



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 07 889 T2 2005.12.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 134 254 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 07 889.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 104 763.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **27.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.09.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 5/09**
C08L 21/00

(30) Unionspriorität:
523004 10.03.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
The Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, US

(72) Erfinder:
Sandstrom, Paul Harry, Tallmadge, US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Behandlung von Kautschukzusammensetzungen enthaltend Soja Fettsäure, Sonnenblumen Fettsäure und deren Mischungen**

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 eingereicht, 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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verarbeitung von Kautschukzusammensetzungen, die Sojafettsäuren, Sonnenblumenfettsäuren und deren Mischungen enthalten, und die daraus hergestellten Kautschukzusammensetzungen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Verarbeitungshilfsmittel werden üblicherweise sowohl bei natürlichen als auch synthetischen Kautschukzusammensetzungen verwendet. Repräsentative Beispiele für Verarbeitungshilfsmittel umfassen Petroleum und naphthenbasische Öle. Solche Verarbeitungshilfen werden während des Mischens verwendet, wobei sie das rasche Einarbeiten von Füllmitteln und anderen Inhaltsstoffen bei niedrigem Kraftverbrauch gestatten.

[0003] US-A-4.870.135 und 4.895.911 betreffen ein Verfahren zur Verbesserung der Aushärtung eines schwefelvulkanisierbaren Elastomers, das das dem Elastomer Zusetzen eines Gemischs von Tallölfettsäuren umfasst, welches folgendes umfasst:

- (a) 28 bis 55 Gewichtsprozent Ölsäure;
- (b) 25 bis 40 Gewichtsprozent Linolsäure;
- (c) 4 bis 20 Gewichtsprozent konjugierte Linolsäure; und
- (d) 0 bis 8 Gewichtsprozent Resinosäuren.

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] Die vorliegende Erfindung betrifft das thermomechanische Mischen eines Kautschukzusammensetzung, die eine Fettsäure enthält, welche aus der aus Sojafettsäure, Sonnenblumenfettsäure und deren Mischungen bestehenden Gruppe gewählt ist.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0005] Es ist ein Verfahren offen gelegt zur Verarbeitung einer Kautschukzusammensetzung, das das thermomechanische Mischen, auf einer Kautschuktemperatur in einem Bereich von 140°C bis 190°C während einer Mischzeit von 4 Minuten bis 20 Minuten, umfasst von

- (i) 100 Gewichtsanteilen zumindest eines unausgehärteten Elastomers, das olefinische Ungesättigtheit enthält, gewählt aus der aus Naturkautschuk und konjugierten Dien-Homopolymeren und Copolymeren bestehenden Gruppe und aus Copolymeren zumindest eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung; mit
- (ii) 1 bis 25 ThK einer Fettsäure, gewählt aus der aus Sojafettsäure, Sonnenblumenfettsäuren und deren Mischungen bestehenden Gruppe.

[0006] Es ist auch eine Kautschukzusammensetzung offen gelegt, die durch die Schwefelvulkanisation einer Kautschukzusammensetzung hergestellt wird, welche zuvor thermomechanisch mit 1 bis 25 ThK einer Fettsäure, gewählt aus der aus Sojafettsäuren, Sonnenblumenfettsäuren und deren Mischungen bestehenden Gruppe, vermischt wurde.

[0007] Die vorliegende Erfindung kann zum Verarbeiten unvulkanisierter Kautschuke oder Elastomere, die olefinische Ungesättigtheit enthalten, angewandt werden. Der Ausdruck „Kautschuk oder Elastomer, die olefinische Ungesättigtheit enthalten“ beabsichtigt die Einbeziehung sowohl von Naturkautschuk und seiner verschiedenen Roh- und Rückgewinnungsformen als auch verschiedener synthetischer Kautschuke. In der Beschreibung dieser Erfindung können die Begriffe „Kautschuk“ und „Elastomer“ austauschbar verwendet werden, wenn nicht anderweitig vorgeschrieben. Die Begriffe „Kautschukzusammensetzung“, „Kautschukgemisch“ und „Kautschukverbindung“ werden austauschbar verwendet, um auf Kautschuk zu verweisen, der mit verschiedenen Inhaltsstoffen und Materialien vermischt oder gemischt wurde, und solche Begriffe sind den Fachleuten in der Kautschukmisch- oder Kautschukverbindungstechnik wohlbekannt. Repräsentative synthetische Polymere sind die Homopolymerisationsprodukte von Butadien und dessen Homologe und Derivate, beispielsweise Methylbutadien, Dimethylbutadien und Pentadien, als auch Copolymeren, wie etwa die von Butadien oder seinen Homologen oder Derivaten mit anderen ungesättigten Monomeren gebildeten. Unter den letzteren befinden sich Acetylene, beispielsweise Vinylacetylen; Olefine, beispielsweise Isobutylen, das mit Isopren copolymerisiert, um Butylgummi zu bilden; Vinylverbindungen, beispielsweise Acrylsäure, Acrylnitril

(das mit Butadien polymerisiert, um NBR zu bilden), Methacrylsäure und Styrol, wobei die letztgenannte Verbindung mit Butadien polymerisiert, um SBR zu bilden, als auch Vinylester und verschiedene ungesättigte Aldehyde, Ketone und Ether, z.B. Acrolein, Methylisopropenylketon und Vinylmethylether. Spezifische Beispiele synthetischer Kautschuke umfassen Neopren (Polychloropren), Polybutadien (einschließlich cis-1,4-Polybutadien), Polyisopren (einschließlich cis-1,4-Polyisopren), Butylgummi, Styrol-/Isopren-/Butadiengummi, Copolymeren von 1,3-Butadien oder Isopren mit Monomeren wie etwa Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat, als auch Ethylen-/Propylen-Terpolymeren, auch als Ethylen-/Propylen-/Dienmonomer (EPDM) bekannt, und insbesondere Ethylen-/Propylen/Dicyclopentadien-Terpolymeren. Die bevorzugten Kautschuke oder Elastomere sind Polybutadien und SBR.

[0008] In einem Aspekt ist der Kautschuk vorzugsweise aus zumindest zwei dienbasierten Kautschuken. Beispielsweise wird eine Kombination von zwei oder mehr Kautschuken bevorzugt, wie etwa cis-1,4-Polyisoprenkautschuk (natürlich oder synthetisch, obwohl der natürliche bevorzugt wird), 3,4-Polyisoprenkautschuk, Styrol-/Isopren/Butadienkautschuk, emulsions- und lösungspolymerisationsabgeleitete Styrol-/Butadien-Kautschuke, cis-1,4-Polybutadienkautschuke und durch Emulsionspolymerisation hergestellte Butadien/Acrylnitril-Copolymeren.

[0009] In einem Aspekt dieser Erfindung könnte ein durch Emulsionspolymerisation abgeleitetes Styrol-/Butadien (E-SBR) verwendet werden, das einen relativ konventionellen Styrolgehalt von 20 bis 28 Prozent gebundenes Styrol hat, oder, für manche Anwendungen, ein E-SBR mit einem mittleren bis relativ hohen Gehalt an gebundenem Styrol, nämlich einem Gehalt an gebundenem Styrol von 30 bis 45 Prozent.

[0010] Der relativ hohe Styrolgehalt von 30 bis 45 für das E-SBR kann als positiv für den Zweck der Erhöhung der Zugkraft, oder Rutschfestigkeit, der Reifenlauffläche betrachtet werden. Das Vorhandensein des E-SBR selbst wird als positiv für den Zweck der Verbesserung der Verarbeitbarkeit des unausgehärteten Elastomerzusammensetzungsgemisches betrachtet, insbesondere im Vergleich zu einer Nutzung eines durch Lösungspolymerisation hergestellten SBR (S-SBR).

[0011] Mit durch Emulsionspolymerisation hergestelltem E-SBR ist gemeint, dass Styrol und 1,3-Butadien als wässrige Emulsion copolymerisiert werden. Solche sind den Fachleuten in dieser Technik wohlbekannt. Der Gehalt an gebundenem Styrol kann beispielsweise zwischen 5 und 50 Prozent variieren. In einem Aspekt kann das E-SBR auch Acrylnitril enthalten, um einen Terpolymerkautschuk, wie E-SBAR, in Mengen von beispielsweise 2 bis 30 Gewichtsprozent gebundenes Acrylnitril in dem Terpolymer zu bilden.

[0012] Das durch Lösungspolymerisation hergestellte SBR (S-SBR) hat typischerweise einen Gehalt an gebundenem Styrol in einem Bereich von 5 bis 50, vorzugsweise 9 bis 36, Prozent. Das S-SBR kann praktischerweise beispielsweise durch Organolithiumkatalyse in Gegenwart eines organischen Kohlenwasserstofflösungsmittels hergestellt werden.

[0013] Ein Verwendungszweck von S-SBR ist für verbesserten Reifen-Rollwiderstand als Ergebnis niedriger Hysterese, wenn es in einer Reifenlaufflächenzusammensetzung verwendet wird.

[0014] Der 3,4-Polyisoprenkautschuk (3,4-PI) wird als positiv für den Zweck der Verbesserung der Zugkraft des Reifens betrachtet, wenn er in einer Reifenlaufflächen-Zusammensetzung verwendet wird. Das 3,4-PI und dessen Verwendung ist vollständiger in Dokument US-A-5.087.668 beschrieben. Das Tg bezieht sich auf die Einfriertemperatur, die praktischerweise durch einen Differentialscankalorimeter auf einer Aufheizrate von 10°C pro Minute bestimmt werden kann.

[0015] Der cis-1,4-Polybutadienkautschuk (BR) wird als positiv für den Zweck der Verbesserung des Verschleißes der Reifenlauffläche oder Laufflächenabnutzung betrachtet. Solches BR kann beispielsweise durch organische Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien hergestellt werden. Das BR kann praktischerweise beispielsweise als zumindest einen 90-prozentigen cis-1,4-Gehalt aufweisend gekennzeichnet sein.

[0016] Der cis-1,4-Polyisopren- und cis-1,4-Polyisopren-Naturkautschuk sind den Fachleuten in der Kautschuktechnik wohlbekannt.

[0017] Der Begriff „ThK“, wie hierin verwendet, und gemäß konventioneller Praxis, bezieht sich auf „Gewichtsanteile eines jeweiligen Materials pro 100 Gewichtsanteile Kautschuk, oder Elastomer.“

[0018] Die Fettsäuren zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung umfassen Sojafettsäuren, Sonnenblu-

menfettsäuren und deren Mischungen. Vorzugsweise ist die Fettsäure Sojafettsäuren. Die Fettsäuren sind vorwiegend geradkettige Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen, einschließlich Linolsäure und Ölsäure. Die repräsentativen Gewichtsprozentsätze der Fettsäuren können gemäß ASTM D-803-65 bestimmt werden. Die Linolsäuremenge beläuft sich im allgemeinen auf 50 bis 68 Gewichtsprozent. Vorzugsweise beträgt die Linolsäuremenge annähernd 51 bis 52 Prozent. Die Ölsäuremenge beläuft sich im allgemeinen auf 19 bis 30 Gewichtsprozent. Vorzugsweise beträgt das Niveau an Ölsäure etwa 29 Prozent. Zusätzlich zu dem obigen kann die Fettsäure Palmitinsäure, Linolensäure und Stearinsäure enthalten. Die Palmitinsäure ist im allgemeinen in einer sich auf 7 bis 12 Gewichtsprozent belaufenden Menge vorhanden, wobei ein Bereich von 8 bis 11 bevorzugt wird. Die Linolensäure ist im allgemeinen in einer sich auf 0 bis 9 Prozent belaufenden Menge vorhanden. Vorzugsweise beläuft sich das Niveau an Linolensäure auf 5 bis 8 Prozent. Die Stearinsäure ist im allgemeinen in einer sich auf 2 bis 5 Gewichtsprozent belaufenden Menge vorhanden, wobei ein Bereich von 3 bis 4 bevorzugt wird.

[0019] Die Säurewerte für die Fettsäuren können sich auf 195 bis 204 belaufen. Vorzugsweise beläuft sich der Säurewert auf 197 bis 203.

[0020] Der Iodwert für die Fettsäuren kann sich auf 120 bis 142 (Wijs) belaufen. Vorzugsweise beläuft sich der Iodwert auf 130 bis 134.

[0021] Der Verseifungswert für bevorzugte Sojafettsäuren kann sich auf 197 bis 207 belaufen. Ein Bereich von 197 bis 203 wird bevorzugt.

[0022] Der Titerwert in °C für bevorzugte Sojafettsäuren kann sich auf 21 bis 29 belaufen, wobei ein Bereich von 21 bis 26 bevorzugt wird.

[0023] Die obigen physikalischen Kennwerte beabsichtigen den Ausschluss epoxidierten Sojaöls und hydrierten Sojaöls. Kommerzielle Quellen geeigneter Sojafettsäuren und Sonnenblumenfettsäuren umfassen Proctor & Gamble Chemikalien, die unter der Bezeichnung Soya S-210 und Sunflower S-205 vertrieben werden.

[0024] Abhängig vom Typ des Kautschuks und anderer in der Kautschukzusammensetzung vorhandener Verbindungen kann die Menge an Fettsäuren breit variieren. Im allgemeinen wird die Menge an Fettsäuren in einem Bereich von 1 bis 25 ThK verwendet, wobei ein Bereich von 2 bis 15 ThK bevorzugt wird.

[0025] In einer bevorzugten Ausführung enthält die Kautschukzusammensetzung eine ausreichende Füllmittelmenge, um einen vernünftig hohen Elastizitätsmodul und hohen Verschleißwiderstand beizutragen. Das Füllmittel kann in sich auf 10 bis 150 ThK belaufenden Mengen zugesetzt werden. Ist das Füllmittel Silika, so ist das Silika im allgemeinen in einer sich auf 10 bis 80 ThK belaufenden Menge vorhanden. Vorzugsweise ist das Silika in einer Menge vorhanden, die sich auf 15 bis 70 ThK beläuft. Ist das Füllmittel Rußschwarz, so wird die Rußschwarzmenge zwischen 0 und 120 ThK variieren. Vorzugsweise wird die Rußschwarzmenge sich auf 0 bis 80 ThK belaufen.

[0026] Das üblicherweise angewandte partikelförmige ausgefällte Silika, das in Kautschukmischanwendungen verwendet wird, kann als das Silika in dieser Erfindung verwendet werden. Diese ausgefällten Silikas umfassen beispielsweise die durch die Säuerung eines löslichen Silikats erhaltenen; beispielsweise Natriumsilikat.

[0027] Solche Silikas könnten beispielsweise dadurch gekennzeichnet sein, dass sie einen BET-Oberflächenbereich, gemessen unter Verwendung von Stickstoffgas, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 600, und üblicherweise in einem Bereich von 50 bis 300 Quadratmetern pro Gramm, aufweisen. Das BET-Verfahren zur Messung des Oberflächenbereichs ist im Journal der Amerikanischen Chemiegesellschaft, Band 60, Seite 304 (1930) beschrieben.

[0028] Das Silika kann typischerweise auch dadurch gekennzeichnet sein, dass es einen Dibutylphthalat(DBP)-Absorptionswert in einem Bereich von 100 bis 400, und üblicherweise 150 bis 300 cm³/100g aufweist.

[0029] Von dem Silika könnte eine durchschnittliche maximale Partikelgröße beispielsweise im Bereich von 0,01 bis 0,05 Mikron, bestimmt durch das Elektronenmikroskop, erwartet werden, obwohl die Silikapartikel von der Größe her sogar noch kleiner, oder eventuell größer sein können.

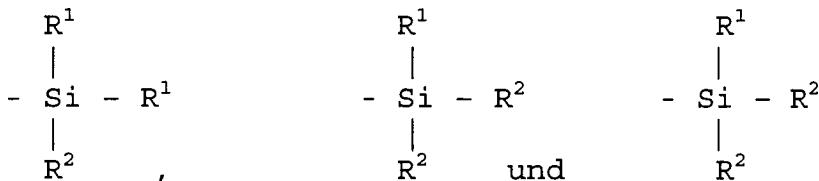
[0030] Zur Verwendung in dieser Erfindung können verschiedene kommerziell erhältliche Silikas in Betracht

gezogen werden, wie etwa, hierin nur als Beispiel und ohne Einschränkung angeführt, Silikas, die von PPG Industries unter dem Markennamen Hi-Sil mit den Bezeichnungen 210, 243 etc. kommerziell erhältlich sind; von Rhone-Poulenc erhältliche Silikas, mit beispielsweise den Bezeichnungen Z1165MP und Z165GR, und von der Degussa AG erhältliche Silikas mit beispielsweise den Bezeichnungen VN2 und VN3, usw.

[0031] Die Verarbeitung des schwefelvulkanisierbaren Kautschuks kann in Gegenwart einer schwefelhaltigen Organosilikonverbindung vollzogen werden. Beispiele für geeignete schwefelhaltige Organosilikonverbindungen haben die Formel:

Z-Alk-S_n-Alk-Z (I)

wobei Z aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus



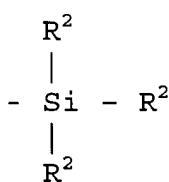
wobei R¹ eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl oder Phenyl ist; R² Alkoxy von 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, oder Cycloalkoxy von 5 bis 8 Kohlenstoffatomen ist; und Alk ein divalenter Kohlenwasserstoff von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und n eine ganze Zahl von 2 bis 8 ist.

[0032] Spezifische Beispiele schwefelhaltiger Organosilikonverbindungen, die in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen:

3,3'-bis(Trimethoxysilylpropyl) disulfid,
 3,3'-bis(Triethoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Triethoxysilylpropyl) octasulfid,
 3,3'-bis(Trimethoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 2,2'-bis(Triethoxysilylethyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Trimethoxysilylpropyl) trisulfid,
 3,3'-bis(Triethoxysilylpropyl) trisulfid,
 3,3'-bis(Tributoxysilylpropyl) disulfid,
 3,3'-bis(Trimethoxysilylpropyl) hexasulfid,
 3,3'-bis(Trimethoxysilylpropyl) octasulfid,
 3,3'-bis(Trioctoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Trihexoxysilylpropyl) disulfid,
 3,3'-bis(Tri-2"-ethylhexoxysilylpropyl) trisulfid,
 3,3'-bis(Triisoctoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Tri-t-butoxysilylpropyl) disulfid,
 2,2'-bis(Methoxydiethoxysilylethyl) tetrasulfid,
 2,2'-bis(Tripropoxysilylethyl) pentasulfid,
 3,3'-bis(Tricyclohexoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Tricyclopentoxysilylpropyl) trisulfid,
 2,2'-bis(Tri-2"-Methylcyclohexoxysilylethyl) tetrasulfid,
 bis(Trimethoxysilylmethyl) tetrasulfid,
 3-Methoxyethoxypropoxysilyl-3'-diethoxybutoxysilylpropyltetrasulfid,
 2,2'-bis(Dimethylmethoxysilylethyl) disulfid,
 2,2'-bis(Dimethyl-sec.butoxysilylethyl) trisulfid,
 3,3'-bis(Methylbutylethoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(di-t-Butylmethoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 2,2'-bis(Phenylmethylmethoxysilylethyl) trisulfid,
 3,3'-bis(Diphenylisopropoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Diphenylcyclohexoxysilylpropyl) disulfid,
 3,3'-bis(Dimethylethylmercaptosilylpropyl) tetrasulfid,
 2,2'-bis(Methyldimethoxysilylethyl) trisulfid,
 2,2'-bis(Methylethoxypropoxysilylethyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Diethylmethoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Ethyl-di-sec.butoxysilylpropyl) disulfid,
 3,3'-bis(Propyldiethoxysilylpropyl) disulfid,

3,3'-bis(Butyldimethoxysilylpropyl) trisulfid,
 3,3'-bis(Phenyldimethoxysilylpropyl) tetrasulfid,
 3-Phenylethoxybutoxysilyl-3'-trimethoxysilylpropyltetrasulfid,
 4,4'-bis(Trimethoxysilylbutyl) tetrasulfid,
 6,6'-bis(Triethoxysilylhexyl) tetrasulfid,
 12,12'-bis(Triisopropoxysilyldodecyl) disulfid,
 18,18'-bis(Trimethoxysilyloctadecyl) tetrasulfid,
 18,18'-bis(Tripropoxysilyloctadecenyl) tetrasulfid,
 4,4'-bis(Trimethoxysilyl-buten-2-yl) tetrasulfid,
 4,4'-bis(Trimethoxysilylcyclohexylen) tetrasulfid,
 5,5'-bis(Dimethoxymethylsilylpentyl) trisulfid,
 3,3'-bis(Trimethoxysilyl-2-methylpropyl) tetrasulfid,
 3,3'-bis(Dimethoxyphenylsilyl-2-methylpropyl) disulfid.

[0033] Die bevorzugten schwefelhaltigen Organosilikikonverbindungen sind die 3,3'-bis(Trimethoxy- oder Triethoxysilylpropyl) sulfide. Die meistbevorzugte Verbindung ist 3,3'-bis(Triethoxysilylpropyl) tetrasulfid. Daher ist, gemäß Formel I, Z vorzugsweise



wobei R^2 ein Alkoxy von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wobei mit 2 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt ist; Alk ein divalenter Kohlenwasserstoff von 2 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, wobei mit 3 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt ist; und n eine ganze Zahl von 3 bis 5 ist, wobei 4 besonders bevorzugt ist.

[0034] Die Menge der schwefelhaltigen Organosilikikonverbindung der Formel I in einer Kautschukzusammensetzung wird abhängig von dem Niveau verwendeten Silikas variieren. Allgemein gesprochen wird die Menge der Verbindung der Formel I, wenn verwendet, sich auf 0,5 bis 15 ThK belaufen. Vorzugsweise wird die Menge sich auf 1,5 bis 10 ThK belaufen.

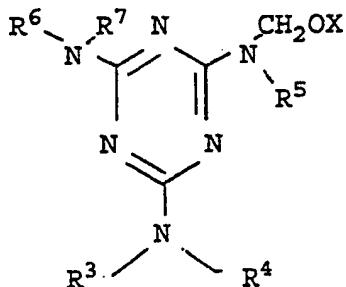
[0035] Von den Fachleuten wird leicht verstanden, dass die verbleibenden Inhaltsstoffe in der Kautschukverbindung verschiedene üblicherweise verwendete Additivmaterialien enthalten können, wie beispielsweise Schwefeldonatoren, Vulkanisierhilfsmittel, wie etwa Aktivatoren und Hemmmittel und Verarbeitungszusätze, wie etwa Öle, Harze einschließlich klebrigmachender Harze und Weichmacher, Pigmente, Fettsäure, Zinkoxid, Wachse, Antioxidantien und Antiozonmittel und Peptisiermittel. Wie den Fachleuten bekannt ist, werden die oben erwähnten Additive, abhängig von der beabsichtigten Verwendung des schwefelvulkanisierten und schwefelvulkanisierten Materials (Kautschuke), ausgewählt und zusammen in konventionellen Mengen verwendet. Repräsentative Beispiele für Schwefeldonatoren umfassen elementaren Schwefel (freien Schwefel), ein Amindisulfid, polymerförmiges Polysulfid und Schwefelolefinaddukte. Vorzugsweise ist das Schwefelvulkanisiermittel elementarer Schwefel. Das Schwefelvulkanisiermittel kann in einer sich auf 0,5 bis 8 ThK belaufenen Menge verwendet werden, wobei ein Bereich von 1,5 bis 6 ThK bevorzugt wird. Typische Mengen klebrigmachender Harze, wenn verwendet, umfassen 0,5 bis 10 ThK, üblicherweise 1 bis 5 ThK. Typische Mengen von Verarbeitungshilfsmitteln umfassen 1 bis 50 ThK. Solche Verarbeitungshilfsmittel können beispielsweise aromatische, naphthenbasierte und/oder paraffinische Verarbeitungsöle umfassen. Typische Mengen von Antioxidantien umfassen 1 bis 5 ThK. Repräsentative Antioxidantien können beispielsweise Diphenyl-p-phenylenediamin und andere sein, wie beispielsweise die im Vanderbilt Gummihandbuch (Vanderbilt Rubber Handbook)(1978), Seiten 344 bis 346, offengelegten. Typische Mengen von Antiozonmitteln umfassen 1 bis 5 ThK. Typische Mengen von Fettsäuren, falls verwendet, die Stearinsäure umfassen können, umfassen 0,5 bis 3 ThK. Typische Mengen Zinkoxid umfassen 2 bis 5 ThK. Typische Mengen Wachse umfassen 1 bis 5 ThK. Oft werden mikrokristalline Wachse verwendet. Typische Mengen von Peptisiermitteln umfassen 0,1 bis 1 ThK. Typische Peptisiermittel können beispielsweise Pentachlorthiophenol und Dibenzamiddiphenyldisulfid sein.

[0036] In einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die schwefelvulkanisierbare Kautschukzusammensetzung dann schwefelausgehärtet oder -vulkanisiert.

[0037] Beschleunigungsmittel werden zur Steuerung der zur Vulkanisation erforderlichen Zeit und/oder Temperatur und zur Verbesserung der Eigenschaften des Vulkanisats verwendet. In einer Ausführungsform kann ein einzelnes Beschleunigungsmittelsystem verwendet werden, d.h. ein Primärbeschleunigungsmittel. Das/die

primäre(n) Beschleunigungsmittel kann bzw. können in Gesamtmengen verwendet werden, die sich auf 0,5 bis 4, vorzugsweise 0,8 bis 1,5, ThK belaufen. In einer anderen Ausführungsform könnten Kombinationen eines Primär- und eines Sekundärbeschleunigungsmittels verwendet werden, wobei das Sekundärbeschleunigungsmittel in kleineren Mengen, wie etwa von 0,05 bis 3 ThK, verwendet wird, um das Vulkanisat zu aktivieren und seine Eigenschaften zu verbessern. Von Kombinationen dieser Beschleunigungsmittel könnte das Hervorrufen eines synergetischen Effekts auf die endgültigen Eigenschaften erwartet werden, und diese sind etwas besser als die durch die Verwendung eines der Beschleunigungsmittel allein hervorgerufenen. Zusätzlich können Beschleunigungsmittel mit verzögerter Wirkung verwendet werden, die von normalen Verarbeitungstemperaturen nicht beeinflusst werden, jedoch auf gewöhnlichen Vulkanisationstemperaturen eine zufriedenstellende Aushärtung bewirken. Vulkanisationshemmmittel könnten auch verwendet werden. Geeignete Typen von Beschleunigungsmitteln, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Amine, Disulfide, Guanidine, Thiocarbamide, Thiazole, Thiurame, Sulfenamide, Dithiocarbamate und Xanthate. Vorzugsweise ist das Primärbeschleunigungsmittel ein Sulfenamid. Wird ein zweites Beschleunigungsmittel verwendet, so ist das Sekundärbeschleunigungsmittel vorzugsweise eine Guanidin-, Dithiocarbamat- oder Thiuramverbindung.

[0038] Die Kautschukzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können einen Methylendonator und einen Methylenakzeptor enthalten. Der Begriff „Methylendonator“ soll eine Verbindung bedeuten, die in der Lage ist, mit einem Methylenakzeptor (wie etwa Resorcin oder dessen Äquivalent, das eine vorhandene Hydroxylgruppe enthält) zu reagieren und das Harz in situ zu erzeugen. Beispiele von zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeigneten Methylendonatoren umfassen Hexamethylentetramin, Hexaethoxymethylmelamin, Hexamethoxymethylmelamin, Lauryloxymethylpyridinium-chlorid, Ethoxymethylpyridiniumchlorid, Trioxanhexamethoxymethylmelamin, deren Hydroxygruppen verestert oder teilverestert sein können, und Polymere von Formaldehyd, wie etwa Paraformaldehyd. Zusätzlich können die Methylendonatoren N-substituierte Oxymethylmelamine sein, mit der allgemeinen Formel:



wobei X ein Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ individuell aus der aus Wasserstoff, einem Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und der Gruppe -CH₂OX bestehenden Gruppe gewählt sind. Spezifische Methylendonatoren umfassen hexakis-(Methoxymethyl)melamin, N,N',N"-Trimethyl/N,N',N"-Trimethylolmelamin, Hexamethylolmelamin, N,N',N"-Dimethylolmelamin, N-Methylolmelamin, N,N'-Dimethylolmelamin, N,N',N"-tris(Methoxymethyl)melamin und N,N',N"-Tributyl-N,N',N"-Trimethylolmelamin. Die N-Methylolderivate von Melamin werden mittels bekannter Verfahren hergestellt.

[0039] Die Menge an in der Kautschukmasse vorhandenem Methylendonator und Methylenakzeptor kann variieren. Typischerweise wird die Menge an vorhandenem Methylendonator und Methylenakzeptor sich auf 0,1 ThK bis 10,0 ThK belaufen. Vorzugsweise beläuft sich die Menge an Methylendonator und Methylenakzeptor auf 2,0 ThK bis 5,0 ThK für jeden davon.

[0040] Das Gewichtsverhältnis des Methylendonators zu dem Methylenakzeptor kann variieren. Allgemein gesprochen wird sich das Gewichtsverhältnis auf 1:10 bis 10:1 belaufen. Vorzugsweise beläuft sich das Gewichtsverhältnis von 1:3 bis 3:1.

[0041] Ein kritischer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Mischen der Kautschukzusammensetzung. Beispielsweise werden die Inhaltsstoffe typischerweise in zumindest zwei Stufen gemischt; nämlich zumindest einer nicht-produktiven Stufe, gefolgt von einer produktiven Mischstufe. Es können drei Stufen verwendet werden, wobei zwei nichtproduktive Stufen vorliegen, gefolgt von einer produktiven Stufe. Die endgültigen Vulkanisiermittel, einschließlich Schwefelvulkanisiermitteln, werden typischerweise in der letzten Stufe vermischt, die konventionell die „produktive“ Mischstufe genannt wird, worin das Mischen typischerweise auf einer Temperatur, oder Höchsttemperatur, stattfindet, die niedriger als die Mischttemperatur(en) der vorangehenden nicht-produktiven Mischstufe(n) ist. Die produktive Stufe ist gekennzeichnet durch Mischen auf einem Kautschuktemperaturbereich von 100 bis 115°C während einer Mischzeit von 1,0 bis 3,0 Minuten. Kautschuk und Sojaöl werden in einer oder mehr nicht-produktiven Mischstufen vermischt. Die Begriffe „nicht-produktive“ und

„produktive“ Mischstufen sind den Fachleuten in der Gummimischtechnik wohlbekannt. Die Kautschukzusammensetzung, die das Sojaöl, den Kautschuk, Silika und die schwefelhaltige Organosilikonverbindung enthält, falls verwendet, wird einem thermomechanischen Mischschritt unterzogen. Der thermomechanische Mischschritt umfasst das mechanische Bearbeiten der Kautschukverbindung in einer Mischvorrichtung oder einem Extruder auf einer Kautschuktemperatur zwischen 140°C und 190°C. Die angemessene Dauer der thermomechanischen Bearbeitung variiert in Funktion der Betriebsbedingungen und des Volumens und der Art der Bestandteile. Beispielsweise kann sich das thermomechanische Bearbeiten auf 4 bis 20 Minuten belaufen.

[0042] Die Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird im allgemeinen durch Erhitzen der Kautschukkomponente auf sich auf 100°C bis 200°C belaufende Kautschuktemperaturen ausgeführt. Vorzugsweise wird die Vulkanisation auf Kautschuktemperaturen im Bereich von 110°C bis 180°C vollzogen. Jeder der üblichen Vulkanisationsprozesse kann angewandt werden, wie etwa Erhitzen in einer Presse oder Form, Erhitzen mit überhitztem Dampf oder heißer Luft oder in einem Salzbad.

[0043] Nach Vulkanisation der schwefelvulkanisierten Zusammensetzung kann die Kautschukzusammensetzung dieser Erfindung für verschiedene Zwecke verwendet werden. Beispielsweise kann die schwefelvulkanisierte Kautschukzusammensetzung in Form eines Reifens, Bandes oder Schlauchs vorliegen. Im Fall eines Reifens kann sie für verschiedene Reifenkomponenten verwendet werden. Solche Reifen können mittels verschiedener Verfahren, die bekannt sind und den Fachleuten in dieser Technik rasch einleuchten werden, aufgebaut, geformt, heizgeformt und ausgehärtet werden. Vorzugsweise wird die Kautschukzusammensetzung in der Lauffläche eines Reifens verwendet. Wie anzuerkennen ist, kann der Reifen ein Personenwagenreifen, Flugzeugreifen, Lastkraftwagenreifen und dergleichen sein. Vorzugsweise ist der Reifen ein Personenkraftwagenreifen. Der Reifen kann auch ein Radial- oder Diagonalreifen sein, wobei ein Radialreifen bevorzugt wird.

[0044] Die Erfindung wird unter Verweis auf die nachfolgenden Beispiele, worin die Anteile und Prozentsätze gewichtsbezogen sind, wenn nicht anders angedeutet, besser verstanden.

[0045] Die nachfolgenden Beispiele werden zur Illustration, jedoch nicht zur Einschränkung, der vorliegenden Erfindung vorgelegt.

[0046] Die Aushärteeigenschaften wurden unter Verwendung eines Monsanto-Strömungsmessers mit oszillierender Scheibe bestimmt, der auf einer Temperatur von 150°C und auf einer Frequenz von 11 Hertz betrieben wurde. Eine Beschreibung von Strömungsmessern mit oszillierender Scheibe findet sich in dem von Robert O. Ohm edierten Vanderbilt Gummihandbuch (Vanderbilt Rubber Handbook, Norwalk, Conn., R. T. Vanderbilt Company, Inc., 1990), Seiten 554 bis einschließlich 557. Die Verwendung dieses Aushärtungsmessers und von der Kurve abgelesene standardisierte Werte sind in ASTM D-2084 spezifiziert. Eine auf einem Strömungsmesser mit oszillierender Scheibe erhaltene typische Kurve ist auf Seite 555 der 1990er Ausgabe des Vanderbilt Gummihandbuchs gezeigt.

[0047] In einem solchen Strömungsmesser mit oszillierender Scheibe werden Kautschukgemischproben einer oszillierenden Schereinwirkung mit konstanter Amplitude unterworfen. Das Drehmoment der in der Masse, die getestet wird, eingebetteten Scheibe, das zum Oszillieren des Rotors auf der Vulkanisationstemperatur erforderlich ist, wird gemessen. Die unter Verwendung dieses Aushärtetests erhaltenen Werte sind sehr signifikant, da Veränderungen im Kautschuk oder der Mischrezeptur sehr rasch aufgespürt werden. Es ist offensichtlich, dass es normalerweise vorteilhaft ist, eine rasche Aushärterate zu haben.

[0048] Die Erfindung kann unter Verweis auf die nachfolgenden Beispiele, worin die Anteile und Prozentsätze gewichtsbezogen sind, falls nicht anderweitig vermeldet, besser verstanden werden.

BEISPIEL 1 (Kontrolle)

[0049] In diesem Beispiel werden naphthenbasisches/paraffinisches Öl, epoxidiertes Sojaöl und Sojafettsäuren (Sojaöl) jeweils in einer Kautschukzusammensetzung bewertet, die 35 ThK Silika und 15 ThK Rußschwarz enthielt, ohne thermomechanische Mischstufe. Alle Proben werden aufgrund des Fehlens des thermomechanischen Mischens als Kontrollen betrachtet. Die eigentliche Zusammensetzung des Sojaöls betrug etwa 52 Gewichtsprozent Linolsäure, etwa 24 Gewichtsprozent Ölsäure, etwa 8 Gewichtsprozent Linolensäure und etwa 4 Gewichtsprozent Stearinsäure. Das epoxidierte Sojaöl war von Union Carbide unter der Bezeichnung Flexol EPO bezogen. Das Sojaöl war von Proctor & Gamble Chemicals unter der Bezeichnung Soya S-210 bezogen.

[0050] Kautschukzusammensetzungen, die die in Tabelle 1 aufgeführten Materialien enthielten, wurden in einem BR-Banbury™-Mischer unter Verwendung dreier getrennter Stufen des Zusetzens (Mischens) hergestellt; nämlich zweier nicht-produktiver Mischstufen und einer produktiven Mischstufe. Die erste nicht-produktive Stufe wurde 3 Minuten lang oder bis auf eine Kautschuktemperatur von 160°C gemischt, je nachdem, was zuerst eintrat. Die zweite nicht-produktive Stufe wurde 2 Minuten lang oder bis auf eine Kautschuktemperatur von 150°C gemischt, je nachdem, was zuerst eintrat. Die Mischzeit für die produktive Stufe betrug etwa 2 Minuten, bis auf eine Kautschuk-Endtemperatur von 108°C.

[0051] Die Kautschukzusammensetzungen sind hierin als Proben 1 bis einschließlich 3 identifiziert. Probe 1 enthält 5 ThK konventionelles Verarbeitungsöl, während Probe 2 5 ThK epoxidiertes Sojaöl enthält und Probe 3 5 ThK Sojaöl enthält.

[0052] Die Proben wurden etwa 36 Minuten lang auf etwa 150°C ausgehärtet.

[0053] Tabelle 2 illustriert das Aushärteverhalten und die ausgehärteten physikalischen Eigenschaften der Proben 1 bis einschließlich 3.

[0054] Probe 3, die 5 ThK Sojaöl enthält, weist im Vergleich zu Probe 1, die 5 ThK konventionelles Verarbeitungsöl enthält, ein vergleichbares Aushärteverhalten, Spannungsbelastungseigenschaften, Härte, Rückprall und dynamische Eigenschaften auf. Sie weist jedoch auch einen höheren DIN-Abriebwert auf, was auf eine schlechtere Abriebfestigkeit hinweist. Probe 2, die 5 ThK epoxidiertes Sojaöl enthält, weist Eigenschaften auf, die Kontrollprobe 1 und Kontrollprobe 3 unterlegen sind, insbesondere schlechtere Abriebfestigkeit. Diese Proben wurden ohne eine thermomechanische Mischstufe während des Banbury-mischens hergestellt.

Tabelle 1

| | <u>Probe 1</u> | <u>Probe 2</u> | <u>Probe 3</u> |
|--|----------------|----------------|----------------|
| <u>Erste nicht-produktive Stufe</u> | | | |
| Polysisopren ¹ | 100 | 100 | 100 |
| Rußschwarz, N299 | 15 | 15 | 15 |
| Silika ² | 20 | 20 | 20 |
| Verarbeitungsöl | 5 | 0 | 0 |
| Epoxidiertes Sojaöl | 0 | 5 | 0 |
| Sojaöl | 0 | 0 | 5 |
| Silan-Koppelungsmittel ³ (50%) | 3 | 3 | 3 |
| Zinkoxid | 5 | 5 | 5 |
| Fettsäure | 2 | 2 | 2 |
| Antioxidans ⁴ | 2 | 2 | 2 |
| <u>Zweite nicht-produktive Stufe</u> | | | |
| Silika ² | 15 | 15 | 15 |
| Silan-Koppelungsmittel ³ (50%) | 2 | 2 | 2 |
| <u>Produktive Stufe</u> | | | |
| Schwefel | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Beschleunigungsmittel, Sulfenamid | 2 | 2 | 2 |
| Beschleunigungsmittel, Diphenylguanidin | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

¹Synthetisches cis-1,4-Polyisopren, kommerziell erhältlich von The Goodyear Tire & Rubber Company unter der Bezeichnung Natsyn® 2200

²Ausgefällttes Silika, kommerziell erhältlich von PPG Company unter der Bezeichnung Hi Sil™ 210

³als bis-(3-Triethoxysilylpropyl)tetrasulfid erhalten, das kommerziell erhältlich ist als X50S von der Degussa AG und in einer 50:50-Gewichtsmischung mit Rußschwarz vorgesehen ist.

⁴Typ polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin

⁵50:50-Gewichtsmischung mit Rußschwarz.

Tabelle 2

| Proben | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|----------|----------|
| Verarbeitungsöl | 5 | 0 | 0 |
| epoxidiertes Sojaöl | 0 | 5 | 0 |
| Sojaöl | 0 | 0 | 5 |
| thermomechanisches Mischen | nein | nein | nein |
| Strömungsmesser 150°C | | | |
| max. Drehmoment | 44 | 40 | 42 |
| min. Drehmoment | 4,8 | 4,3 | 4,4 |
| Delta-Drehmoment | 39,5 | 35,7 | 37,6 |
| T90 | 15,8 | 13,5 | 14,8 |
| Umkehr bei 60 Minuten | 0,3 | 2 | 0,1 |
| Spannungsbelastung 36 Min. auf 150°C | | | |
| 100% M (MPa) | 2,7 | 2,2 | 2,5 |
| 300% M (MPa) | 12,1 | 8,4 | 10,9 |
| Zugstärke (MPa) | 20,4 | 19,9 | 20,7 |
| Verlängerung bei Bruch (%) | 483 | 595 | 520 |
| Härte | | | |
| RT | 66 | 66,4 | 65,3 |
| 100°C | 63,4 | 60,2 | 61,9 |
| Rückprall | | | |
| RT | 54,1 | 42,1 | 52,5 |
| 100°C | 68,8 | 62,6 | 67,2 |
| E', 60°C, (MPa) | 21,4 | 18,2 | 22 |
| Tangens Delta | 0,051 | 0,112 | 0,055 |
| DIN-Abrieb (niedriger ist besser) | 106 | 149 | 116 |

BEISPIEL II

[0055] In diesem Beispiel wurden naphthenbasisches/paraffinisches Öl, epoxidiertes Sojaöl und Sojafettsäuren (Sojaöl) jedes in einer Kautschukzusammensetzung bewertet, die 35 ThK Silika und 15 ThK Rußschwarz enthielt, mit einer thermomechanischen Mischstufe von 6 Minuten auf 160°C.

[0056] Die verwendeten Materialien waren dieselben wie in Beispiel I.

[0057] Kautschukzusammensetzungen, die die in Tabelle 3 aufgeführten Materialien enthielten, wurden in einem BR-Banbury™-Mischer unter Anwendung dreier getrennter Stufen des Zusetzens (Mischens) hergestellt; nämlich zweier nicht-produktiver Stufen und einer produktiven Mischstufe. Die erste nicht-produktive Stufe wurde 3 Minuten lang oder bis auf eine Kautschuktemperatur von 160°C gemischt, je nachdem, was zuerst eintrat. Die zweite nicht-produktive Mischstufe wurde etwa zwei Minuten lang bis auf eine Kautschuktemperatur von 160°C gemischt und dann zusätzliche 6 Minuten lang auf einer Temperatur von 160°C gemischt. Dies stellt einen thermomechanischen Mischschritt dar, wie zuvor beschrieben. Die Mischzeit für die produktive Stufe betrug etwa 2 Minuten bis zu einer Endtemperatur von 108°C.

[0058] Die Kautschukzusammensetzungen sind hierin als Proben 4 bis einschließlich 6 identifiziert. Die Proben 4 und 5 stellen Kontrollen dar, die 5 ThK konventionelles Verarbeitungsöl oder epoxidiertes Sojaöl verwenden, während Probe 6 die vorliegende Erfindung darstellt, die 5 ThK Sojaöl enthält, mit thermomechanischem Mischen. Die Proben wurden etwa 36 Minuten lang auf etwa 150°C ausgehärtet. Tabelle 4 illustriert das Aus härteverhalten und die ausgehärteten physikalischen Eigenschaften der Proben 4 bis einschließlich 6.

[0059] Probe 6, die 5 ThK Sojaöl enthält, weist im Vergleich zu Probe 4, die 5 ThK konventionelles Verarbeitungsöl enthält, ein vergleichbares Aushärteverhalten, Spannungsbelastungseigenschaften, Härte, Rückprall und dynamische Eigenschaften auf. Sie weist im Vergleich zu Kontrollprobe 4 auch eine verbesserte DIN-Abriebfestigkeit auf. In diesem Fall hat der Wärmebehandlungsschritt für eine verbesserte Abriebfestigkeit gesorgt, im Gegensatz zu Beispiel I, das ohne den thermomechanischen Wärmebehandlungsschritt einen unterlegenen DIN-Abrieb zeigte.

Tabelle 3

| | <u>Probe 4</u> | <u>Probe 5</u> | <u>Probe 6</u> |
|---|----------------|----------------|----------------|
| <u>Erste nicht-produktive Stufe</u> | | | |
| Polyisopren ¹ | 100 | 100 | 100 |
| Rußschwarz, N299 | 15 | 15 | 15 |
| Silika ² | 20 | 20 | 20 |
| Verarbeitungsöl | 5 | 0 | 0 |
| epoxidiertes Sojaöl | 0 | 5 | 0 |
| Sojaöl | 0 | 0 | 5 |
| Silan-Koppelungsmittel ³ (50%) | 3 | 3 | 3 |
| Zinkoxid | 5 | 5 | 5 |
| Fettsäure | 2 | 2 | 2 |
| Antioxidans ⁴ | 2 | 2 | 2 |
| <u>Zweite nicht-produktive Stufe</u> | | | |
| Silika ² | 15 | 15 | 15 |
| Silan-Koppelungsmittel ³ (50%) | 2 | 2 | 2 |
| <u>Produktive Stufe</u> | | | |
| Schwefel | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Beschleunigungsmittel, Sulfenamid | 2 | 2 | 2 |
| Beschleunigungsmittel, Diphenylguanidin | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

¹Synthetisches cis-1,4-Polyisopren, kommerziell erhältlich von The Goodyear Tire & Rubber Company unter der Bezeichnung Natsyn® 2200

²Ausgefälltes Silika, kommerziell erhältlich von PPG Company unter der Bezeichnung Hi Sil™ 210

³als bis-(3-Triethoxysilylpropyl)tetrasulfid erhalten, das kommerziell erhältlich ist als X50S von der Degussa AG und in einer 50:50-Gewichtsmischung mit Russchwarz vorgesehen ist.

⁴Typ polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin

⁵50 : 50-Gewichtsmischung mit Russchwarz.

Tabelle 4

| Proben | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| Verarbeitungsöl | 5 | 0 | 0 |
| epoxidiertes Sojaöl | 0 | 5 | 0 |
| Sojaöl | 0 | 0 | 5 |
| thermomechanisches Mischen | ja | ja | ja |
| Strömungsmesser 150°C | | | |
| max. Drehmoment | 43,5 | 39,8 | 41,6 |
| min. Drehmoment | 5 | 5,3 | 5 |
| Delta-Drehmoment | 38,5 | 34,5 | 36,6 |
| T90 | 15,5 | 13,58 | 15 |
| Umkehr bei 60 Minuten | 0,2 | 2 | 0,3 |
| Spannungsbelastung | | | |
| 36 Min. auf 150°C | | | |
| 100% M (MPa) | 2,7 | 2 | 2,5 |
| 300% M (MPa) | 11,7 | 8 | 11 |
| Zugstärke (MPa) | 22,3 | 20,5 | 22,4 |
| Verlängerung bei Bruch (%) | 545 | 633 | 567 |
| Härte | | | |
| RT | 66,5 | 64,2 | 64 |
| 100°C | 63,8 | 59,7 | 62,1 |
| Rückprall | | | |
| RT | 53,4 | 41 | 53 |
| 100°C | 68,4 | 62,3 | 68,1 |
| E', 60°C, (MPa) | 15,9 | 15 | 14,1 |
| Tangens Delta | 0,06 | 0,11 | 0,066 |
| DIN-Abrieb (niedriger ist besser) | 128 | 157 | 118 |

BEISPIEL III (KONTROLLE)

[0060] In diesem Beispiel wurden ein hocharomatisches Öl, epoxidiertes Sojaöl und Sojaöl jedes in einer Kautschukzusammensetzung bewertet, die 50 ThK Rußschwarz enthielt, und wurden keiner thermomechanischen Mischstufe in dem Banburymischer unterzogen. Aufgrund der Abwesenheit des thermomechanischen Mischens werden alle Proben als Kontrollproben betrachtet.

[0061] Kautschukzusammensetzungen, die in Tabelle 5 aufgeführten Materialien enthielten, wurden in einem BR-Banbury™-Mischer unter Anwendung dreier getrennter Mischstufen hergestellt; nämlich zweier nicht-produktiver Mischstufen und einer produktiven Mischstufe. Die erste nicht-produktive Stufe wurde etwa 3 Minuten lang bis auf eine Endtemperatur von 160°C gemischt. Die zweite nicht-produktive Stufe wurde etwa 2 Minuten lang bis auf eine Endtemperatur von 150°C gemischt. Die produktive Stufe wurde etwa 2 Minuten lang bis auf eine Endtemperatur von 108°C gemischt.

[0062] Die Kautschukzusammensetzungen sind hierin als Proben 7 bis einschließlich 9 identifiziert. Probe 7 enthält 5 ThK hocharomatisches Öl. Probe 8 enthält 5 ThK epoxidiertes Sojaöl und Probe 9 enthält 5 ThK Sojaöl. Die Proben wurden etwa 36 Minuten lang auf etwa 150°C ausgehärtet. Tabelle 6 illustriert das Aushärteverhalten und die ausgehärteten physikalischen Eigenschaften der Proben 7 bis einschließlich 9.

[0063] Probe 9, die 5 ThK Sojaöl enthält, weist im Vergleich zu Probe 7, die 5 ThK konventionelles Verarbeitungsöl enthält, ein vergleichbares Aushärteverhalten und ausgehärtete Eigenschaften auf. Probe 8, die epoxidiertes Sojaöl enthält, hat unterlegene Eigenschaften.

Tabelle 5

| | <u>Probe 7</u> | <u>Probe 8</u> | <u>Probe 9</u> |
|---|----------------|----------------|----------------|
| <u>Erste nicht-produktive Stufe</u> | | | |
| Polysisopren (Naturkautschuk) | 100 | 100 | 100 |
| Rußschwarz, (N110) | 30 | 30 | 30 |
| Wachs | 2 | 2 | 2 |
| Zinkoxid | 2 | 2 | 2 |
| Stearinsäure | 2 | 2 | 2 |
| Aromatisches Öl ¹ | 5 | 0 | 0 |
| epoxidiertes Sojaöl | 0 | 5 | 0 |
| Sojaöl | 0 | 0 | 5 |
| <u>Zweite nicht-produktive Stufe</u> | | | |
| Rußschwarz (N110) | 20 | 20 | 20 |
| Anti-Abbaumittel ² | 2 | 2 | 2 |
| Wachs | 1 | 1 | 1 |
| <u>Produktive Stufe</u> | | | |
| Beschleunigungsmittel, Sulfenamid | 1 | 1 | 1 |
| Zinkoxid | 2 | 2 | 2 |
| Schwefel | 1,2 | 1,2 | 1,2 |

¹Sundex 8125 von Sun Oil Co.

²Chinolin- und Paraphenylendiamingemisch

Tabelle 6

| Proben | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------------|----------|----------|----------|
| Verarbeitungsöl | 5 | 0 | 0 |
| epoxidiertes Sojaöl | 0 | 5 | 0 |
| Sojaöl | 0 | 0 | 5 |
| thermomechanisches Mischen | nein | nein | nein |
| Strömungsmesser 150°C | | | |
| max. Drehmoment | 36,4 | 33 | 34,2 |
| min. Drehmoment | 8,4 | 8,5 | 8 |
| Delta-Drehmoment | 28 | 24,5 | 26,2 |
| T90 | 17 | 18,3 | 17 |
| Spannungsbelastung | | | |
| 36 Min. auf 150°C | | | |
| 100% M (MPa) | 1,9 | 1,3 | 1,8 |
| 300% M (MPa) | 11,8 | 8,1 | 11,0 |
| Zugstärke (MPa) | 23,2 | 19,4 | 22,5 |
| Verlängerung bei Bruch (%) | 525 | 573 | 538 |
| Härte | | | |
| RT | 62 | 57 | 60 |
| 100°C | 53 | 47 | 52 |
| Rückprall | | | |
| RT | 42 | 38 | 44 |
| 100°C | 60 | 54 | 61 |
| DIN-Abrieb (niedriger ist besser) | 128 | 213 | 130 |

BEISPIEL IV

[0064] In diesem Beispiel wurden ein naphthenbasisches/paraffinisches Öl, epoxidiertes Sojaöl und Sojaöl jedes in einer Kautschukzusammensetzung bewertet, die 50 ThK Rußschwarz enthielt, und wurden einer Wärmebehandlung oder thermomechanischen Mischstufe im Banburymixer unterzogen.

[0065] Kautschukzusammensetzungen, die in Tabelle 7 aufgeführten Materialien enthielten, wurden in einem BR-Banbury™-Mischer unter Anwendung dreier getrennter Mischstufen hergestellt; nämlich zweier nicht-produktiver Mischstufen und einer produktiven Mischstufe. Die erste nicht-produktive Mischstufe wurde etwa 3 Minuten lang bis auf eine Endtemperatur von 160°C gemischt. Die zweite nicht-produktive Stufe wurde etwa 2 Minuten lang bis auf eine Temperatur von 160°C gemischt und dann zusätzliche 6 Minuten auf einer Temperatur von 160°C gemischt. Die produktive Stufe wurde etwa 2 Minuten lang bis auf eine Endtemperatur von 108°C gemischt.

[0066] Die als Proben 10 und 11 identifizierten Kautschukzusammensetzungen (Tabelle 7) sind Kontrollproben. Probe 12 stellt die vorliegende Erfindung dar und enthielt 5 ThK Sojaöl. Die Proben wurden auf etwa 150°C etwa 36 Minuten lang ausgehärtet. Tabelle 8 illustriert das Aushärteverhalten und die ausgehärteten physikalischen Eigenschaften der Proben 10 bis einschließlich 12.

[0067] Probe 12, die 5 ThK Sojaöl enthält, weist im Vergleich zu Kontrollprobe 10 ein gleichartiges Aushärteverhalten und ausgehärtete physikalische Eigenschaften auf, besitzt jedoch als Resultat des mechanischen Wärmebehandlungsschritts auch einen verbesserten DIN-Abrieb.

Tabelle 7

| | <u>Probe 10</u> | <u>Probe 11</u> | <u>Probe 12</u> |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| <u>Erste nicht-produktive Stufe</u> | | | |
| Polyisopren (Nat 2200) | 100 | 100 | 100 |
| Rußschwarz, (N299) | 50 | 50 | 50 |
| Antioxidans (Chinolintyp) | 2 | 2 | 2 |
| Zinkoxid | 5 | 5 | 5 |
| Stearinsäure | 2 | 2 | 2 |
| Verarbeitungsöl (naphthenbasisch/paraffin.) | 5 | 0 | 0 |
| epoxidiertes Sojaöl | 0 | 5 | 0 |
| Sojaöl | 0 | 0 | 5 |
| <u>Zweite nicht-produktive Stufe</u> | | | |
| Erneutes Mischen der ersten nicht-produktiven Stufe | | | |
| <u>Produktive Stufe</u> | | | |
| Beschleunigungsmittel, Sulfenamid | 1 | 1 | 1 |
| Schwefel | 1,4 | 1,4 | 1,4 |

Tabelle 8

| Proben | 10 | 11 | 12 |
|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Verarbeitungsöl | 5 | 0 | 0 |
| epoxidiertes Sojaöl | 0 | 5 | 0 |
| Sojaöl | 0 | 0 | 5 |
| thermomechanisches Mischen | ja | ja | ja |
| Strömungsmesser 150°C | | | |
| max. Drehmoment | 39,7 | 33,3 | 37 |
| min. Drehmoment | 9,2 | 10 | 9,5 |
| Delta-Drehmoment | 30,5 | 23,3 | 27,5 |
| T90 | 14,5 | 17,5 | 14,5 |
| Spannungsbelastung | | | |
| 36 Min. auf 150°C | | | |
| 100% M (MPa) | 2,3 | 1,5 | 2,1 |
| 300% M (MPa) | 12,4 | 7,6 | 10,9 |
| Zugstärke (MPa) | 23,1 | 20,9 | 22,6 |
| Verlängerung bei Bruch (%) | 529 | 655 | 562 |
| Härte | | | |
| RT | 65 | 60 | 63 |
| 100°C | 60 | 52 | 57 |
| Rückprall | | | |
| RT | 47 | 37 | 46 |
| 100°C | 65 | 57 | 64 |
| DIN-Abrieb (niedriger ist besser) | 118 | 201 | 108 |

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Bearbeitung einer Kautschukzusammensetzung, welches, auf einer Kautschuktemperatur in einem Bereich von 140°C bis 190°C während einer Mischzeit von 4 bis 20 Minuten, das Mischen umfasst von
 - (i) 100 Gewichtsanteilen zumindest eines unausgehärteten Elastomers, das Olefin-Ungesättigtheit enthält, gewählt aus der aus Naturkautschuk, konjugierten Dien-Homopolymeren und Copolymeren bestehenden Gruppe, und aus Copolymeren zumindest eines konjugierten Dien und einer aromatischen Vinylverbindung, mit
 - (ii) 1 bis 25 ThK einer Fettsäure, gewählt aus der aus Sojafettsäure, Sonnenblumenfettsäure und deren Mischungen bestehenden Gruppe.
2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei 10 bis 150 ThK eines Füllmittels vorhanden sind.
3. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei besagte Fettsäure einen Iodwert im Bereich von 120 bis 142 und einen Säurewert von 195 bis 204 aufweist.
4. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei besagte Fettsäure eine Säurezusammensetzung in Gewichtsprozent hat von Linolsäure im Bereich von 50 bis 68 Prozent, Ölsäure im Bereich von 19 bis 30, und Palmitinsäure im Bereich von 8 bis 12 Prozent.
5. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei besagte Mischstufe des Elastomers und der Fettsäure eine nichtproduktive Stufe ist.
6. Das Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei besagte nicht-produktive Stufe von einer produktiven Mischstufe gefolgt wird, wobei ein Schwefelvulkanisiermittel in einer Menge, die sich auf 0,5 bis 8 ThK beläuft, zugesetzt wird.

7. Das Verfahren gemäß Anspruch 6, wobei die produktive Stufe das Mischen auf einer Kautschuktemperatur in einem Bereich von 100°C bis 115°C für eine Mischzeit von 1 bis 3 Minuten einbezieht.
8. Das Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei, anschließend an die produktive Stufe, die Kautschukzusammensetzung durch Erhitzen des Kautschukkompositis bis auf einen Kautschuktemperaturbereich von 100°C bis 200°C vulkanisiert wird.
9. Eine Kautschukzusammensetzung in Form eines Reifens, Bandes oder Schlauchs, die mittels des Verfahrens gemäß einem der vorgenannten Ansprüche erhalten werden kann.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen