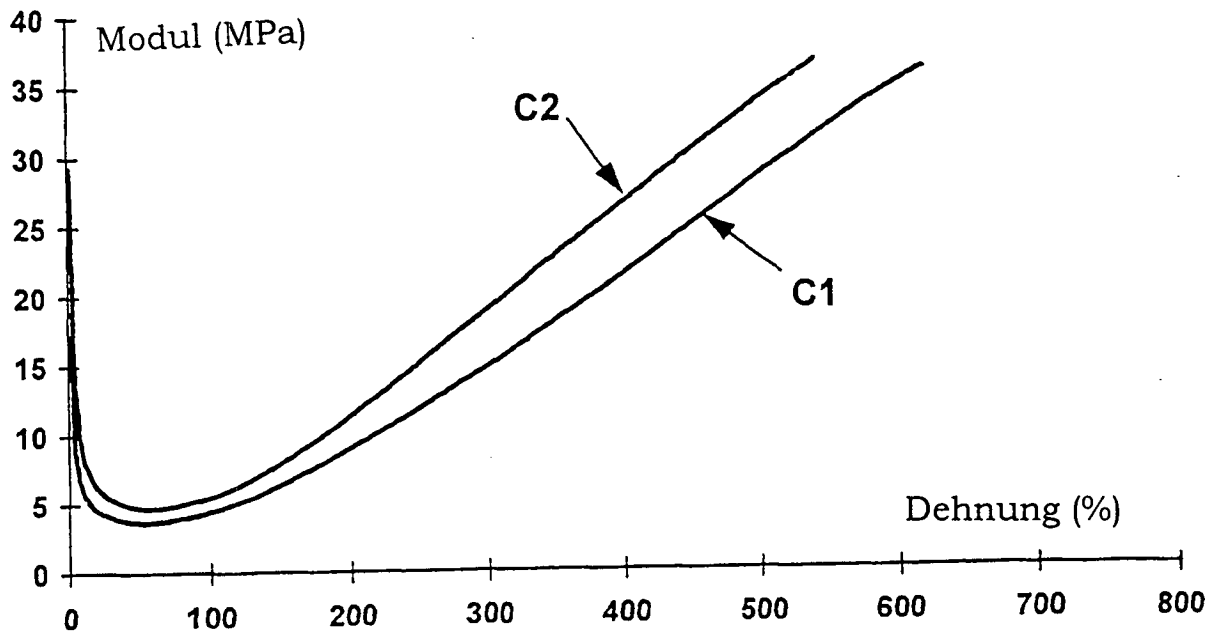
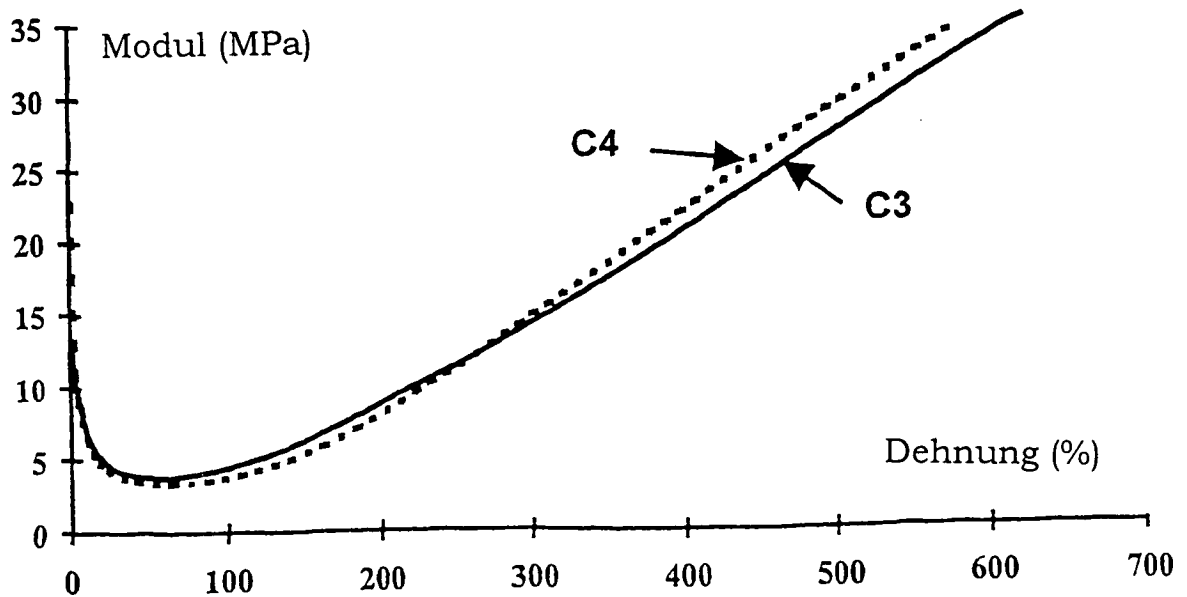
Figure 1Figure 2

Figure 3

