



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 16 147 T2** 2004.10.28

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 933 391 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 16 147.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 101 200.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **22.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.08.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.10.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08K 3/26**

C08L 21/00, B60C 1/00

(30) Unionspriorität:

15143 29.01.1998 US

(73) Patentinhaber:

The Goodyear Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, US

(74) Vertreter:

Kutsch, B., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., Comar-Berg, LU

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

Sandstrom, Paul Harry, Tallmadge, Ohio 44278, US; Sinsky, Mark Samuel, Akron, Ohio 44313, US

(54) Bezeichnung: **Kautschukzusammensetzung und Reifen mit Lauffläche die Calciumcarbonat enthalten**

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

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

Beschreibung

Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft eine Kautschukzusammensetzung, die relativ geringe Mengen an Ruß- und/oder Kieselsäure-Verstärkung zusammen mit teilchenförmigem Calciumcarbonat und einem oder mehreren ausgewählten Modifikationsmitteln enthält. Die Erfindung betrifft insbesondere einen Reifen mit einer Komponente davon, insbesondere einer Reifenlauffläche.

Hintergrund

[0002] Kautschukzusammensetzungen werden typischerweise für Reifenlaufflächen verwendet, die bezüglich verschiedener Eigenschaften der Kautschukzusammensetzung zur Förderung von einer oder mehreren von drei Reifeneigenschaften, nämlich Traktion, Rollwiderstand und Laufflächenverschleiß, optimiert werden können.

[0003] Diesbezüglich können typische gewünschte physikalische Eigenschaften für Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzungen z. B. die Hysterese, die Härte und den Modul beinhalten. Einige Eigenschaften werden gewöhnlich durch die Rückprallelastizität, Tangens delta ($\tan \delta$) bei 0°C und die Abriebbeständigkeit angegeben. Die Hysterese ist gewöhnlich auf Warmrückprallelastizitätswerte bezogen. Diese physikalischen Eigenschaften sind den Fachleuten auf dem Gebiet der Kautschukcompoundierung wohlbekannt und es wird allgemein angenommen, dass sie teilweise auf das Reifenlaufflächenverhalten hinweisen können.

[0004] Insbesondere ist es manchmal gewünscht, dass ein Reifen einen relativ geringen Rollwiderstand aufweist, um die Kraftstoffwirtschaftlichkeit eines Fahrzeugs zu verbessern. Eine niedrigere Hysterese, die gewöhnlich durch eine höhere Warmrückprallelastizität belegt wird, von einer gehärteten oder vulkanisierten Kautschukzusammensetzung weist auf eine verringerte Wärmeentwicklung bei der Kautschukzusammensetzung hin und daher auf deren Nützlichkeit für eine Gummizusammensetzung mit relativ geringem Rollwiderstand zur Verwendung als Reifenlauffläche.

[0005] Es ist häufig eine akzeptierte Praxis, die teilchenförmige Verstärkung einer Kautschukzusammensetzung auf einen relativ kleinen Gehalt zu verringern, um die Hysterese zu verringern und somit eine vorhersagbare Reduktion im Rollwiderstand für eine Reifenlaufflächenanwendung zu ergeben. Wenn es z. B. möglicherweise gewünscht ist, den Rollwiderstand eines Reifens durch Verringerung der Hysterese zu verringern, was die Warmrückprallelastizität einer Kautschukzusammensetzung für eine Reifenlaufflächenanwendung erhöht, kann gewöhnlich die teilchenförmige Verstärkung, wie Ruß und/oder Kieselsäure, von einem etwa normalen Bereich von 55 bis 80 ThK auf eine verringerte Menge für diese Verstärkung in einem Bereich von 30 bis 50 ThK und insbesondere 30 bis 45 ThK verringert werden. Diese Reduktion in der teilchenförmigen Verstärkung für einen Reifenlaufflächenkautschuk zur Verringerung des Rollwiderstands eines Reifens ist den Fachleuten auf diesem Gebiet wohlbekannt.

[0006] Entsprechend der Verringerung des Rollwiderstands der Reifenlaufflächenzusammensetzung durch Verringerung des Gehalts an Verstärkungsfüllstoff, wobei andere Aspekte der Kautschukzusammensetzung im wesentlichen nicht verändert werden, ergibt sich aber häufig eine Verringerung der Verschleißbeständigkeit der Reifenlauffläche, wie durch den erhöhten Laufflächenverschleiß des Reifens belegt werden kann, und es gibt gewöhnlich einen gewissen Verlust an Reifenlaufflächen-traktion. Nach einem Aspekt kann die Erhöhung des Laufflächenverschleißes eines Reifens manchmal vorhergesagt werden oder teilweise korreliert werden mit der Verringerung der Abriebbeständigkeit in einer vulkanisierten Kautschukzusammensetzung.

[0007] Dementsprechend wird hier gewünscht, eine Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzung mit verringerter Hysterese (erhöhter Warmrückprallelastizität) bereitzustellen, wobei im wesentlichen eine annehmbare Abriebbeständigkeit und gewöhnlich eine annehmbare Reifenlaufflächen-traktion beibehalten werden.

[0008] Es wird gewünscht, diese Kautschukzusammensetzung mit geringen Mengen an Ruß- und/oder Kieselsäure-Verstärkung bereitzustellen.

[0009] Es wurde hier erkannt, dass Calciumcarbonat manchmal als relativ preiswerter Füllstoff und Streckmittel für verschiedene Polyolefinharze und einige Elastomere verwendet worden ist. Es wird hier jedoch davon ausgegangen, dass es nicht in Reifenlaufflächen mit einem relativ geringen Rußgehalt zusammen mit einem oder mehreren bestimmten Modifizierungsmitteln verwendet worden ist.

[0010] JP-A-09150606 offenbart eine Kautschukzusammensetzung zur Herstellung eines Reifens umfassend Naturkautschuk, Ruß, Kieselsäure, Calciumcarbonat und einen Silan-Haftvermittler.

[0011] EP-A-0731132 beschreibt einen Kautschuk, der mit einer Kombination von Kieselsäure und/oder Ruß und auch einem Kieselsäure-Haftvermittler ausgewählt aus der Gruppe von Nicotinamid, Dithiopropionsäure und Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid) verstärkt wird.

[0012] In der Beschreibung der Erfindung bezieht sich der Ausdruck "ThK", wenn hier verwendet und gemäß gängiger Praxis, auf "Teile eines betreffenden Materials pro 100 Gew.-Teilen Kautschuk oder Elastomer".

[0013] In der Beschreibung der Erfindung können die Ausdrücke "Kautschuk" und "Elastomer", wenn hier verwendet, miteinander austauschbar verwendet werden, sofern nicht anders vorbeschrieben. Die Ausdrücke "Kautschukzusammensetzung", "compoundierter Kautschuk" und "Kautschukcompound", wenn hier verwendet, werden miteinander austauschbar eingesetzt, um sich auf "Kautschuk, der mit verschiedenen Bestandteilen und Materialien gemischt worden ist" zu beziehen, und diese Ausdrücke sind dem Fachmann auf dem Gebiet des Kautschukmischens oder der Kautschukcompoundierung wohlbekannt.

Zusammenfassung und Beschreibung der Erfindung

[0014] Nach dieser Erfindung wird eine Kautschukzusammensetzung bereitgestellt und insbesondere ein Reifen mit einer Komponente aus einer solchen Zusammensetzung, einschließlich einer Reifenlauffläche, welche umfasst (A) 100 Gew.-Teile Elastomer bestehend im wesentlichen aus einer Kombination von Elastomer auf Dienbasis und einem epoxidierten cis-1,4-Polyisopren-Naturkautschuk, (B) 15 bis 45 ThK, alternativ 25 bis 40 ThK, einer teilchenförmigen Verstärkung ausgewählt aus Ruß und/oder gefällter Kieselsäure, wobei die Kieselsäure auf der Oberfläche Silanolgruppen aufweist, (C) 5 bis 50 ThK, alternativ 10 bis 30 ThK, teilchenförmiges Calciumcarbonat und (D) mindestens ein Modifizierungsmittelumfassend mindestens eines aus Dithiodipropionsäure, Nicotinamid und Bis-3-(trialkoxysilylalkyl)polysulfid mit einem Durchschnitt von 2,1 bis 4 Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke, wobei diese Alkylgruppen 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

[0015] In einem Aspekt der Erfindung sind die Elastomere (a) 5 bis 30 ThK epoxidierter Kautschuk auf Dienbasis, vorzugsweise epoxidierter cis-1,4-Polyisopren-Naturkautschuk mit 20 bis 50% Epoxidierung und (b) 95 bis 70 ThK des genannten Kautschuks auf Dienbasis.

[0016] Nach einem Aspekt kann die teilchenförmige Verstärkung für die Kautschukzusammensetzung aus 15 bis 30 ThK Ruß ohne gefällte Kieselsäure oder 13 bis 35 ThK gefällter Kieselsäure und 2 bis 20 ThK Ruß zusammengesetzt sein.

[0017] Für die Zwecke der Erfindung ist die relativ geringe Konzentration an Rußverstärkung in Kombination mit der Verwendung von Calciumcarbonat und einem oder mehreren Modifizierungsmitteln ein bedeutsamer Aspekt.

[0018] Das Modifizierungsmittel kann Dithiodipropionsäure sein.

[0019] Das Modifizierungsmittel kann Nicotinamid sein.

[0020] Das Modifizierungsmittel kann ein Bis-3-(trialkoxysilylalkyl)polysulfid mit 2 bis 8, mit einem Durchschnitt von 2,1 bis 4, Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke sein. Gewöhnlich ist ein Durchschnitt von 2,1 bis 2,5 oder von 3,2 bis 4 Schwefelatomen für die Polysulfidbrücke bevorzugt. Gewöhnlich werden die Trialkoxygruppen ausgewählt aus Trimethoxy- und Triethoxygruppen und die verbleibenden Alkylgruppen werden aus Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen ausgewählt. So kann ein solches Modifizierungsmittel z. B. aus Bis-1-(triethoxysilylpropyl)polysulfid und Bis-3-(triethoxysilylpropyl)polysulfid ausgewählt werden.

[0021] Obwohl bekannt ist, dass derartige Modifizierungsmittel vielleicht auch manchmal als Kieselsäure-Haftvermittler mit einer Gruppe, die mit Silanolgruppen, die auf der Oberfläche der Kieselsäure enthalten sind, reaktiv ist, und einer anderen Gruppe, gewöhnlich einem Polysulfid, die mit einem oder mehreren der genannten Elastomeren auf Dienbasis wechselwirkt, bekannt sind, scheint es in diesem Fall, dass sie zur Wechselwirkung mit Calciumcarbonat dienen.

[0022] Gewöhnlich liegt das Modifizierungsmittel bezogen auf das Gewichtsverhältnis von Modifizierungsmittel zu Calciumcarbonat in einem Bereich von 1/100 bis 1/1, alternativ im Bereich von 1/50 bis 1/5 oder in einem

begrenzteren Bereich von 1/20 bis 1/10 vor.

[0023] Andere Formen von Kieselsäure (Silica), einschließlich pyrogener Kieselsäure, die sich von gefällter Kieselsäure unterscheidet, sind nicht bevorzugt.

[0024] Gewöhnlich hat das Calciumcarbonat einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 14.000 Nanometern (nm).

[0025] In der Praxis kann die Oberfläche des teilchenförmigen Calciumcarbonats beschichtet sein, falls gewünscht, um die Dispersion in einer Kautschukzusammensetzung zu unterstützen. Diese Beschichtung kann z. B. in Form eines Polyolefinmaterials, insbesondere eines gesättigten Polyolefinmaterials, vorliegen:

Weitere ausführliche Beschreibung

[0026] Es wird davon ausgegangen, dass diese Erfindung besonders einsetzbar ist, wenn es gewünscht wird, nach einer Minimierung des Reifenlaufflächen-Rollwiderstands zu streben und d. h. eine höhere Warmrückprallelastizität für eine Reifenlaufflächen-Elastomerzusammensetzung bereitzustellen, wo es aber auch gewünscht wird, die physikalischen Eigenschaften der Kautschukzusammensetzung, wie z. B. den DIN-Abrieb, der mit dem Laufflächenverschleiß, der Steifigkeit, der Zugfestigkeit und dem Modul und/oder der Laufflächen-traktion in Verbindung stehen kann, im wesentlichen beizubehalten.

[0027] Bei der Durchführung der Erfindung wird davon ausgegangen, dass es sich um eine besonders deutliche Abkehr von der vergangenen Praxis für Gummireifenlaufflächen handelt, relativ geringe Gehalte an Verstärkungspigmenten, wie Ruß und/oder Kieselsäure, zu verwenden und diesbezüglich Calciumcarbonat als relativ nicht verstärkenden Füllstoff zusammen mit einem oder mehreren Modifizierungsmitteln zu verwenden, um den Gesamtfüllstoffgehalt auf einen Bereich von 30 bis 65 ThK für die Gesamtmenge an Ruß und/oder Kieselsäure, je nach Fall, und Calciumcarbonat zu erhöhen, wobei die Menge an Ruß und gegebenenfalls Kieselsäure auf ein Maximum von 45 ThK beschränkt ist.

[0028] Bei den verwendeten Rußsorten kann es sich um herkömmliche Gummiverstärkungs-Rußsorten handeln. Diese Rußsorten können z. B. einen DBP (Dibutylphthalat)-Adsorptionswert in einem Bereich von 70 bis 150 cm³/100 g, gewöhnlich 80 bis 130 cm³/100 g, und eine entsprechende Iodabsorptionszahl im Bereich von 40 bis 140 g/kg, gewöhnlich 60 bis 125 g/kg, aufweisen. Veranschaulichende Beispiele für verschiedene Rußsorten, die in die vorstehend genannten Bereiche fallen, beinhalten z. B. N121, N220 und N234. Von den vorstehend genannten Rußsorten N121 und N220 wird angegeben, dass sie einen DBP-Wert von 130 bzw. 114 und eine Iodabsorptionszahl von 120 bzw. 121 aufweisen. Falls gewünscht, kann eine Kombination von stark verstärkenden und relativ wenig verstärkenden Rußsorten verwendet werden, wie z. B. eine Kombination von N110 und/oder N220 als stark verstärkenden Ruß mit N550 und/oder N660 als relativ wenig verstärkenden Ruß, wobei 60 bis 80 Gew.-% des Rußes stark verstärkender Ruß sind.

[0029] Ein wichtiger Aspekt dieser Erfindung ist, dass die Zugabe von Calciumcarbonat-Füllstoff und dem oder den damit verbundenen Modifizierungsmitteln ohne oder in Abwesenheit von Kieselsäure oder möglicherweise nur einer relativ geringen Menge an Kieselsäure, wie z. B. 10 bis 15 oder 20 ThK Kieselsäure, verwendet werden kann, um zu versuchen, eine Reduktion der Rückprallelastizitätswerte für eine Kautschukzusammensetzung zu erreichen, die als Reifenlauffläche verwendet werden soll (Vorhersage eines geringeren Rollwiderstandes), wobei noch ein zufriedenstellender DIN-Abrieb für die vulkanisierte Kautschukzusammensetzung im Vergleich zur Verwendung von relativ geringen Mengen an Ruß allein für die Kautschukverstärkung beibehalten wird.

[0030] Obwohl ins Auge gefasst wurde, dass die Zugabe von substantiellen und damit quantitativen Mengen von gefällter Kieselsäure zusammen mit einem Kieselsäure-Haftvermittler im Vergleich zum Einsatz einer Ruß-Verstärkung zu einer Kautschukzusammensetzung einen Anstieg in den Rückprallelastizitätswerten und damit in der Hysterese, welche auf eine Verringerung des Rollwiderstands bei einer Reifenlauffläche hinweist, verbessern oder fördern kann, besteht die Bedeutung dieser Erfindung darin, dass bei vielen Kautschukzusammensetzungen, die für den Einsatz als Reifenlauffläche erwogen werden, ein quantitativer Einsatz von Kieselsäureverstärkung vielleicht nicht notwendig ist, wenn ein relativ geringer Reifenlaufflächen-Rollwiderstand ein bedeutsamer Aspekt für die Reifenlauffläche ist.

[0031] Dies wird bewerkstelligt durch Ersatz von mindestens einem Teil der Kieselsäure durch Calciumcarbonat, wobei es aber erforderlich ist, dass auch ein oder mehrere der genannten Modifizierungsmittel vorhanden

sind.

[0032] Daher kann eine verringerte Menge an Kieselsäure in der Laufflächen-Kautschukzusammensetzung verwendet werden und es werden immer noch die Rückprallelastizität und der DIN-Abrieb für die Kautschukzusammensetzung erreicht.

[0033] Die Bedeutung dieses Befunds, zumindest in einem Sinne, ist sogar noch höher, wenn berücksichtigt wird, dass (i) Kieselsäure deutlich teurer als Ruß und Calciumcarbonat ist und ferner dass (ii) normalerweise beträchtlich mehr gemischt werden muss und somit eine längere Kautschukverarbeitungsdauer erforderlich ist, wenn relativ hohe Konzentrationen an Kieselsäureverstärkung für die Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzung verwendet werden.

[0034] Daher wird für diese Erfindung erwogen, dass der Einsatz von Calciumcarbonat zusammen mit dem oder den Modifizierungsmitteln die Verarbeitung der Kautschukzusammensetzung verbessern kann, nämlich durch Verringern der Mischdauer, im Vergleich zu einer Kautschukzusammensetzung, die eine Kieselsäurekonzentration von 60 ThK oder mehr enthält.

[0035] Es ist verständlich, dass DBP (Dibutylphthalat)-Adsorptionswerte durch den ASTM-Test D2414 bestimmt werden können und die Iodzahlen durch den ASTM-Test D1510 bestimmt werden können.

[0036] Die Iodzahl oder der Iodwert für Ruß ist z. B. ein Maß für dessen Oberfläche und wird in der Einheit g/kg ausgedrückt. Eine höhere Iodzahl weist auf eine kleinere Teilchengröße hin, die ihrerseits auf eine größere Oberfläche des Rußes und typischerweise einen stärker verstärkenden Ruß für Elastomere hinweist.

[0037] Der DBP (Dibutylphthalat)-Adsorptionswert für Ruß ist ein Maß für dessen Struktur oder Aggregatgröße und ein höherer DBP-Adsorptionswert weist auf größere Aggregate hin, die ihrerseits auf eine größere Struktur für den Ruß hinweisen.

[0038] Iodzahlen und DBP-Werte zusammen mit erläuternden N-Zahlen mit ASTM-Bezeichnung können z. B. in The Vanderbilt Rubber Handbook, 13. Auflage (1990), Seite 417, gefunden werden.

[0039] Bei der Durchführung der Erfindung umfasst die Kautschukzusammensetzung, wie hier vorstehend ausgeführt, (i) mindestens ein Elastomer oder einen Kautschuk auf Dienbasis oder (ii) eine Kombination von mindestens einem Elastomer auf Dienbasis mit einem epoxidierten Elastomer auf Dienbasis, wie epoxidierten Naturkautschuk.

[0040] Solche Elastomere auf Dienbasis werden typischerweise aus Homopolymeren und Copolymeren von konjugierten Dienen und Copolymeren von einem oder mehreren konjugierten Dienen und aromatischen Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol und α -Methylstyrol, ausgewählt. Derartige Diene können z. B. aus Isopren und 1,3-Butadien ausgewählt werden und derartige aromatische Vinylverbindungen können z. B. aus Styrol und α -Methylstyrol ausgewählt werden. Ein derartiges Elastomer oder ein derartiger Kautschuk können z. B. aus cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk (natürlich und/oder synthetisch und vorzugsweise Naturkautschuk), 3,4-Polyisopren-Kautschuk, Styrol/Butadien-Copolymerkautschuken, Isopren/Butadien-Copolymerkautschuken, Styrol/Isopren-Copolymerkautschuken, Styrol/Isopren/Butadien-Terpolymerkautschuken, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk, trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk (70 bis 95% trans), Polybutadienkautschuk mit niedrigem Vinylgehalt (10 bis 30% Vinyl) und/oder Polybutadienkautschuk mit hohem Vinylgehalt (30–90% Vinyl) ausgewählt werden.

[0041] Nach einem Aspekt umfasst der Kautschuk häufig mindestens zwei Elastomere auf Dienbasis, wobei eines der Elastomere cis-1,4-Polybutadien ist. Eine derartige Kombination von Elastomeren kann auch zusammen mit einem epoxidierten Elastomer auf Dienbasis, wie epoxidierten Naturkautschuk, verwendet werden. Bei einer solchen Kombination von zwei oder mehr Kautschuken auf Dienbasis kann es sich z. B. um cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk (natürlich oder synthetisch, obwohl natürlich gewöhnlich bevorzugt ist), 3,4-Polyisopren-Kautschuk, Isopren/Butadien-Copolymerkautschuk, Styrol/Isopren/Butadien-Kautschuk, von Emulsions- und Lösungspolymerisation stammende Styrol/Butadien-Kautschuke, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuke, Polybutadienkautschuke mit mittlerem Vinylgehalt (30 bis 55% Vinyl), Polybutadienkautschuke mit hohem Vinylgehalt (55 bis 90% Vinyl) und durch Emulsionspolymerisation hergestellte Butadien/Acrylnitril-Copolymere handeln.

[0042] Der epoxidierte Naturkautschuk ist den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt und kann als modifizierte

Form von cis-1,4-Polyisopren-Naturkautschuk beschrieben werden, bei dem ein Teil der Ungesättigtheit durch epoxidierte Gruppen ersetzt worden ist.

[0043] Der epoxidierte Naturkautschuk, der in der Erfindung verwendet werden kann, kann einen Grad an Epoxidierungsmodifikation im Bereich von 15 bis 85 Mol-%, bevorzugt 20 bis 50 Mol-%, aufweisen.

[0044] Ein besonders bevorzugter Epoxidgehalt für den Naturkautschuk beträgt 25 Mol-%. Wie den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt, kann epoxidierter Naturkautschuk durch Epoxidieren von Naturkautschuklatex erhalten werden. Dieser epoxidierte Naturkautschuk kann von malaysischen Kautschukherstellern z. B. unter der Bezeichnung ENR 25 (25% Epoxidierungsgrad) und ENR 50 (50% Epoxidierungsgrad) erhalten werden.

[0045] Nach einem Aspekt dieser Erfindung können ein aus der Emulsionspolymerisation stammendes Styrol/Butadien (E-SBR) mit einem relativ üblichen Styrolgehalt von 20 bis 28 Gew.-% gebundenem Styrol oder für einige Anwendungen ein E-SBR mit einem relativ hohen Gehalt an gebundenem Styrol, nämlich einem Gehalt an gebundenem Styrol von 30 bis 45%, als Elastomer auf Dienbasis verwendet werden.

[0046] Der relativ hohe Styrolgehalt von 30 bis 45 für E-SBR kann zwecks Verbesserung der Traktion oder der Rutschfestigkeit der Reifenlauffläche als vorteilhaft angesehen werden. Die Anwesenheit von E-SBR selbst wird zwecks Verbesserung der Verarbeitbarkeit der unvulkanisierten Elastomer-Zusammensetzungsmischung als vorteilhaft angesehen, insbesondere im Vergleich zum Einsatz von durch Lösungspolymerisation hergestelltem SBR (S-SBR).

[0047] Mit durch Emulsionspolymerisation hergestelltem E-SBR ist gemeint, dass Styrol und 1,3-Butadien als eine wässrige Emulsion copolymerisiert werden. Dies ist dem Fachmann auf dem Gebiet wohl bekannt. Der Gehalt an gebundenem Styrol kann variieren, beispielsweise von 5 bis 50%. Nach einem Aspekt kann der E-SBR auch Acrylnitril unter Bildung eines Terpolymerkautschuks in Mengen von z. B. 2 bis 30 Gew.-% gebundenem Acrylnitril im Terpolymer enthalten.

[0048] Der durch Lösungspolymerisation hergestellte SBR (S-SBR) weist typischerweise einen Gehalt an gebundenem Styrol im Bereich von 5 bis 50%, bevorzugt 9 bis 36%, auf. Der S-SBR kann in üblicher Weise hergestellt werden, z. B. durch Organolithium-Katalyse in Anwesenheit eines organischen Kohlenwasserstoff-Lösungsmittels.

[0049] Ein Zweck der Verwendung von S-SBR besteht in einem verbesserten Reifen rollwiderstand als Ergebnis einer niedrigeren Hysterese, wenn er in einer Reifenlaufflächen-Zusammensetzung verwendet wird.

[0050] Der 3,4-Polyisopren-Kautschuk (3,4-PI) wird zwecks Verbesserung der Reifentraktion als vorteilhaft angesehen, wenn er in einer Reifenlaufflächen-Zusammensetzung verwendet wird.

[0051] 3,4-PI und dessen Verwendung sind im US-Patent Nr. 5087668 ausführlicher beschrieben. Die T_g bezeichnet die Glasübergangstemperatur, die geeigneterweise mit einem Differentialscanningkalorimeter bei einer Heizrate von 10°C pro Minute bestimmt werden kann.

[0052] Der cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk (BR) wird zwecks Verbesserung des Verschleißes der Reifenlauffläche oder des Laufflächenabriebs als vorteilhaft angesehen.

[0053] Ein derartiger BR kann beispielsweise durch organische Lösungspolymerisation von 1,3-Butadien hergestellt werden.

[0054] Der BR kann zweckmäßigerweise beispielsweise dadurch gekennzeichnet sein, dass er mindestens einen cis-1,4-Gehalt von 90% aufweist.

[0055] cis-1,4-Polyisopren und cis-1,4-Polyisopren-Naturkautschuk sind dem Fachmann auf dem Kautschukgebiet wohl bekannt.

[0056] Ein Styrol/Isopren/Butadien-Terpolymerelastomer (SIBR) kann in der Kautschukzusammensetzung für die Erfindung verwendet werden. Veranschaulichende Beispiele für verschiedene SIBR können z. B. in den US-Patenten Nr. 5137998, 5159020 und 5272220 gefunden werden.

[0057] Für den Fachmann ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Kautschukzusammensetzung durch Verfah-

ren compoundiert wird, die allgemein auf dem Gebiet der Kautschukcompoundierung bekannt sind; wie z. B. Mischen der verschiedenen Schwefel-vulkanisierbaren Kautschuk-Komponenten mit verschiedenen, üblicherweise verwendeten Additivmaterialien, wie z. B. Vulkanisationshilfsstoffen, wie Schwefel, Aktivatoren, Verzögerern und Beschleunigern, Verarbeitungsadditiven, wie z. B. Ölen, Harzen, einschließlich klebrigmachenden Harzen, Haftvermittlern und Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, Fettsäure, Zinkoxid, Wachsen, Antioxidationsmitteln und Ozonschutzmitteln, Peptisiermitteln und Verstärkungsmaterialien, wie z. B. Ruß. Wie dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt, werden die vorstehend erwähnten Additive in Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung des Schwefel-vulkanisierbaren und Schwefel-vulkanisierten Materials (Gummi) ausgewählt und gewöhnlich in herkömmlichen Mengen verwendet.

[0058] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann gewöhnliche Mengen von bekannten Kautschukchemikalien enthalten.

[0059] Typische Mengen an klebrigmachenden Harzen, falls verwendet, können 0,5 bis 10 ThK, gewöhnlich 1 bis 5 ThK, umfassen. Typische Mengen an Verarbeitungshilfsstoffen umfassen 1 bis 50 ThK. Derartige Verarbeitungshilfsstoffe können z. B. aromatische, naphthenische und/oder paraffinische Verarbeitungsöle einschließen. Typische Mengen an Antioxidationsmitteln umfassen 1 bis 5 ThK. Veranschaulichende Antioxidationsmittel können z. B. Diphenyl-p-phenyldiamin und andere sein, wie z. B. diejenigen, die im The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), Seiten 344 bis 346, offenbart sind. Typische Mengen an Ozonschutzmitteln umfassen 1 bis 5 ThK. Typische Mengen an Fettsäuren, falls verwendet, die gewöhnlich hauptsächlich Stearinsäure beinhalten, umfassen 0,5 bis 3 ThK. Typische Mengen an Zinkoxid umfassen 2 bis 5 ThK. Typische Mengen an Wachsen umfassen 1 bis 5 ThK. Häufig werden mikrokristalline Wachse verwendet. Typische Mengen an Peptisiermitteln umfassen 0,1 bis 1 ThK. Bei den typischen Peptisiermitteln kann es sich z. B. um Penta-chlorthiophenol und Dibenzamidodiphenyldisulfid handeln.

[0060] Die Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung wird in Anwesenheit eines Schwefelvulkanisationsmittels durchgeführt. Beispiele für geeignete Schwefelvulkanisationsmittel beinhalten elementaren Schwefel (freien Schwefel) oder Schwefel abgebende Vulkanisationsmittel, z. B. ein Amindisulfid, polymeres Polysulfid oder Schwefel-Olefin-Addukte. Vorzugsweise ist das Schwefelvulkanisationsmittel elementarer Schwefel. Wie den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt, werden Schwefelvulkanisationsmittel in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 4 ThK oder sogar in einigen Fällen bis zu 8 ThK verwendet, wobei ein Bereich von 1,5 bis 2,5 ThK, manchmal 2 bis 2,5 ThK, bevorzugt ist.

[0061] Beschleuniger werden verwendet, um die Zeit und/oder die Temperatur zu steuern, die für die Vulkanisation erforderlich sind, und die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. In einer Ausführungsform kann ein einzelnes Beschleunigersystem verwendet werden, d. h. ein primärer Beschleuniger. Der oder die primären Beschleuniger werden gewöhnlich und bevorzugt in Gesamtmengen im Bereich von 0,5 bis 4 ThK, bevorzugt 0,8 bis 2 ThK verwendet. In einer anderen Ausführungsform können Kombinationen eines primären und eines sekundären Beschleunigers verwendet werden, wobei der sekundäre Beschleuniger in Mengen im Bereich von 0,05 bis 3 ThK verwendet wird, um zu aktivieren und um die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. Es ist zu erwarten, dass Kombinationen dieser Beschleuniger eine synergistische Wirkung bezüglich der Endigenschaften erzeugen und diese etwas besser sind als diejenigen, die durch Verwendung jedes Beschleunigers allein erzeugt werden. Zusätzlich können Beschleuniger mit verzögerter Wirkung verwendet werden, die durch normale Verarbeitungstemperaturen nicht beeinflusst werden, aber bei gewöhnlichen Vulkanisationstemperaturen eine zufriedenstellende Vulkanisation zeigen. Vulkanisationsverzögerer können ebenfalls verwendet werden. Geeignete Arten von Beschleunigern, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Amine, Disulfide, Guanidine, Thioharnstoffe, Thiazole, Thiurame, Sulfenamide, Dithiocarbamate und Xanthate. Vorzugsweise ist der primäre Beschleuniger ein Sulfenamid. Wenn ein zweiter Beschleuniger verwendet wird, ist der sekundäre Beschleuniger vorzugsweise eine Guanidin-, Dithiocarbamat- oder Thiuram-Verbindung.

[0062] Die Anwesenheit und die relativen Mengen der meisten der vorstehenden Additive werden nicht als ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrachtet, die hauptsächlich auf den Einsatz relativ geringer Mengen an Verstärkungspigmenten, wie Ruß und/oder Kieselsäure, zusammen mit teilchenförmigem Calciumcarbonat-Füllstoff in Kautschukzusammensetzungen für Reifenlaufflächen gerichtet ist.

[0063] Die Kautschukzusammensetzung kann z. B. hergestellt werden durch thermomechanisches Bearbeiten und Mischen des Kautschuks auf Dienbasis, des epoxidierten Naturkautschuks, falls verwendet, von Calciumcarbonat, eines oder mehrerer Modifizierungsmittel, von Ruß und/oder Kieselsäure und anderen Kautschukcompoundierbestandteilen, außer den Kautschukvulkanisationsmitteln, in mindestens einem folgenden

Mischschritt in mindestens einem mechanischen Mischer, der bzw. die gewöhnlich als "nicht-produktive" Mischstufe(n) bezeichnet wird bzw. werden, auf eine Temperatur im Bereich von 160 bis 190°C für einen ausreichenden Zeitraum, gewöhnlich in 4 bis 8 min, gefolgt von einer Endmischstufe, in welcher die Vulkanisationsmittel, wie Schwefel und Beschleuniger, zugegeben und für 1 bis 4 min auf eine Temperatur im Bereich von 90 bis 125°C damit gemischt werden. Die Ausdrücke "nicht-produktive" und "produktive" Mischstufen sind dem Fachmann auf dem Gebiet des Kautschukmischens wohlbekannt.

[0064] Es ist verständlich, dass die Kautschukzusammensetzung in gewöhnlicher Weise zwischen den vorstehend genannten Mischstufen auf eine Temperatur von unter 40°C abgekühlt wird.

[0065] Es ist ferner verständlich, dass die vorstehend genannte Dauer der erforderlichen Aufrechterhaltung der Temperatur für die Mischprozedur(en) während der nicht-produktiven Mischstufen z. B. durch (i) Einstellen der Motorgeschwindigkeit des Mixers, d. h. Verringern der Motorgeschwindigkeit, nachdem die gewünschte Temperatur der Kautschukzusammensetzung erreicht worden ist, in einem Mischer mit variabler Geschwindigkeit oder durch (ii) Verwenden von zwei oder mehr Mischstufen, die ausreichen, um die Anforderung an die Dauer für die vorstehend genannte Aufrechterhaltung der maximalen Mischtemperatur zu erfüllen, bewerkstelligt werden kann.

[0066] Die Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird im allgemeinen bei herkömmlichen Temperaturen im Bereich von 100°C bis 200°C durchgeführt. Bevorzugt wird die Vulkanisation bei Temperaturen im Bereich von 110°C bis 180°C durchgeführt. Jedes der üblichen Vulkanisierverfahren kann verwendet werden, wie Erwärmen in einer Presse oder einem Formwerkzeug, Erwärmen mit überhitztem Dampf oder Heißluft oder in einem Salzbad.

[0067] Nach der Vulkanisation der Schwefel-vulkanisierten Zusammensetzung kann die Gummizusammensetzung dieser Erfindung für verschiedene Zwecke verwendet werden. Beispielsweise kann die Schwefel-vulkanisierte Kautschukzusammensetzung in Form einer Lauffläche für einen Luftreifen vorliegen, welcher Gegenstand dieser Erfindung ist. Derartige Reifen können durch verschiedene Verfahren, die bekannt sind und dem Fachmann auf diesem Gebiet ohne weiteres ersichtlich sind, aufgebaut, geformt, pressgeformt und vulkanisiert werden. Wie ersichtlich, kann es sich bei dem Reifen um einen Personenwagenreifen, einen Luftfahrzeugreifen, einen Lastwagenreifen und dgl. handeln. Vorzugsweise ist der Reifen ein Personenwagenreifen. Der Reifen kann auch ein Gürtel- oder Diagonalreifen sein, wobei ein Gürtelreifen bevorzugt wird.

[0068] Die Erfindung wird vielleicht unter Bezug auf die folgenden Beispiele besser verstanden werden, in denen sich Teile und Prozentsätze auf das Gewicht beziehen, sofern nicht anders angegeben.

BEISPIEL I

[0069] Kontrollkautschukcompounds mit synthetischem cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk und in variierender Weise verstärkt mit Ruß, Kieselsäure und Calciumcarbonat wurden in einer dreistufigen Banbury-Mischung hergestellt (Tabelle 1) und hier als Kontrolle B, C und D bezeichnet. Eine weitere Kontrollkautschukzusammensetzung wurde als Kontrolle A hergestellt. Das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften im vulkanisierten Zustand für diese Compounds sind in Tabelle 2 gezeigt. Der allmähliche Ersatz von Kieselsäure mit 5, 10 und 15 ThK Calciumcarbonat (Kontrollen B, C und D) veranschaulicht einen deutlichen Anstieg in der Rückprallelastizität und eine Verringerung von tan delta bei 60°C im Vergleich zur Kontrolle (Kontrolle A) ohne eine signifikante Beeinflussung des Vulkanisationsverhaltens oder anderer Eigenschaften im vulkanisierten Zustand. Der Anstieg in den Rückprallelastizitätswerten und die Verringerung von tan delta (60°C) weisen auf einen verbesserten (verringerten) Rollwiderstand bei Einsatz als Reifenlaufflächen-Kautschukzusammensetzung hin.

TABELLE 1				
	Kontrolle A	Kontrolle B	Kontrolle C	Kontrolle D
nicht-produktiv 1				
NATSYN® 2200 ¹	100	100	100	100
Ruß ²	35	35	35	35
Antioxidationsmittel ³	2	2	2	2
Verarbeitungsöl ⁴	5	5	5	5
Zinkoxid	5	5	5	5
Fettsäure ⁵	2	2	2	2
nicht-produktiv 2				
Kieselsäure ⁶	15	10	5	0
Si69-Haftvermittler (50%) ⁷	3	3	3	3
Calciumcarbonat ⁸	0	5	10	15
produktiv				
Sulfenamid-Beschleuniger	1,0	1,0	1,0	1,0
Schwefel	1,4	1,4	1,4	1,4

¹ Synthetisches cis-1,4-Polyisopren von The Goodyear Tire & Rubber Company.

² Verstärkungsruß für Allzwecklauffläche (GPT).

³ Vom polymerisierten 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin-Typ.

⁴ Naphthenisch/paraffinisch.

⁵ Hauptsächlich Stearinsäure, enthält auch Palmitin- und Ölsäure.

⁶ Hi-Sil 210 von PPG Industries, Inc.

⁷ X50S von Degussa AG als 50/50-Verhältnis von Bis-(3-ethoxysilylpropyl)tetrasulfid und Ruß.

⁸ Natürliches, gemahlenes Calciumcarbonat, erhalten als Atomite von ECC America.

TABELLE 2				
Eigenschaften	Kontrolle A	Kontrolle B	Kontrolle C	Kontrolle D
max. Drehmoment (MPa)	32	31,3	31,6	32
min. Drehmoment (MPa)	7,4	5,5	5,2	5,5
T ₉₀ , min	19,5	18,0	16,5	16,0
T ₂₅ , min	13,3	12,0	11,5	11,0
Zugfestigkeit, MPa	20,2	19,5	19,6	19,1
Bruchdehnung, %	613	593	589	573
M ₁₀₀ , MPa	1,59	1,59	1,57	1,54
M ₃₀₀ , MPa	7,76	7,73	7,61	7,33
Rückprallelastizität, RT ¹	48,9	51,3	54,0	57,3
Warmrückprallelastizität ²	61,5	63,7	66,6	69,3
Härte, RT ¹	53,1	53,3	52,7	52,4
Härte, warm ²	52,2	52,0	51,2	51,3
E' bei 60°C, MPa	10,7	9,4	8,5	8,0
tan delta bei 60°C	0,089	0,089	0,080	0,064
DIN-Abrieb (cm ³ Verlust)	144	165	180	167

¹ Raumtemperatur oder 23°C.

² 100°C.

BEISPIEL II

[0070] Kontrollkautschukcompounds mit durch Emulsionspolymerisation hergestelltem Styrol/Butadien-Copolymerkautschuk (E-SBR), cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk und synthetischem cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk und verstärkt mit Ruß und Calciumcarbonat wurden in einer dreistufigen Banbury-Mischung hergestellt (Tabelle 3) und sind hier als Kontrollen F bis K identifiziert. Das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften im vulkanisierten Zustand für diese Compounds sind in Tabelle 4 gezeigt. Die Compounds F, G und H enthalten 40 ThK Ruß und 40 ThK Calciumcarbonat, während die Compounds I, J und K 30 ThK Ruß und 50 ThK Calciumcarbonat enthalten. Die Compounds G und J enthalten auch 3 ThK bzw. 4 ThK Si69-Haftvermittler (50%) und die Compounds H und K enthalten auch 2 ThK bzw. 2,5 ThK Dithiodipropionsäure. Es wurde beobachtet, dass die Eigenschaften im vulkanisierten Zustand der Calciumcarbonat enthaltenden Compounds durch Zugabe von entweder Si69 oder Dithiodipropionsäure verbessert worden sind. Die Verbesserung zeigt sich in der Zugfestigkeit, dem 100% Modul, der Warmrückprallelastizität, der Härte und dem DIN-Abrieb (kleiner ist besser).

[0071] Das Mischungsverfahren war dem von Beispiel I ähnlich.

[0072] Die Rezeptur ist in folgender Tabelle 3 angegeben.

[0073] Die sich ergebenden physikalischen Eigenschaften nach Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung für 36 min bei 150°C sind in Tabelle 4 gezeigt.

TABELLE 3						
	Kontr. F	Kontr. G	Kontr. H	Kontr. I	Kontr. J	Kontr. K
nicht-produktiv 1						
E-SBR ¹	68,75	68,75	68,75	68,75	68,75	68,75
BUDENE [®] 1207 ²	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
NATSYN [®] 2200	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
Ruß ³	40,0	40,0	40,0	30,0	30,0	30,0
Calciumcarbonat ⁴	20,0	20,0	20,0	30,0	30,0	30,0
Antioxidationsmittel	2	2	2	2	2	2
Zinkoxid	3	3	3	3	3	3
Fettsäure	3	3	3	3	3	3
nicht-produktiv 2						
Calciumcarbonat ⁴	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Si69-Haftvermittler (50%)	0	3	0	0	4	0
Dithiodipropionsäure	0	0	2	0	0	2,5

produktiv						
Sulfenamid-Beschleuniger	3	3	3	3	3	3
Diphenylguanidin	2	2	2	2	2	2
Schwefel	3	3	3	3	3	3

1. Durch Emulsionspolymerisation hergestellter SBR von The Goodyear Tire & Rubber Company als PFL 1712 mit einem Styrolgehalt von 23,5% und mit 37,5 ThK aromatischem Öl (50 ThK Kautschuk in den Compounds).
2. cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk mit hohem cis-Gehalt von The Goodyear Tire & Rubber Company.
3. N330.
4. Natürliches, gemahlenes Calciumcarbonat, erhalten als Atomite von ECC America.

TABELLE 4						
Compounds	F	G	H	I	J	K
Ruß	40	40	40	30	30	30
Calciumcarbonat	40	40	40	50	50	50
Si69 (50%)	0	3	0	0	4	0
Dithiodipropionsäure	0	0	2	0	0	2,5
max. Drehmoment	46,0	53,0	45,0	44,0	46,4	52,3
min. Drehmoment	4,0	5,0	5,1	4	4	11
T ₉₀ , min	9,5	16,0	10,0	10,0	17,5	21,5
T ₂₅ , min	5,5	8,5	5,5	5,5	9,0	15,8
Zugfestigkeit, MPa	7,0	9,5	8,8	5,4	7,5	6,7
Bruchdehnung, %	211	269	180	209	310	212
M ₁₀₀ , MPa	2,9	3,2	3,4	2,3	2,2	2,9
Rückprallelastizität, RT	57,5	53,4	57,8	62,3	57,2	63,1
Warmrückprallelastizität	67,2	69,7	67,9	68,6	72,3	70,2
Härte, RT	62,5	67,1	65,8	60,5	61,2	61,9
Härte, warm	61,7	64,8	65,0	59,2	59,4	61,7
DIN-Abrieb	216	205	208	274	243	240

BEISPIEL III

[0074] Kontrollkautschukcompounds, die durch Lösungspolymerisation hergestellten Styrol/Butadien-Kautschuk (S-SBR) und Naturkautschuk enthielten und mit Ruß und Calciumcarbonat verstärkt waren, wurden in einer dreistufigen Banbury-Mischung hergestellt (Tabelle 5) und hier als Kontrollen L, M und N bezeichnet.

[0075] Das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften im vulkanisierten Zustand für diese Compounds sind in Tabelle 6 gezeigt. Die Compounds (Kautschukzusammensetzungen) wurden 36 min bei 150°C vulkanisiert. Compound L enthielt Si69-Haftvermittler, während Compound M auch Dithiodipropionsäure enthielt und Compound N auch Nicotinamid enthielt. Es wurde beobachtet, dass die Compounds M und N eine verbesserte (erhöhte) Reißfestigkeit und einen höheren 300% Modul und eine höhere Härte als Verbindung L zeigten.

TABELLE 5			
	Kontrolle L	Kontrolle M	Kontrolle N
nicht-produktiv 1	50,0	50,0	50,0
S-SBR ¹	50,0	50,0	50,0
Naturkautschuk	43,0	43,0	43,0
Ruß ²	2,2	2,2	2,2
Antioxidationsmittel	5,5	5,5	5,5
Verarbeitungshilfsstoffe	3,5	3,5	3,5
Zinkoxid	2,0	2,0	2,0
Fettsäure			
nicht-produktiv 2	17,0	17,0	17,0
Calciumcarbonat ³	3,5	3,5	3,5
Si69-Haftvermittler (50%)	0	2,0	0
Dithiodipropionsäure	0	0	2,0
Nicotinamid			
produktiv			
Sulfenamid-Beschleuniger	1,0	1,0	1,0
Antioxidationsmittel	1,2	1,2	1,2
Schwefel	1,5	1,5	1,5
Diphenylguanidin	0,4	0,4	0,4

¹ Durch Lösungspolymerisation hergestellter Styrol/Butadien-Copolymerkautschuk, erhalten als SLF 1216 von The Goodyear Tire & Rubber Company.

² N-330.

³ Natürliches, gemahlenes Calciumcarbonat, erhalten als "Carnel-Wite" von der Firma Genstar.

TABELLE 6			
Compounds	Kontrolle L	Kontrolle M	Kontrolle N
Si69	3,5	3,5	3,5
Dithiodipropionsäure	0	2,0	0
Nicotinamid	0	0	2,0
max. Drehmoment	38,0	41,5	42,0
min. Drehmoment	5,0	5,0	5,5
T ₉₀ , min	14,5	23,5	17,0
T ₂₅ , min	6,5	7,3	4,3
Zugfestigkeit, MPa	15,8	18,0	17,0
Bruchdehnung, %	447	464	450
M ₃₀₀ , MPa	10,2	11,6	11,1
Rückprallelastizität, RT	52,4	53,3	49,7
Warmrückprallelastizität	67,4	66,5	65,7
Härte, RT	56,9	61,7	59,8
Härte, warm	55,0	58,4	57,2
DIN-Abrieb	151	148	150

BEISPIEL IV

[0076] Kautschukcompounds mit durch Emulsionspolymerisation hergestelltem Styrol/Butadien-Kautschuk (E-SBR), cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk und gegebenenfalls epoxidiertem Naturkautschuk wurden ähnlich wie in Beispiel I mit Ruß-Verstärkung, gegebenenfalls zusammen mit Calciumcarbonat, hergestellt und in Tabelle 7 als Beispiel S identifiziert, wobei die Kontrollen P, Q und R als Kontrolle dargestellt sind.

TABELLE 7				
	Kontrolle P	Kontrolle Q	Kontrolle R	Beispiel S
nicht-produktiv 1				
S-SBR ¹	50	50	40	40
Polybutadien ²	50	50	50	50
ENR 25 ³	0	0	10	10
Ruß	50	35	35	35
Calciumcarbonat ⁴	0	15	15	15
Verarbeitungsöl	5	5	5	5
Zinkoxid	5	5	5	5
Fettsäure	2	2	2	2
Antioxidationsmittel	2	2	2	2
Si69-Haftvermittler (50%)	0	0	0	3
nicht-produktiv 2				
- nicht-produktiv 1 wieder gemischt ohne zugesetzte zusätzliche Materialien				
produktiv				
Sulfenamid-Beschleuniger	1,2	1,5	1,5	1,5
Diphenylguanidin	1,0	1,0	1,0	1,0
Schwefel	1,0	1,2	1,2	1,0

¹ Emulsionspolymerisierter Butadien/Styrol-Kautschuk, erhalten als SOLFLEX® 1502 von The Goodyear Tire & Rubber Company.

² cis-1,4-Polybutadien, erhalten als BUDENE® 1207 von The Goodyear Tire & Rubber Company.

³ Epoxidierter Naturkautschuk, erhalten als ENR 25 (25% Epoxidierungsgehalt) von der malaysischen Kautschukfirma.

⁴ Oberflächenbehandeltes, natürliches, gemahlenes Calciumcarbonat, erhalten als Omya von Omya BSH.

[0077] Die Kautschukzusammensetzungen wurden bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur (etwa 150°C) für 36 min vulkanisiert. Die physikalischen Eigenschaften der Kautschukzusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle 8 gezeigt.

TABELLE 8				
	Kontrolle P	Kontrolle Q	Kontrolle R	Beispiel S
ENR	0	0	10	10
Ruß	50	35	35	35
CaCO ₃	0	15	15	15
Si69 (50%)	0	0	0	3
max. Drehmoment	42,2	40,4	41	42,4
min. Drehmoment	8	6	6	6,3
T ₉₀ , min	17,5	18,5	14	17,5
T ₂₅ , min	12,3	13,8	10,3	10,8
Zugfestigkeit, MPa	18,1	12,12	12,51	13,72
Bruchdehnung, %	488	446	464	470
M ₁₀₀ , MPa	2,24	1,89	1,98	2,07
M ₃₀₀ , MPa	10,23	7,34	7,26	7,97
Rückprallelastizität, RT	46,7	57,1	52,5	54,6
Warmrückprallelastizität	58,1	66,1	63,8	65,4
Härte, RT	65,3	59,8	61,3	60,7
Härte, warm	59,3	55,2	56,5	57,5
DIN-Abrieb	64	105	103	88

[0078] Der DIN-Abriebwert (kleiner ist besser) für Beispiel S im Vergleich zur Kontrolle P weist darauf hin, dass die Kombination von epoxidiertem Naturkautschuk und Si69-Haftvermittler zusammen mit Calciumcarbonat auf einen besseren (verbesserten) Laufflächenverschleiß für die Kautschukzusammensetzung hinweist, wenn sie als Reifenlauffläche verwendet wird.

Patentansprüche

1. Kautschukzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie umfasst (A) 100 Gew.-Teile Elastomer im wesentlichen bestehend aus einer Kombination von Elastomer auf Dienbasis und einem epoxidierten cis-1,4-Polyisopren-Naturkautschuk, (B) 15 bis 45 ThK teilchenförmiger Verstärkung ausgewählt aus Ruß und/oder gefällter Kieselsäure, wobei die Kieselsäure Silanolgruppen auf der Oberfläche aufweist, (C) 5 bis 50 ThK teilchenförmiges Calciumcarbonat und (D) mindestens ein Modifizierungsmittel umfassend mindestens eines aus Dithiodipropionsäure, Nicotinamid und Bis-3-(trialkoxysilylalkyl)polysulfid mit einem Durchschnitt von 2,1 bis 4 Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke, wobei die Alkylgruppen 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elastomere 5 bis 30 ThK epoxidiertes Elastomer auf Dienbasis als epoxidierten Naturkautschuk mit 20 bis 50% Epoxidierung und 95 bis 70 ThK Elastomer auf Dienbasis sind.

3. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kautschuk auf Dienbasis mindestens einen von cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk, 3,4-Polyisopren-Kautschuk, Styrol/Butadien-Copolymerkautschuken, Isopren/Butadien-Copolymerkautschuken, Styrol/Isopren-Copolymerkautschuken, Styrol/Isopren/Butadien-Terpolymerkautschuken, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk, trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk (70 bis 95% trans), Polybutadien-Kautschuk mit niedrigem Vinylgehalt (10 bis 30% Vinyl), Polybutadien-Kautschuk mit mittlerem Vinylgehalt (30 bis 50% Vinyl), Polybutadien-Kautschuk mit hohem Vinylgehalt (50 bis 90% Vinyl) und durch Emulsionspolymerisation hergestellten Butadien/Acrylnitril-Copolymeren umfasst.

4. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ohne Kieselsäure ist und 15 bis 30 ThK Ruß enthält und dass der Gehalt an Ruß und

Calciumcarbonat 30 bis 65 ThK beträgt.

5. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie 13 bis 35 ThK Kieselsäure und 2 bis 20 ThK Ruß enthält.

6. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ruß eine Kombination von stark verstärkendem Ruß ausgewählt aus den Rußsorten N110 und N220 und gering verstärkenden Rußsorten ausgewählt aus den Rußsorten N550 und N660 ist, mit der Maßgabe, dass 60 bis 80 Gew.-% von dem Ruß stark verstärkender Ruß sind.

7. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel aus mindestens einem von Dithiodipropionsäure, Nicotinamid und Bis-3-(trialkoxysilylalkyl)polysulfid mit einem Durchschnitt von 2,1 bis 4 Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke ausgewählt ist.

8. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel ein Bis-3-(trialkoxysilylalkyl)polysulfid mit einem Durchschnitt von 2,1 bis 4 Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke ist, wobei die Alkoxygruppen aus Methoxy- und Ethoxygruppen ausgewählt sind und die Alkylgruppen aus Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen ausgewählt sind.

9. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel ein Bis-3-(triethoxysilylpropyl)polysulfid mit einem Durchschnitt von 2,1 bis 4 Schwefelatomen in der Polysulfidbrücke ist.

10. Reifen, dadurch gekennzeichnet, dass er eine Komponente von der Zusammensetzung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen