



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 042 496 A1** 2008.05.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 042 496.7**

(22) Anmeldetag: **30.08.2007**

(43) Offenlegungstag: **15.05.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 21/00** (2006.01)

C08K 9/00 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

B29D 29/00 (2006.01)

F16G 1/06 (2006.01)

F16G 5/04 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2006 041 873.5 01.09.2006

10 2007 017 542.8 04.07.2007

(71) Anmelder:

Continental Aktiengesellschaft, 30165 Hannover, DE; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, DE

(74) Vertreter:

Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(72) Erfinder:

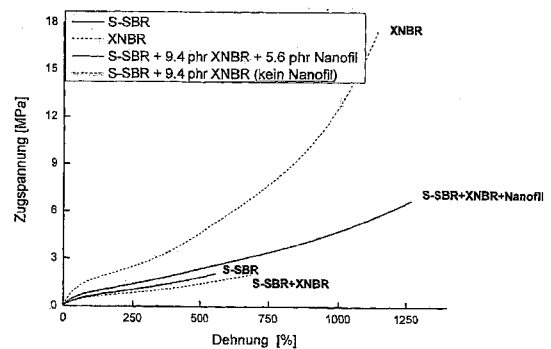
Heinrich, Gert, Prof. Dr., 30163 Hannover, DE; Das, Amit, Dr., 01324 Dresden, DE; Stöckelhuber, Klaus Werner, Dr., 09599 Freiberg, DE; Jurk, René, Dipl.-Ing., 01987 Schwarzheide, DE; Herrmann, Wolfram, Dr., 31515 Wunstorf, DE; Recker, Carla, Dr., 30167 Hannover, DE; Schmidt, Carmen, Dr., 30451 Hannover, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Kautschukmischungen und daraus erhaltene Elastomere mit modifizierten Schichtsilikat-Füllstoffen und Verfahren zu ihrer Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen mit Schichtsilikat-Füllstoffen, wie sie beispielsweise für die Herstellung von Fahrzeugreifen oder anderen technischen Gummiprodukten angewandt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie aus den Kautschukprodukten hergestellte Erzeugnisse.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Kautschukmischungen mit Schichtsilikat-Füllstoffen, wie sie beispielsweise für die Herstellung von Fahrzeugreifen oder anderen technischen Gummiprodukten angewandt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie aus den Kautschukprodukten hergestellte Erzeugnisse.

[0002] Moderne Produkte aus Kautschuk, wie Fahrzeugreifen, Antriebsriemen und Luftfedern stellen technisch sehr ausgereifte Verbundformkörper dar, die sich aus mehreren Einzelbauteilen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften und unterschiedlichen Mischungsrezepturen zusammensetzen. Dabei muss dieser Verbundkörper unterschiedliche, sich oft widersprechende Anforderungen erfüllen, von denen z.B. für Reifen als wesentliche Merkmale möglichst niedriger Rollwiderstand, d.h. niedrige Hysterese, ein möglichst hoher Nassrutschwiderstand, d.h. hohe Hysterese und eine möglichst hohe Abtriebfestigkeit, d.h. hohe Festigkeit und Reißdehnung, bekannt sind. Erschwert wird die Lösung dieser Optimierung durch den Einfluss von materialunabhängigen Faktoren, wie beispielsweise Luftinnendruck, Fahrbahnrauigkeit, Laufflächenprofil usw.

[0003] So genügen Kautschukmischungen, die für Reifeninnengummis (Hauptaufgabe: Gasundurchlässigkeit) verwendet werden, i. A. nicht den Erfordernissen, die an Kautschukmischungen von Reifenlaufstreifen gestellt werden. So müssen die für Reifenlaufstreifen verwendeten Kautschukmischungen eine Optimierung der Reifen hinsichtlich z. B. Abtrieb, Rutschverhalten, Rollwiderstand, Heat Build Up, Weiterreißfestigkeit und Kälteflexibilität ermöglichen. Bei Laufstreifen werden vor allen Dingen eine hohe Rutschfestigkeit und ein guter Griff bei im Fahrbetrieb vorliegenden Temperaturen gefordert. Diese hohe Rutschfestigkeit kann durch eine Erhöhung des Verlustfaktor $\tan \delta$ im relevanten Temperaturbereich z. B. durch das Einmischen großer Mengen (>100 phr) an hoch energiedissipativen Rußen, so genannten Rennrußen, erfolgen. Vorteilhaft ist weiterhin, wenn die Reifen im beim Fahrbetrieb vorliegenden Temperaturbereich eine möglichst niedrige Shorehärte aufweisen.

[0004] Es ist bisher noch nicht gelungen, die drei Materialeigenschaften im so genannten „magischen Dreieck der Reifentechnologie“ unabhängig voneinander auf ein maximal erreichbares Niveau einzustellen, da jeweils zwei der drei Haupteigenschaften reziprok miteinander gekoppelt zu sein scheinen.

[0005] Die Eigenschaften eines derartigen Elastomermaterials aus Kautschukmischungen hängen entscheidend von der Mikro- und Makrostruktur der das Polymernetzwerk aufbauende Netzwerkketten und der Struktur des Netzwerkes ab. Dabei werden diese Strukturen unter anderem von der Vernetzungsart, der Vernetzungsdichte und der Art, Menge und Dispersion von Füllstoffen und Weichmachern beeinflusst, wobei technologisch interessante Materialkombinationen erst durch die Zugabe dieser Zuschlagstoffe erreicht werden können.

[0006] Dichtungen, die eine vulkanisierte Kautschukmischung enthalten, werden in den unterschiedlichsten Bereichen, wie z. B. dem Fahrzeugbau, dem Apparatebau, in der Hausgeräte-Industrie und der Regeltechnik, eingesetzt. Sie dichten und/oder kapseln z. B. ab gegen Verschmutzungen und gegen den Austritt von Fetten und Ölen oder dienen als Trennwände und Druckübersetzer in Behältern oder Geräten mit unterschiedlichen Drücken und/oder unterschiedlichen Medien. Um diese Aufgabe zu erfüllen, gibt es Dichtungen in den verschiedensten Formen, z. B. als Balge, Faltenbälge, Kappen, Stopfen, Schlauchringe, Manschetten, Dichtringe, Dichtungsmembranen, Platten und Bahnen.

[0007] Antriebsriemen, die eine vulkanisierte Kautschukmischung enthalten, werden in den unterschiedlichsten Bereichen, wie z. B. dem Fahrzeugbau, dem Apparatebau, in der Hausgeräte-Industrie und der Förder-technik, eingesetzt und treiben dort die unterschiedlichsten Aggregate an. Um die geforderten Aufgaben optimal zu erfüllen, gibt es verschiedene Formen von Antriebsriemen wie z. B. Zahnriemen, Keilriemen, Keilrippenriemen und Flachriemen.

[0008] Auch bei technischen Gummiartikeln z.B. Transportbändern werden die unterschiedlichen Anforderungen durch Konstruktion und Auswahl der Werkstoffe berücksichtigt. Bezogen auf die Elastomermaterialien besteht hier die Aufgabe miteinander verknüpfte und gegenläufige Werkstoffeigenschaften zu optimieren. Hohe Verschleißfestigkeit und Weiterreißfestigkeit und geringe Energiedissipation unter dynamischer Belastung führen zu Produkten mit hoher Haltbarkeit, die mit geringem Energieverbrauch zu betreiben sind.

[0009] Kautschukmischungen werden verschiedenste Füllstoffe, wie z. B. Ruß, Kieselsäure, Alumosilikate, Kaoline, Metalloxide oder Kreide, zugesetzt. Die Füllstoffe tragen dabei nicht nur zur Verbilligung der Kautschukmischungen bei, sondern beeinflussen durch ihre spezifische Wirkung auf den Kautschuk auch die Ei-

enschaften der unvulkanisierten Kautschukmischung und der Vulkanisate, der Elastomere. Aktive Füllstoffe, auch verstärkende Füllstoffe genannt, zu denen die meisten Ruße, Kieselsäure und die meisten feinteiligen Silikate zählen, verbessern im Allgemeinen eine Reihe von Vulkanisateigenschaften, wie Zugfestigkeit, Spannungswert (Modul) und Weiterreißwiderstand, während andere Eigenschaften, wie Reißdehnung und Rückparallelizität, negativ beeinflusst werden. Die Aktivität des Füllstoffes ist dabei abhängig von der Teilchengröße, der spezifischen Oberfläche, der geometrischen Gestalt der Oberfläche und der chemischen Zusammensetzung.

[0010] Üblicherweise werden Elastomermischungen hohe Mengen an Silica und/oder Ruß an Füllstoff zur Verbesserung der Festigkeit und des Abriebwiderstandes, insbesondere für PKW-Reifen, zugesetzt.

[0011] Bekannt ist nach der DE 100 14 664 A1 eine mit Schwefel vernetzbare Kautschukmischung und daraus erhältliche vernetzte Kautschukmischungen und Formkörper, die mindestens ein Dien-Polymer oder -Copolymer, mindestens ein feinteiliges säureaktiviertes Schichtsilikat als verstärkenden Füllstoff und mindestens einen Koppler mit gegenüber dem Füllstoff reaktiven Gruppen enthalten und durch Vulkanisieren bei Temperaturen von mehr als 10°C, üblicherweise 160°C, hergestellt werden.

[0012] Als Füllstoffe können smektische Schichtsilikate, wie Montmorillonit, oder deren Gemische, nach vorhergehender Säureaktivierung eingesetzt werden. Diese Schichtsilikate haben eine glimmerartige Dreischichtstruktur mit zwei Tetraederschichten und einer dazwischen liegenden Oktaederschicht. Zwischen den negativ geladenen Schichtsilikaten liegen die austauschfähigen Zwischenschichtkationen (Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und/oder Calcium). Charakteristisch für die meisten Minerale dieser Gruppe sind Kationenaustauschvermögen und die Fähigkeit zur innerkristallinen Quellung. Die bekannten Schichtsilikate bilden eine Füllstoffklasse, wobei die Schichtsilikate aufgrund ihrer polaren Oberfläche nicht mit herkömmlichen Kautschuken kompatibel sind. Daher müssen sie vor dem Einsatz modifiziert werden, indem bekanntermaßen die hydrophile Oberfläche der Schichtsilikate durch Kationenaustausch mit Alkylammoniumionen organophil wird. Gleichzeitig werden organische Moleküle (vorwiegend quarternäre Ammoniumverbindungen) zwischen die Schichten der Silikate eingelagert, so dass die Schichtsilikate aufgeweitete Stapel bilden, bei dem zwischen den silikatischen Einzelschichten die organischen Modifikatoren eingelagert sind.

[0013] Bekannt ist aus der DE 100 59 236 B4 die Verwendung einer Kautschukmischung für Reifenlaufflächen, wobei die verwendete Kautschukmischung aus Dienkautschuk mit Füllstoffen, Weichmachern und weiteren üblichen Zusatzstoffen, wobei 5 bis 90 phr Schichtsilikate enthalten sind, besteht. Diese Schichtsilikate sind mit Alkylammoniumionen modifiziert und frei von eingequollenen oder einpolymerisierten Gastmolekülen.

[0014] Aus derartigen organisch modifizierten Schichtsilikaten lassen sich Nanocomposite aus Polymeren und Schichtsilikaten erzeugen. Ein Nanocomposit ist dabei definiert als eine wechselwirkende Mischung aus zwei Phasen, in diesem Fall Polymer/organische Phase und Schichtsilikat/anorganische Phase, von denen eine Phase zumindest in einer Dimension in der Größenordnung einiger Nanometer liegt.

[0015] Einen Überblick über Nanocomposite auf Basis von Polymeren und Schichtsilikaten, ihre Herstellung, Charakterisierung und Verwendung findet man z. B. in dem Artikel "Polymer layered silicate nanocomposites" von M. Zanetti, S. Lomakin und G. Camino in *Macromol. Mater. Eng.* 279, S. 1-9.

[0016] Für die Herstellung von Nanocompositen auf Basis von Polymeren und Schichtsilikaten werden dort mehrere Verfahren vorgestellt: die In-situ-Polymerisation, die Einlagerung (Intercalation) des Polymers aus einer Lösung und die direkte Einlagerung von geschmolzenem Polymer. Diese Verfahren führen dazu, dass die einzelnen Schichten des Silikates aufgeweitet werden und gegebenenfalls sogar vollständig auseinander geblättert (exfoliert) werden. Die einzelnen Schichten haben eine Dicke von ca. 1 nm und sind von Polymer umgeben. Das Vorliegen von Nanocompositen in Polymerwerkstoffen ermöglicht es, die daraus hergestellten Polymerprodukte mit neuen und verbesserten Eigenschaften auszustatten. Das Konzept der Nanocomposite auf Basis von Schichtsilikaten wird vor allem im Bereich der Thermoplaste eingesetzt, um deren Eigenschaften z. B. im Hinblick auf die Zugfestigkeit zu verbessern. Für Thermoplaste sind die vier genannten Verfahren zur Herstellung von Nanocompositen anwendbar, wohingegen für Kautschuke die direkte Einlagerung des geschmolzenen Polymers aufgrund der hohen Viskositäten im herkömmlichen Verarbeitungstemperaturbereich nicht möglich ist. Die anderen drei Verfahren sind auch für Kautschuk anwendbar, allerdings sind diese Verfahren technologisch sehr aufwendig und immer mit der Verwendung von Lösungsmitteln verbunden, die im weiteren Verlauf der Verarbeitung solcher Nanocomposite z. B. für die Einmischung in eine vulkanisierbare Kautschukmischung wieder i. A. vollständig entfernt werden müssen.

[0017] Der Einsatz von Schichtsilikaten als nanoskaliger Füllstoff in Elastomeren lässt gute Verstärkungseigenschaften aufgrund des hohen Aspektverhältnisses und der großen Oberfläche der Schichtsilikate erwarten. Allerdings ist die Dispergierung gefolgt von einer Exfolierung der einzelnen Schichten der Schichtsilikate oder eine Intercalation der Polymerketten zwischen den Schichtstapeln in unpolaren Kautschuken durch mangelnde Kompatibilität zwischen Polymer und Schichtsilikat nicht möglich. Dies gilt auch für bekannte modifizierte Schichtsilikate.

[0018] Um hier verbesserte Ergebnisse zu erreichen sind verschiedene Verfahren bekannt.

[0019] Elastomerverbundwerkstoffe auf der Basis von SBR und BR werden mittels Lösungsintercalationsmethode hergestellt. (M. Ganter, u. a., RCT 74 (2001) 221; S. Sadhu, u. a., JAPS 92 (2004) 698). Y. Wang u. a., JAPS 78 (2000) 1879, vergleichen die Lösungs- und Emulsionsintercalation zur Herstellung von SBR-Nanocompositen. K. H. Wie, u. a., Polymer Engineering and Science (2006) 80, setzen carbonsäureterminierte Butadienoligomere als Kompatibilisatoren in Polybutadienkautschuk ein und zeigen intercalierte und teilweise exfolierte Strukturen der Schichtsilikate in der Polymermatrix.

[0020] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Kautschukmischungen für Elastomere mit modifizierten Schichtsilikat-Füllstoffen anzugeben, bei denen die Schichtsilikate in hoher Konzentration und gut dispergiert vorliegen, wobei diese Elastomermischungen auf einfache und preiswerte Art und Weise herstellbar sind.

[0021] Die Erfindung wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0022] Die in dieser Schrift verwendete Angabe phr (parts per hundred Parts of rubber by weight) ist die in der Kautschukindustrie übliche Mengenangabe für Mischungen. Die Dosierung der Gewichtsteile der einzelnen Substanzen wird dabei stets auf 100 Gewichtsteile der gesamten Masse aller in der Mischung vorhandenen Kautschuke bezogen.

[0023] Bei den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und Elastomermischungen mit modifizierten Schichtsilikat-Füllstoffen sind mindestens modifizierte Schichtsilikate in einem ersten polaren Kautschuk dispergiert und liegen mit dem polaren Kautschuk verbunden vor und diese sind gemeinsam als Masterbatch mit einem zweiten Kautschuk gemischt, wobei maximal 100 phr, bevorzugt maximal 50 phr modifizierte Schichtsilikate in der Gesamtmischung enthalten sind.

[0024] Mit dem Ausdruck „liegen mit dem Kautschuk verbunden vor“ ist vorliegend gemeint, dass die Schichtsilikate und der Kautschuk über kovalente und nicht-kovalente Bindungen miteinander verbunden sein können.

[0025] Vorteilhafterweise sind bis 35 phr, wie bis zu 15 phr modifizierte Schichtsilikate mit quaternären Alkylammoniumverbindungen modifizierte Montmorillonite eingesetzt.

[0026] Weiterhin wird vorteilhafterweise als erster polarer Kautschuk carboxylierter Nitrilkautschuk XNBR, XHNBR oder andere carboxylierte Kautschuke, Chloropren CR, NBR, HNBR, AEM, HNR Halonitrilkautschuk, CM Chloriertes Polyethylen, CSM Chlorsulfoniertes Polyethylen, ACM Acrylat-Kautschuk, EVA Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, FPM Fluorkautschuke, MQ Methylsilicon-Kautschuke, MVQ Vinylsilicon-Kautschuk, MPQ Phenylsilicon-Kautschuk, MFQ Polyfluorsilicone, MPVQ Phenyl-Vinyl-Silicon-Kautschuk, AU, EU Polyester-Polyisocyanat-Prepolymere, CO, ECO Epichlorhydrinkautschuk, TM Polysulfidkautschuke eingesetzt.

[0027] Von Vorteil ist es ebenfalls, wenn als zweiter Kautschuk einer mit geringerer Polarität als der erste Kautschuk eingesetzt wird. So können Styrol-Butadien-Polymer SBR, Butadien-Polymer BR, (Poly)Isopren-Polymer IR, Naturkautschuk NR, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk EPDM und/oder Butadien-Styrol-Isopren-Copolymer verwendet werden, die Verwendung der oben genannten polaren Kautschuke ist aber ebenfalls möglich. Bei HNBR und NBR ist z.B. die Polarität durch den ACN-Gehalt (18-43 Gew.-%) zu steuern, so dass hier als erster Kautschuk ein Polymer mit hohem ACN-Gehalt gewählt wird und als zweiter Kautschuk einer mit niedrigem ACN-Gehalt.

[0028] D.h., die vulkanisierbare Kautschukmischung kann als Kautschukkomponenten alle dem Fachmann bekannten Kautschuktypen, wie z. B. Naturkautschuk, synthetisches Polyisopren, Polybutadien, Styrol-Butadien-Copolymer, Butylkautschuk, Ethylen-Propylen-Dienkautschuk (EPDM), Ethylen-Propylen-Copolymer, enthalten. Bevorzugt ist, wenn die Kautschukmischung als erste Kautschukkomponente zumindest einen Kautschuk mit polaren Gruppen wie z.B. aus Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kaut-

schuk (HNBR), hydrierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk mit Seitengruppen für verbesserte Kälteflexibilität, carboxylierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk XNBR, Styrol-Butadien-Copolymere und -Pfropfpolymeren mit weiteren ungesättigten polaren Monomeren, Silikonkautschuk, Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk, Ethylen-Acryl-Elastomere, Kautschuke mit Halogenatomen wie Chloroprenkautschuk, Fluorkautschuk, Epichlorhydrin-Kautschuk, alkyliertes chloresulfoniertes Polyethylen, chloresulfoniertes Polyethylen, chloriertes Polyethylen, enthält.

[0029] Es hat sich gezeigt, dass Kautschuke mit polaren Gruppen die Exfolierung und die Anbindung des modifizierten Schichtsilikates an den Kautschuk fördern. Zusätzlich zeichnen sich die Kautschuke mit polaren Gruppen durch eine hohe Beständigkeit gegen Öle und viele Chemikalien aus.

[0030] Vorzugsweise handelt es sich bei den Kautschuken mit den polaren Gruppen um carboxylierten Acrylnitril-Butadien-Kautschuk oder Chloropren-Kautschuk. Neben der Beständigkeit gegen Öle und Chemikalien zeichnet sich Chloropren-Kautschuk durch seine besonders hohe Abriebbeständigkeit aus. Carboxylierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk weist zusätzlich ein gutes Alterungsverhalten und hohe Heißluftbeständigkeit auf.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform ist der zweite Kautschuk ein unpolarer Kautschuk. Bevorzugte Kautschuke sind: Styrol-Butadien-Polymer SBR, Butadien-Polymer BR, Naturkautschuk NR, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk EPDM und/oder Butadien-Styrol-Isopren-Copolymer. D.h., erfindungsgemäß ist es möglich, Elastomermischungen auf Basis unpolarer Kautschuke mit modifizierten Schichtsilikat-Füllstoffen anzugeben, bei denen die Schichtsilikate in hohen Konzentrationen und gut dispergiert in unpolaren Kautschuken vorliegen. In einer weiteren Ausführungsform ist der zweite Kautschuk ebenfalls ein polarer Kautschuk, wie einer mit einer geringeren Polarität als der erste Kautschuk, bevorzugt einer der oben genannten Art.

[0032] Auch von Vorteil ist es, wenn 5-30 phr (Teile pro hundert Teile Kautschuk) an Masterbatch im zweiten Kautschuk gemischt vorliegen.

[0033] Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn die mit dem polaren Kautschuk verbundenen modifizierten Schichtsilikate statistisch verteilt in dem zweiten Kautschuk vorliegen.

[0034] Die erfindungsgemäßen Mischungen weisen außerdem die Vorteile auf, dass sie als Vulkanisate durch die Anwesenheit der dünnen Plättchen des Schichtsilikates eine gute Sperrwirkung für Gase und Flüssigkeiten haben und eine hohe Beständigkeit gegen unterschiedlichste organische Medien aufweisen. Zusätzlich besitzen die Vulkanisate eine gute Flammwidrigkeit.

[0035] Die sehr dünnen Plättchen des exfolierten Schichtsilikates richten sich bei der Verarbeitung der Mischung aus (Richteffekt, Anisotropie) und bewirken eine zweidimensionale Verstärkung. Das Vulkanisat nimmt anisotrope Eigenschaften an. Mit herkömmlichen, nicht modifizierten Schichtsilikaten kann eine solche zweidimensionale Verstärkung kaum erreicht werden, da die einzelnen Schichten des Silikates nicht exfoliert werden, sondern als größere Anhäufungen in der Mischung vorliegen.

[0036] Durch die erfindungsgemäße Lösung wird es erstmals möglich, modifizierte Schichtsilikate als Füllstoffe fein verteilt in einem Kautschuk insbesondere einem unpolaren Kautschuk zu erhalten. Hierzu werden die organisch modifizierten Schichtsilikate in einem polaren Kautschuk eingemischt und gut in dem polaren Kautschuk verteilt. Das so hergestellte Masterbatch wird anschließend in den zweiten Kautschuk eingemischt. Damit wird auch das modifizierte Schichtsilikat in der gesamten Kautschukmischung fein verteilt. Die erfindungsgemäße Kautschukmischung weist gute physikalische und chemische Eigenschaften auf. Die Durchmischung ist dabei so gut, dass beispielsweise deutlich erhöhte Festigkeitswerte der Gesamtmischung erreicht werden können.

[0037] Die erfindungsgemäße Kautschukmischung kann 1 bis 100 phr modifiziertes Schichtsilikat aufweisen, wobei hohe Mengen besonders dann eingesetzt werden, wenn man eine geringe Gasdurchlässigkeit der Vulkanisate angestrebt wird. Besonders bevorzugt ist allerdings, wenn die Kautschukmischung 2 bis 25 phr des Schichtsilikates enthält, denn schon diese geringen Mengen reichen im Zusammenspiel mit dem Covernetzer aus, um Vulkanisate mit hohem Niveau von Spannungswert, Weiterreißwiderstand und Reißdehnung zu erhalten, wobei andere gewünschte Vulkanisateigenschaften ebenfalls nicht verschlechtert werden.

[0038] Als modifizierte Schichtsilikate werden solche Silikate eingesetzt, deren Schichtstapel durch eine vorherige Behandlung, beispielsweise durch organische Modifizierung mit quarternären Ammoniumalkylverbindungen aufgeweitet worden sind. Die Oberflächen der so behandelten Schichtsilikate sind aber weiterhin un-

polar. Diese Unpolarität reicht aber nicht aus, um derartige Schichtsilikate mit herkömmlichen Verfahren in z. B. unpolare aber auch polare Kautschukmischungen einzubringen und gleichmäßig zu dispergieren. Erst mit der erfindungsgemäßen Lösung wird dies möglich.

[0039] Vorteilhaft ist es auch, wenn weitere bekannte Zusatz- und Hilfsstoffe den Kautschukmischungen zugegeben werden.

[0040] So kann die Kautschukmischung als weitere Füllstoffe z. B. feinverteilte, gefällte Kieselsäure, Ruß, Aluminiumoxide, Alumosilicate, Kreide, Stärke, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Kautschukgele enthalten. Der Gesamtgehalt an Füllstoff kann dabei bis zu 150 phr betragen. Auch Kurzfasern z. B. aus Polyamid, Aramid oder Polyester können der Kautschukmischung zugemengt sein.

[0041] 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), Zinksalze von 4- und 5-Methylmercaptobenzimidazol und andere Substanzen wie sie beispielsweise aus J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, S. 42-48 bekannt sind, Silankupplungsagenzien wie z. B. Organosilanpolysulfide mit zwei bis acht Schwefelatomen und Vinylsilane, Verarbeitungshilfsmittel und Weichmacher wie z. B. Zinkoxid, Fettsäuren wie Stearinsäure, aromatische, naphthenische und/oder paraffinische Prozeßöle, Rapsöl und Wachse, Mastikationshilfsmittel wie z. B. 2,2'-Dibenzamidodiphenyldisulfid (DBD), Flammenschutzmittel und Gleitmittel.

[0042] Bevorzugt wird mindestens ein Silankupplungsagenz mit dem modifiziertem Schichtsilikat und dem Kautschuk vermischt, z.B. in situ. Dieses führt zu besonders guten Eigenschaften, z.B. dem 100% Modul und anderen Zug- und Bruchparametern.

[0043] Wird die Vulkanisation in Anwesenheit von Schwefel oder Schwefel spendern, d. h. mit einem Vernetzungssystem auf Schwefelbasis, durchgeführt, wobei als Schwefelspender beispielsweise Thiuramderivate wie Tetrabenzylthiuramdisulfid und Dipentamethylthiuramtetrasulfid, Morpholinderivate wie Dimorpholydisulfid, Dimorpholyltetrasulfid und 2-Morpholinodithiobenzothiazol sowie Caprolactamdisulfid verwendet werden können, kann die Kautschukmischung des Weiteren vulkanisationsbeeinflussende Substanzen wie Vulkanisationsbeschleuniger, Vulkanisationsverzögerer und Vulkanisationsaktivatoren in üblichen Mengen enthalten, um die erforderliche Zeit und/oder die erforderliche Temperatur der Vulkanisation zu kontrollieren und die Vulkanisateigenschaften zu verbessern. Die Vulkanisationsbeschleuniger können dabei zum Beispiel ausgewählt sein aus folgenden Beschleunigergruppen: Thiazolbeschleuniger wie z. B. 2-Mercaptobenzothiazol, Sulfenamidbeschleuniger wie z. B. Benzothiazyl-2-cyclohexylsulfenamid, Guanidinbeschleuniger wie z. B. Diphenylguanidin, Thiurambeschleuniger wie z. B. Tetramethylthiuramdisulfid, Dithiocarbamatbeschleuniger wie z. B. Zinkdibenzylidithiocarbamat, Aminbeschleuniger wie z. B. Cyclohexylethylamin, Thioharnstoffe wie z. B. Ethylenthioharnstoff (ETU), Xanthogenatbeschleuniger, Disulfide. Die Beschleuniger können auch in Kombination miteinander eingesetzt werden, wobei sich synergistische Effekte ergeben können.

[0044] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen mit modifizierten Schichtsilikat-Füllstoffen werden mindestens modifizierte Schichtsilikate in einen polaren Kautschuk eingemischt und darin dispergiert und nachfolgend wird das in dem polaren Kautschuk dispergierte modifizierte Schichtsilikat gemeinsam als Masterbatch einem zweiten, bevorzugt unpolaren Kautschuk zugemischt, wobei die Menge an modifiziertem Schichtsilikat in der Gesamt-Kautschukmischung einen Wert von 50 phr nicht übersteigt.

[0045] Vorteilhafterweise werden bis zu 50 phr, wie z. B. bis zu 35 phr, wie bis 15 phr, z. B. 5 phr modifizierte Schichtsilikate in die Gesamtmischung eingemischt.

[0046] Ebenfalls vorteilhafterweise wird die Zumischung der modifizierten Schichtsilikate bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des ersten polaren Kautschuks und bis unterhalb der Zersetzungstemperatur der modifizierten Schichtsilikate durchgeführt.

[0047] Vorteilhaft ist es auch, wenn der Masterbatch ein einer Menge von 5-30 phr (Teile pro hundert Teile Kautschuk) zugemischt wird.

[0048] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Zumischung des Masterbatches zu dem zweiten Kautschuk bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des zweiten Kautschuks und unterhalb der Zersetzungstemperatur

peratur des Masterbatches durchgeführt wird.

[0049] Auch vorteilhaft ist es, wenn die Mischungen in einem Innenmischer hergestellt werden.

[0050] Und ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn weitere bekannte Zusatz- und Hilfsstoffe zum Masterbatch und/oder zur Masterbatch-Kautschuk-Mischung zugegeben werden.

[0051] Werden nun derartig modifizierte Schichtsilikate in ein polares Kautschuk eingemischt, so findet eine gute Dispergierung, vorteilhafterweise eine statistische Verteilung der modifizierten Schichtsilikate im polaren Kautschuk statt. Weiterhin können Netzwerketten dem polaren Kautschuk in die Zwischenräume der einzelnen Schichtsilikate in den aufgeweiteten Schichtsilikatstapeln eindringen und so den Schichtabstand weiter erhöhen. Dadurch wird einerseits eine gute Dispergierung der modifizierten Schichtsilikate in dem polaren Kautschuk erreicht. Diese Kautschukmischung mit maximal 100 phr an modifizierten Schichtsilikaten wird nachfolgend als Masterbatch zur Herstellung einer Kautschuk-Mischung mit einem zweiten Kautschuk eingesetzt. Dabei werden vorteilhaft bis zu 30 phr Masterbatch dem zweiten Kautschuk zugemischt.

[0052] Die gute Mischung dieser beiden Komponenten wird dadurch erreicht, dass nun das modifizierte Schichtsilikat im Masterbatch als Kompatibilisator zwischen den verschiedenen Kautschuken im Verbundwerkstoff wirkt. Bei einer erfindungsgemäßen Herstellung des Nanocomposites verbleiben so immer Anteile des polaren Kautschuks im Endprodukt, durch die kompatibilisierende Wirkung des Schichtsilikates es dies jedoch nicht von nachteiliger Wirkung, sondern es kann so sogar die Festigkeit des Komposites gesteigert werden.

[0053] Während der gesamten Herstellung des Schichtsilikates-Kautschuk-Nanocomposites werden somit weder zusätzliche Chemikalien noch Lösungsmittel in die Mischung eingebracht. Das NanoClay-Masterbatch kann separat hergestellt werden und im Produktionsprozess anstelle oder zusammen mit anderen Füllstoffen eingemischt werden, ohne dass ein zusätzlicher Prozessschritt nötig würde.

[0054] Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können für die Herstellung von unterschiedlichsten Produkten verwendet werden. Nur beispielhaft seien hier Fahrzeugreifen, Antriebsriemen, Schläuche, Luftfedern, elastomerbeschichtete Stoffe, Schwingungsdämpfer, Transportbänder, Dichtungen, Membranen und Manschetten genannt.

[0055] Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen in Reifen wird als zweiter Kautschuk ein unpolarer Kautschuk, insbesondere SBR, NR oder BR verwendet. Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erhältlichen Reifen weisen eine gute Steifigkeit und Abriebbeständigkeit bei gutem Rollwiderstand und Handling auf. Weiterhin zeigen die Reifen gute Eigenschaften bei Nassbremsen.

[0056] Nachfolgend wird die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0057] Dabei zeigen

[0058] Fig. 1: Zugprüfversuch an einer Probe des Schichtsilikat-Nanocomposites im Vergleich mit den unverstärkten Ausgangssubstanzen

[0059] Fig. 2: 100% Modul der Elastormischungen mit unterschiedlichen Masterbatch-Gehalten im Vergleich mit den unverstärkten Ausgangssubstanzen

[0060] Fig. 3: 200% Modul der Elastormischungen mit unterschiedlichen Masterbatch-Gehalten im Vergleich mit den unverstärkten Ausgangssubstanzen

[0061] Fig. 4: 300% Modul der Elastormischungen mit unterschiedlichen Masterbatch-Gehalten im Vergleich mit den unverstärkten Ausgangssubstanzen

[0062] Fig. 5: Einfluss des Schichtsilikate-Gehaltes der Probe auf deren Zugfestigkeit.

[0063] Fig. 6: Fig. 6 zeigt G'' für verschiedene, in Tabelle 3 dargestellte Kautschukmischungen.

[0064] Fig. 7: Fig. 7 stellt den G' für verschiedene, in Tabelle 3 dargestellte Kautschukmischungen dar.

[0065] Fig. 8: Fig. 8 zeigt den $\tan \delta$ für verschiedene, in Tabelle 3 dargestellte Kautschukmischungen.

Beispiel 1:

[0066] In einem Innenmischer (Haake Rheomix R600p) wurden bei einer Temperatur von 160°C und einer Drehzahl von 50 U/min verschiedene Anteile (10-60 phr) des mit Distearylidimethylammoniumionen organisch modifizierten Schichtsilikates Montmorillonit (Nanofil 15, Südchemie) in carboxylierten Nitrilkautschuk (XNBR, Lanxess Krynac X740) eingemischt.

[0067] Die Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Mischvorschriften für den XNBR Masterbatch

Masterbatch	Anteil XNBR	Anteil Nanofil 15
	[g]	[g]
M-30	100	30
M-40	100	40
M-50	100	50
M-60	100	60

[0068] Der entstandene Masterbatch aus polarem XNBR wurde auf einem Walzwerk (Servitec Polymix 110L) zusammen mit den Vernetzungschemikalien Zinkoxid, Stearinsäure, Vulcacit CZ (CBS), Vulcacit D (DPG), Schwefel in unpolares S-SBR (Lanxess) eingearbeitet.

[0069] Die Mischungsverhältnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2: Mischvorschriften der Nanocomposite

Mischungsnummer	Anteil	Anteil	Anteil Masterbatch				Zn	Stearin	DPG	CBS	Schwefel
			M-30	M-40	M-50	M-60					
	S-SBR	XNBR	[g]	[g]	[g]	[g]	O		[g]	[g]	[g]
	[g]						[g]	Säure [g]			
SB-1	100	-	5	-	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-2	100	-	10	-	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-3	100	-	15	-	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-4	100	-	-	5	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-5	100	-	-	10	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-5	100	-	-	15	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-6	100	-	-	-	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-7	100	-	-	-	5	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-8	100	-	-	-	10	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-9	100	-	-	-	15	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-10	100	-	-	-	-	5	3	2	2	1.7	1.4
SB-11	100	-	-	-	-	10	3	2	2	1.7	1.4
SB-12	100	-	-	-	-	15	3	2	2	1.7	1.4
SB-13	100	-	-	-	-	20	3	2	2	1.7	1.4
SB-14	100	-	-	-	-	30	3	2	2	1.7	1.4
SB-15	100	9.37	-	-	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-16	100	18.75	-	-	-	-	3	2	2	1.7	1.4
SB-00	100	-	-	-	-	-	3	2	2	1.7	1.4
XNBR-00	-		-	-	-	-	3	2	2	1.7	1.4

[0070] In Zugprüfversuchen wurde eine gute Verstärkung der Elastomer-Mischung gefunden (siehe Abb. 1-Abb. 4). Die Ergebnisse der Zugprüfversuche sind weiterhin in der Tabelle 3 dargestellt.

[0071] Es ist ersichtlich, dass ab einem Gesamtgehalt von ca. 5 phr Schichtsilikaten keine weitere Verstärkung erreicht werden kann. Dieser Anteil an modifizierten Schichtsilikaten in der Gesamtmischung stellt so ein Optimum der Verstärkung im System S-SBR/XNBR/Nanofil 15 dar.

[0072] Aus den Zugprüfversuchen geht hervor, dass sich ohne Schichtsilikat-Beimischung keine synergistischen Effekte bei der Mischung vom polarem (XNBR) und unpolarem Elastomer (S-SBR) ergeben; das mittels des NanoClay-XNBR-Masterbatch eingebrachte Schichtsilikat wirkt bei dieser Mischung offensichtlich auch als Kompatibilisierer.

[0073] Ein Vergleich der in Tabelle 3 dargestellten Daten für SB-00 und SB-15 zeigt eine geringe Verbesserung der Zugfestigkeit durch Zugabe von XNBR, die Erniedrigung des 100%-Moduls und des 300%-Moduls haben keinen Einfluss auf das dynamisch-mechanische Verhalten.

Tabelle 4: Vergleich der Eigenschaften von erfindungsgemäßen Kautschuken mit Referenzbeispielen:

	SB-00	SB-15	SB-12
G'' (0°C) (MPa)	$5,85 \cdot 10^5$	$6,57 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$
tan δ (60°C)	0,03	0,04	0,06
Tg (G'' _{max}) (°C)	-19	-21,2	-20
G' (0°C) (MPa)	$1,94 \cdot 10^6$	$2,71 \cdot 10^6$	$3,81 \cdot 10^6$

[0074] Im Gegensatz dazu zeigt ein Vergleich von SB-12 und SB-15 eine deutliche Erhöhung des σ 100%-Wertes um 30% bei gleichzeitiger Erhöhung von σ_B und ϵ_B . Üblicherweise nehmen bei steigendem Modul σ 100% die Bruchfestigkeit und Bruchdehnung deutlich ab, nicht so bei den erfindungsgemäßen Mischungen. Diese verbleibende hohe Bruchfestigkeit ist vorteilhaft für den Abrieb, während die verbleibende hohe Steifigkeit vorteilhaft für das Handling ist. Es wird bei dem Vergleich zwischen SB-12 und SB-15 weiterhin aus den Darstellungen des G'', G' und tan δ , siehe [Fig. 6](#) bis [Fig. 8](#), deutlich, dass der G''-Wert bei T = 0°C 15% höher liegt bei gleichen T_G ohne wesentliche Beeinträchtigung des tan δ bei 60°C. Diese Eigenschaften sind besonders gut für das Nassbremsen während der Rollwiderstand nicht negativ beeinflusst wird.

[0075] Auch in polaren Kautschuken wird durch den Einsatz des polaren Masterbatches, die Exfolierung begünstigt. Damit kann sich ein effektiveres Füllstoffnetzwerk ausbilden- eine leichte Abnahme der ultimativen Festigkeit und signifikante Zunahme der Spannungswerte bei geringen Dehnungen wird beobachtet. Voraussetzung für das hohe mechanische Wertenniveau ist die Ausbildung einer starken Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung. Dazu tragen z.B. die Carboxylatgruppen des Polymers im Masterbatch, die in-situ Silanisierung der überschüssigen, freien Hydroxylgruppen des Füllstoffs und das verwendete Harzsystem bei, das mit den verwendeten quaternären Ammoniumverbindungen reagieren kann. Dies kann erklären, dass der erfindungsgemäße Werkstoff i. A. gegenläufige Werkstoffeigenschaften wie hohe Verstärkung und hohe Reißdehnung oder hohe Weiterreißfestigkeit und hohe Elastizität miteinander kombiniert.

[0076] Damit sind diese Werkstoffe auch für Transportbänder und Antriebsriemen gut geeignet (Verschleißfestigkeit). Darüber hinaus kann bei Luftfedern und Schläufen ein weiterer Nebeneffekt sinnvoll genutzt werden: Die Permeation von Gasen hängt wesentlich vom Grad der Exfolierung und der Orientierung der Schichtsilikate ab, so dass diese Werkstoffe neben dem höheren mechanischen Wertenniveau eine geringere Permeation gegenüber flüchtigen Substanzen aufweisen.

Table 3. Rezeptur der SBR Vulkanisate und Ergebnisse der Zugprüfverfahren

Mix Num- mer	SBR (g)	M-30 (g)	M-40 (g)	M-50 (g)	M-60 (g)	XNBR (g)	E_t N/mm ²	δ (100%) MPa	δ (200%) MPa	δ (300%) MPa	σ_M MPa	ϵ_M %	σ_B MPa	ϵ_B %
SB-00	100	--	--	--	--	--	1,33	0,66	0,95	1,21	1,79	467,63	1,79	467,63
SB-01	100	5	--	--	--	--	1,28	0,66	0,91	1,14	3,05	856,35	3,02	856,47
SB-02	100	10	--	--	--	--	1,58	0,72	0,97	1,2	4,45	1126,97	4,42	1127,1
SB-03	100	15	--	--	--	--	2,04	0,77	1,02	1,25	7,39	1572,43	7,31	1572,56
SB-04	100	--	5	--	--	--	1,52	0,67	0,92	1,15	2,73	742,34	2,73	742,47
SB-05	100	--	10	--	--	--	1,89	0,77	1,04	1,3	7,37	1414,09	7,37	1414,22
SB-06	100	--	15	--	--	--	2,16	0,81	1,09	1,36	8,14	1524,2	8,14	1524,2
SB-07	100	--	--	5	--	--	1,64	0,72	0,99	1,24	4,22	990,53	4,2	990,66
SB-08	100	--	--	10	--	--	2	0,79	1,08	1,36	5,46	1151,34	5,42	1151,47
SB-09	100	--	--	15	--	--	2,48	0,89	1,2	1,51	8,07	1436,04	7,99	1436,17
SB-10	100	--	--	--	5	--	1,41	0,63	0,88	1,1	3,21	900,26	3,21	900,26
SB-11	100	--	--	--	10	--	2,09	0,83	1,15	1,47	6,23	1227,02	6,15	1227,15
SB-12	100	--	--	--	15	--	2,37	0,86	1,2	1,55	5,81	1128,97	5,78	1129,03
SB-13	100	--	--	--	20	--	2,51	0,9	1,23	1,57	7,44	1407,25	7,4	1407,31
SB-14	100	--	--	--	30	--	3,68	1,16	1,59	2,01	7,67	1277,56	7,61	1277,63
SB-15	100	--	--	--	--	9,37	1,34	0,6	0,8	0,98	2,35	771,51	2,35	771,57
SB-16	100	--	--	--	--	18,75	1,48	0,62	0,78	0,91	3,69	1193,29	3,69	1193,35
XN-00	--	--	--	--	--	100	4,51	1,69	2,26	2,86	20,44	1193,76	20,35	1193,9

Patentansprüche

1. Vulkanisierbare Kautschukmischung enthaltend modifizierte Schichtsilikat-Füllstoffe, wobei diese Kautschukmischung mindestens zwei verschiedene Kautschuke umfasst, bei denen mindestens modifizierte

Schichtsilikate in einem ersten polaren Kautschuk dispergiert und mit dem polaren Kautschuk verbunden vorliegen zur Ausbildung eines Masterbatch und dieser Masterbatch mit einem zweiten Kautschuk gemischt wird, wobei maximal 100 phr, bevorzugt maximal 50 phr modifizierte Schichtsilikate in der Gesamtmischung enthalten sind.

2. Vulkanisierbare Kautschukmischung nach Anspruch 1, bei der bis 3 phr modifizierte Schichtsilikate dispergiert sind.

3. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei der als modifizierte Schichtsilikate mit quarternären Alkylammoniumverbindungen modifizierte Montmorillonite eingesetzt sind.

4. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der als erster polarer Kautschuk ein carboxylierter Kautschuk eingesetzt wird, insbesondere Nitrilkautschuk XNBR, XHNBR, XSBR, oder NBR oder Chloropren CR.

5. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der als zweiter Kautschuk (Poly-)Chloropren CR, Styrol-Butadien-Polymer SBR, Butadien-Polymer BR, (Poly)Isopren-Polymer IR, Naturkautschuk NR, HNBR, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk EPDM und/oder Butadien-Styrol-Isopren-Copolymer eingesetzt wird.

6. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei denen 5-30 phr Masterbatch vorhanden sind.

7. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der die mit dem ersten polaren Kautschuk verbundenen modifizierten Schichtsilikate statistisch verteilt in dem zweiten Kautschuk vorliegen.

8. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 bei denen weitere bekannte Zusatz- und Hilfsstoffe der Kautschukmischung zugegeben sind.

9. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der der erste polare Kautschuk ein carboxylierter Nitrilkautschuk und der zweite Kautschuk ein Chloroprenkautschuk CR ist.

10. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der der erste polare Kautschuk carboxylierter Nitrilkautschuk XNBR und der zweite Kautschuk ein unpolarer Kautschuk ist.

11. Kautschuk nach Anspruch 10, bei dem der zweite unpolare Kautschuk ein Styrol-Butadien-Kautschuk SBR, oder ein Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk EPDM ist.

12. Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der der erste polare Kautschuk carboxylierter hydrierter Nitrilkautschuk XHNBR und der zweite Kautschuk ein HNBR Kautschuk oder ein EPDM Kautschuk ist.

13. Verfahren zur Herstellung von vulkanisierbaren Kautschukmischungen mit modifizierten Schichtsilikat-Füllstoffen, bei dem mindestens modifizierte Schichtsilikate in ein ersten polaren Kautschuk eingemischt und darin dispergiert werden und in einem nachfolgenden zweiten Schritt das in dem polaren Kautschuk dispergierte und modifizierte Schichtsilikat als Masterbatch einem zweiten Kautschuk zugemischt wird, wobei die Menge an modifiziertem Schichtsilikat in der Gesamtkautschukmischung einen Wert von 100 phr, insbesondere 50 phr nicht übersteigt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem 1 bis 35 phr modifizierte Schichtsilikate bezogen auf die Menge an Gesamtkautschuk eingemischt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, bei dem die Zumischung der modifizierten Schichtsilikate bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des ersten polaren Kautschuks und bis unterhalb der Zersetzungstemperatur der modifizierten Schichtsilikate durchgeführt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei dem der Masterbatch in einer Menge von 5-30 phr zugemischt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, bei dem die Zumischung des Masterbatches zu dem zweiten Kautschuk bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur des zweiten Kautschuks und unterhalb der

Zersetzungstemperatur des Masterbatches durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, bei dem die Mischungen in einem Innenmischer hergestellt werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dem weitere bekannte Zusatz- und Hilfsstoffe zum Masterbatch und/oder zur Mischung von Masterbatch und zweitem Kautschuk zugegeben werden.

20. Laufstreifen für ein Fahrzeugreifen, hergestellt unter Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

21. Fahrzeugreifen, insbesondere ein Fahrzeugluftreifen mit einem Laufstreifen hergestellt mit einem Kautschukgemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

22. Antriebsriemen der unter Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt ist.

23. Antriebsriemen nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Riemen ein Zahnriemen oder einen Keilrippenriemen ist.

24. Dichtung, die unter Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt ist.

25. Dichtung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Formen hergestellt ist.

26. Dichtung nach einem der Ansprüche 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Form eines Faltenbalges oder einer Membran ausgebildet ist.

27. Luftfeder, die unter Verwendung einer Kautschukmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellt ist.

28. Kautschukmischung erhältlich gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

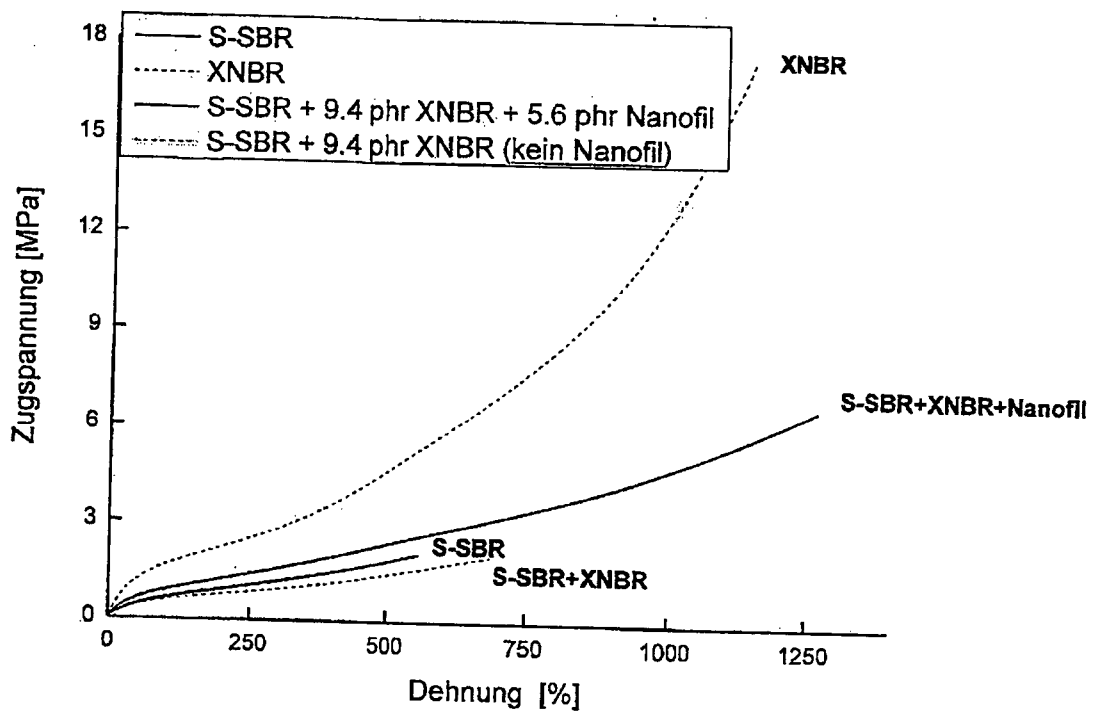


Abb.1 : Zugprüfversuch an einer ausgewählten Probe des Schichtsilikat-Nanocomposits im Vergleich mit den unverstärkten Ausgangssubstanzen

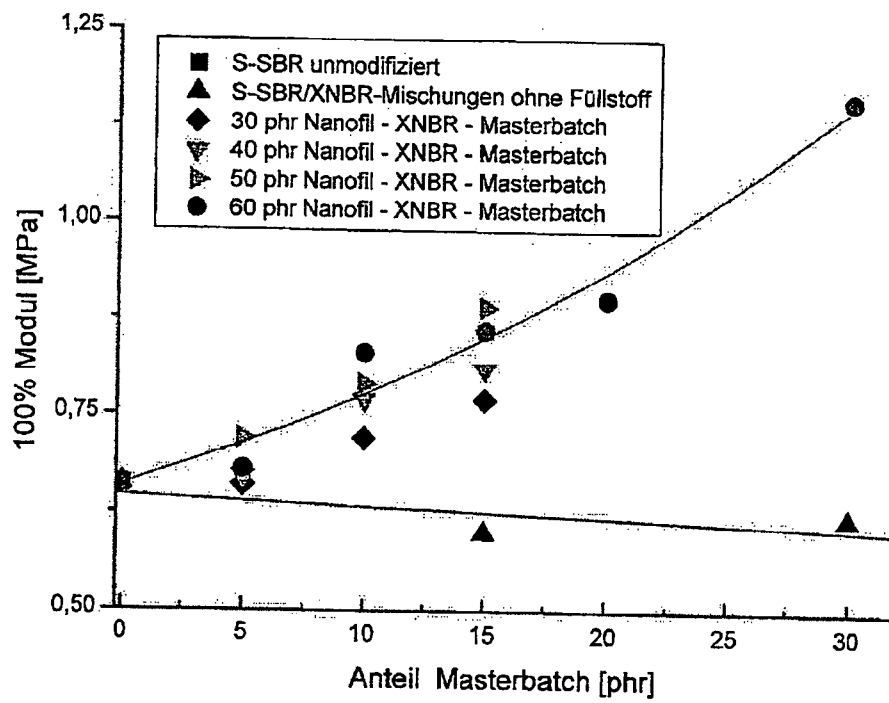


Abb.2 : 100% Modul der Nanocomposite mit unterschiedlichen Masterbatch-Gehalt im Vergleich mit den unverstärkten Ausgangssubstanzen

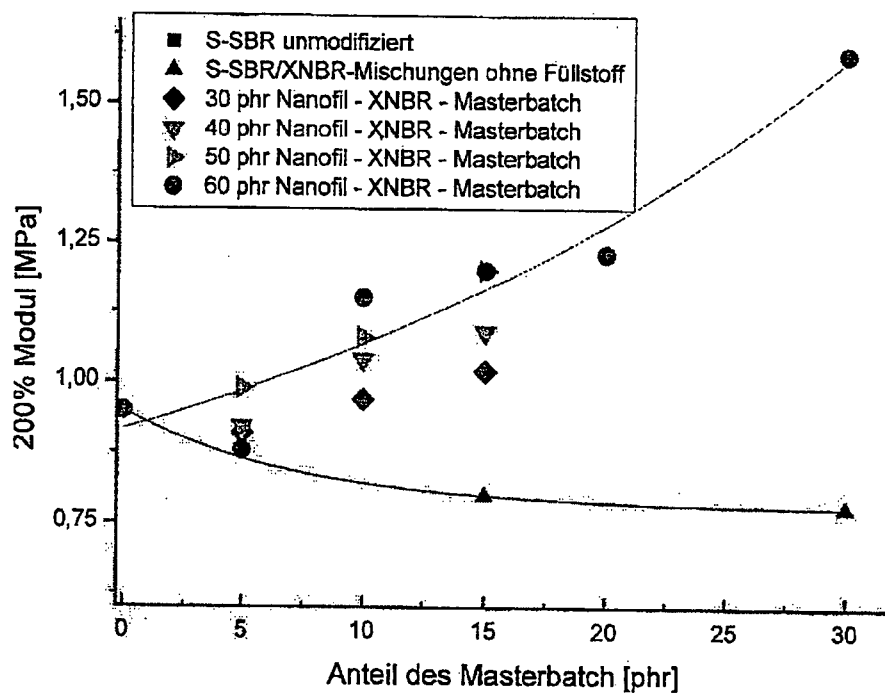


Abb.3 : 200% Modul der Nanocomposite mit unterschiedlichen Masterbatch-Gehalt im Vergleich mit den unverstärkten Ausgangssubstanzen

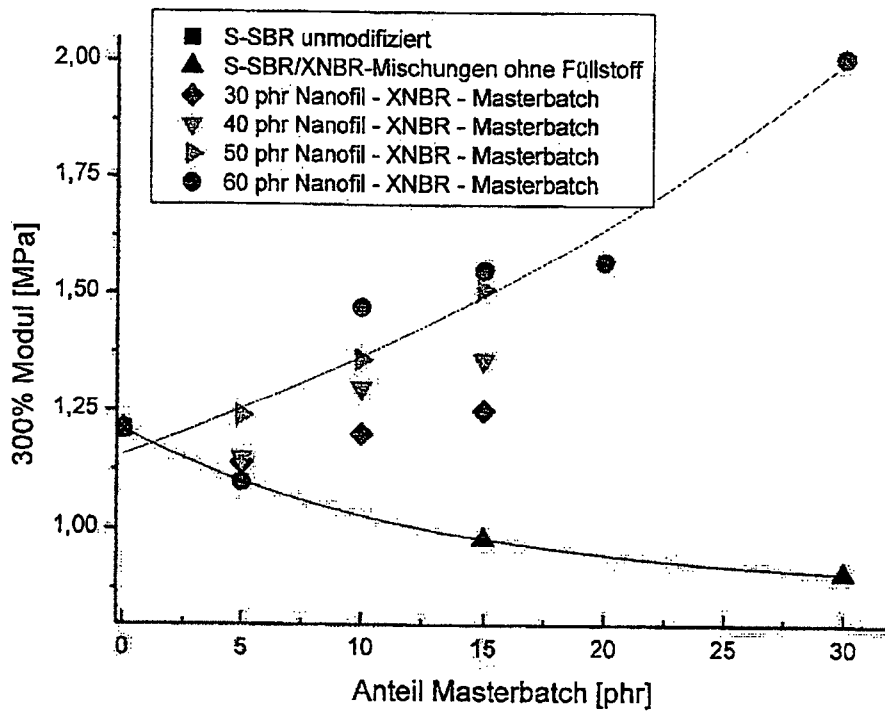


Abb.4 : 300% Modul der Nanocomposite mit unterschiedlichen Masterbatch-Gehalt im Vergleich mit den unverstärkten Ausgangssubstanzen

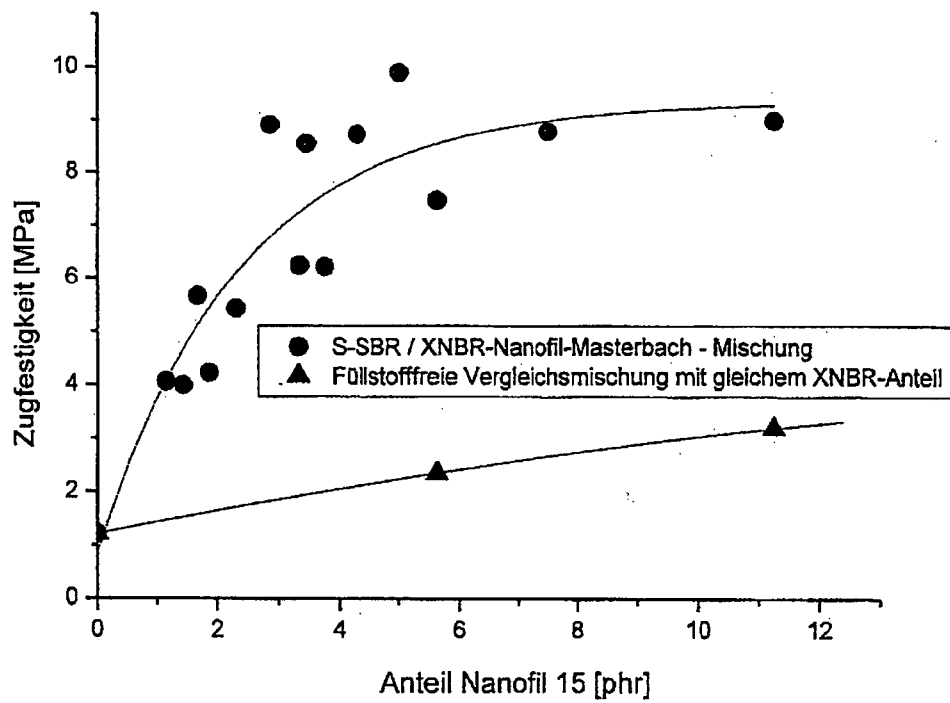


Abb.5 : Einfluss des Schichtsilikat-Anteils im Nanocomposit auf dessen Zugfestigkeit.

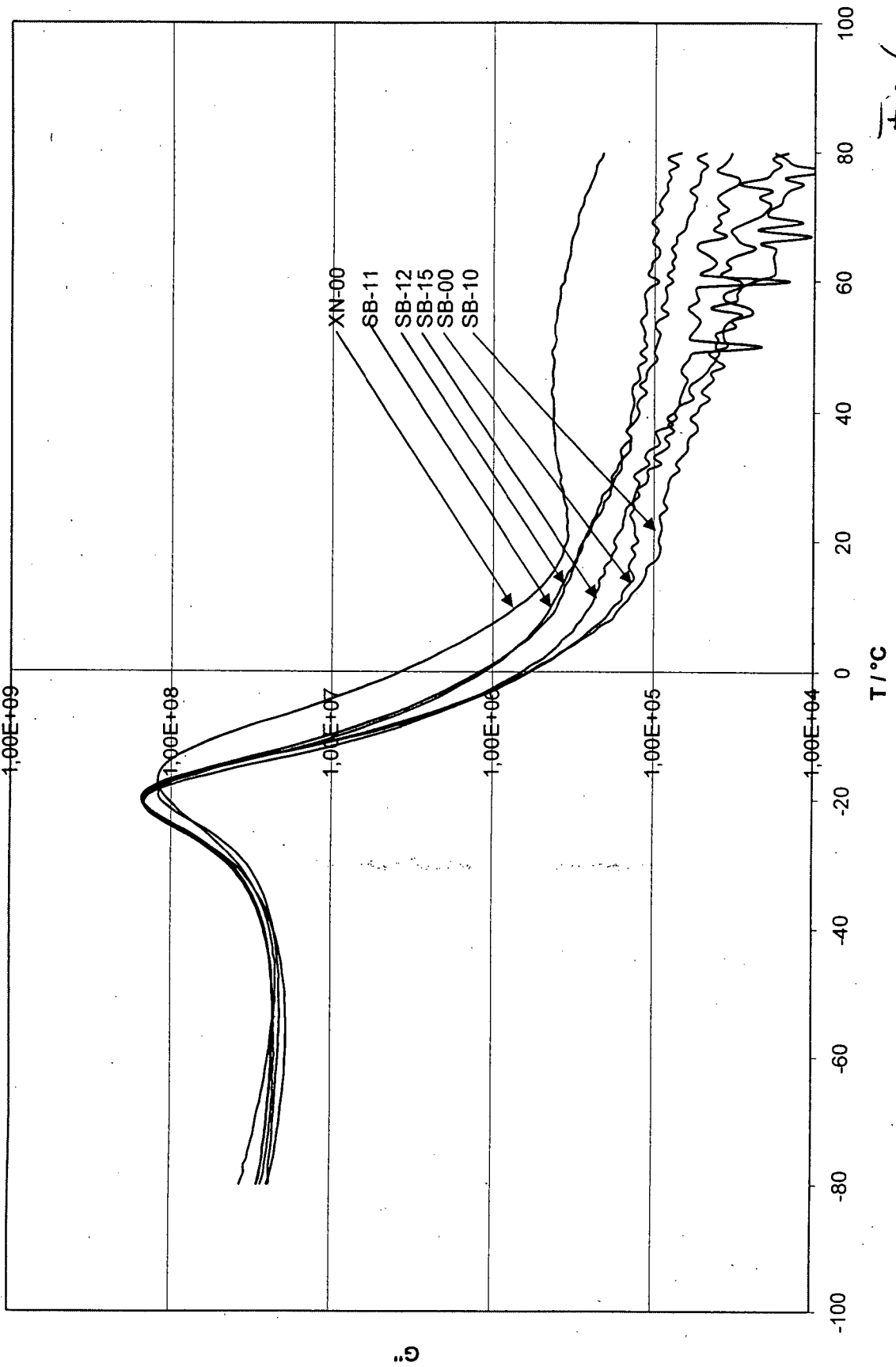


Fig. 6

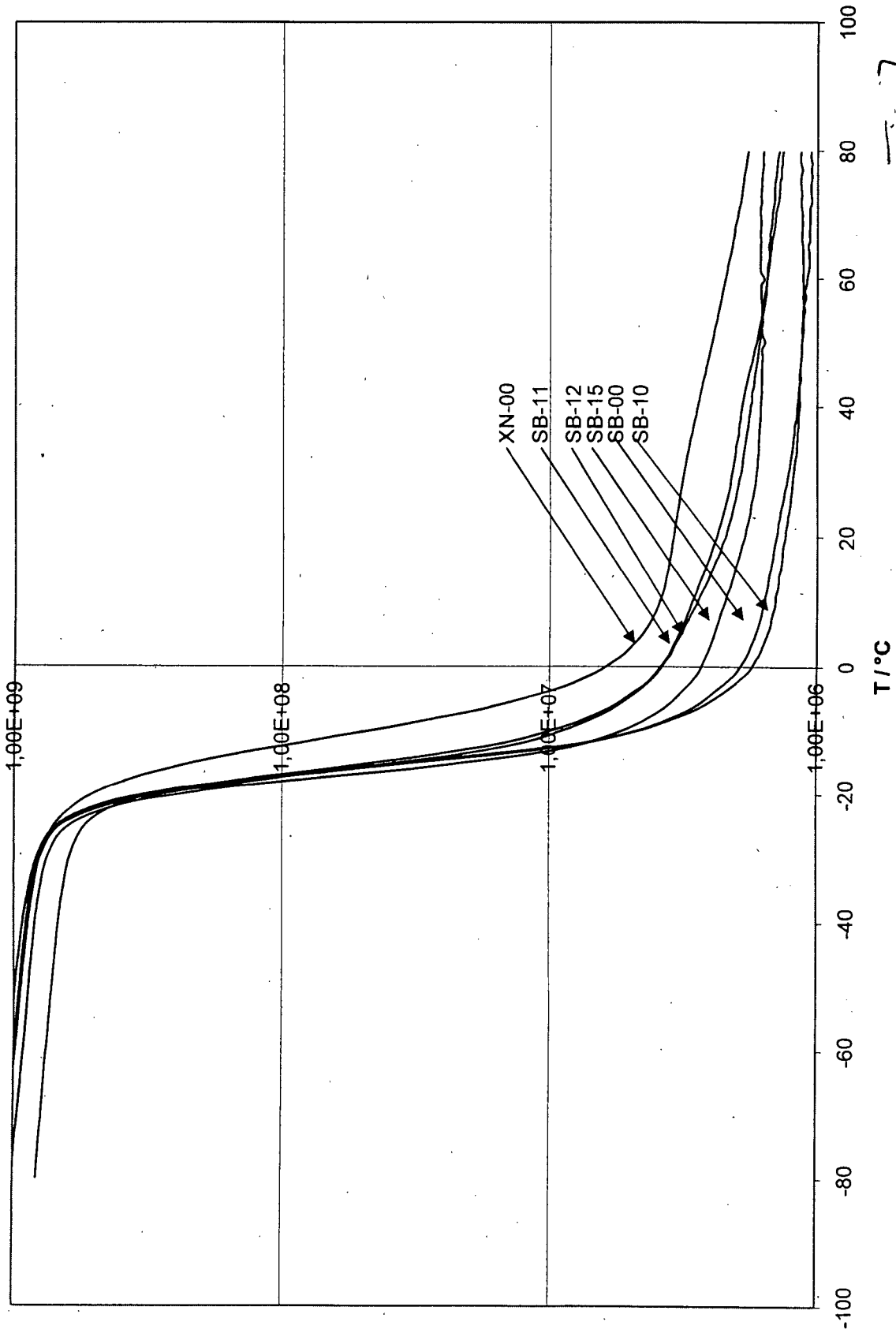


Fig 7

9

