



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 00 048 T2 2004.07.15**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 227 125 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 00 048.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 100 050.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **22.01.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.07.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08L 9/00**
C08K 5/101

(30) Unionspriorität:
771829 29.01.2001 US

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

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

(72) Erfinder:
WIDEMAN, Lawson Gibson, Hudson, US; MALY, Neil Arthur, Tallmadge, US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **Kautschukzusammensetzung enthaltend ein aromatisches Pentaerythritolderivat sowie daraus hergestellte Reifenkomponenten**

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 Erfindung betrifft eine mit Schwefel vulkanisierbare (und vulkanisierte) Kautschukzusammensetzung, welche ein Pentaerythrit-Derivat als Pentaerythrittetrabenoat (PTB) oder Pentaerythrittetakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)(PTHC) zusammen mit einem niedermolekularen Polyestersebacat enthält. Von dieser Kombination von Materialien ist festgestellt worden, dass sie bei einer Kautschukzusammensetzung die Reißfestigkeit erhöht. Die Erfindung betrifft insbesondere einen Reifen mit einer Komponente, die eine derartige Kautschukzusammensetzung umfasst.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Kautschukzusammensetzungen für verschiedene Komponenten von Reifen werden typischerweise bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften optimiert. Zum Beispiel werden die Kautschukzusammensetzungen für Reifenlaufflächen gewöhnlich bezüglich der Traktion, des Rollwiderstandes und/oder des Laufflächenverschleißes optimiert.

[0003] Für derartige Komponenten ebenso wie für andere Komponenten, wie z. B. eine Reifenseitenwand oder einen Unterprotektor für einen Reifen mit einer Lauffläche mit Kronen/Unterlagen-Aufbau, ist es manchmal gewünscht, dass sie mit einer geeigneten Reißfestigkeit, wie z. B. Anreißfestigkeit, bereitgestellt werden.

[0004] In der Beschreibung der Erfindung bezieht sich der Ausdruck "ThK", wenn hier verwendet und entsprechend gängiger Praxis, auf "Teile eines betreffenden Materials pro 100 Gew.-Teile Kautschuk oder Elastomer".

[0005] 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 verwendet, um sich auf "Kautschuk, der mit verschiedenen Bestandteilen und Materialien gemischt worden ist", zu beziehen, und derartige Ausdrücke sind den Fachleuten in der Technik des Kautschukmischens oder der Kautschukcompoundierung wohlbekannt.

Zusammenfassung und Beschreibung der Erfindung

[0006] Nach der Erfindung wird eine Kautschukzusammensetzung bereitgestellt, welche bezogen auf Gew. Teile pro 100 Gew.-Teile Elastomer (ThK) umfasst

- (A) 100 Gew.-Teile mindestens eines Elastomers auf Dienbasis,
- (B) 1 bis 20 ThK, alternativ 5 bis 15 ThK, von:
 - (1) Pentaerythrittetrabenoat (PTB) oder
 - (2) Pentaerythrittetakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) (PTHC) und
- (C) 1 bis 20 ThK, alternativ 5 bis 15 ThK, Polyestersebacat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 3.000, sofern es einen Schmelzpunkt unter 0°C aufweist.

[0007] In weiterer Entsprechung mit der Erfindung wird die Kautschukzusammensetzung als Schwefel-vulkanisierte Kautschukzusammensetzung bereitgestellt.

[0008] In weiterer Entsprechung mit der Erfindung wird ein Erzeugnis mit mindestens einer Komponente, die eine derartige Kautschukzusammensetzung oder eine derartige Schwefel-vulkanisierte Kautschukzusammensetzung umfasst, bereitgestellt.

[0009] In weiterer Entsprechung mit der Erfindung ist ein Reifen mit mindestens einer Komponente, welche die Kautschukzusammensetzung, einschließlich einer Schwefelvulkanisierten Kautschukzusammensetzung umfasst. Veranschaulichende Beispiele für derartige Reifenkomponenten sind z. B. Reifenlaufflächen, insbesondere ein Reifenunterprotektor von einem Reifen mit einer Lauffläche mit einem Kronen/ Unterprotektor-Aufbau, ebenso wie Reifenseitenwände.

Weitere Beschreibung der Erfindung

[0010] Verschiedene Pentaerythritverbindungen werden manchmal in verschiedenen Kautschukzusammensetzungen zur Weichmachung der Kautschukmischung verwendet, um die Verarbeitung der Kautschukzusammensetzung z. B. durch Verringerung der Mischviskosität im Kautschuk-Innenmischer zu unterstützen. Für diese Erfindung werden jedoch spezifizierte aromatische Derivate von Pentaerythrit bei der Durchführung der Erfindung verwendet, von denen festgestellt worden ist, dass sie die Reißfestigkeit verstärken und daher für diesen Zweck verwendet werden.

[0011] Das Pentaerythrit-Derivat als Pentaerythrittetrabenoat ist von der Aldrich Chemical Company erhält-

lich. Das Pentaerythrit-Derivat als Pentaerythrittetrakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) ist von Aldrich Chemical Company erhältlich.

[0012] Obwohl der Mechanismus der Verringerung der Reißfestigkeit (Kontakteigenhaftung) einer Kautschukzusammensetzung durch Verwendung von Pentaerythrittetrabenoat oder Pentaerythrittetraakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) vielleicht nicht vollständig verstanden worden ist, wird ins Auge gefasst, dass

- (A) eine starke Wechselwirkung zwischen einer Oberfläche von einem Verstärkungsfüllstoff (z. B. Ruß oder Kieselsäure), der in der Elastomerzusammensetzung enthalten ist, und dem sehr polaren Teil des Pentaerythrit-Derivats gebildet wird,
- (B) eine Wechselwirkung zwischen dem aromatischen Teil des Pentaerythrit-Derivats existiert. Es wird angenommen, dass diese Wechselwirkungsphänomene eine Reißfestigkeit (Kontakteigenhaftung) bei der Kautschukzusammensetzung bei erhöhten Temperaturen unter dynamischen Arbeitsbedingungen erzeugen, und
- (C) eine Wechselwirkung in unbekannter Weise zwischen dem niedermolekularen Polyester und dem oder den genannten obigen Derivaten auftritt.

[0013] Es wird angenommen, dass das Pentaerythrit-Derivat etwas als Haftvermittler zwischen einem oder mehreren derartigen Verstärkungsfüllstoffen und dem Elastomerwirt auf Dienbasis wirken kann, was auf die Steuerung oder Hemmung des Reißens oder des Kohäsionszusammenbruchs einer Elastomerzusammensetzung auf Dienbasis bei erhöhten Temperaturen und dynamischen Bedingungen gerichtet ist. Dies wird hier als besonders vorteilhaft für Gummireifenanwendungen angesehen, bei denen sich Wärmeentwicklung und damit verbundene erhöhte Temperaturen unter dynamischen Arbeitsbedingungen ergeben.

[0014] Ein Polyestersebacat ist von der C. P. Hall Company als PLASTHALL P-1070 mit einem angegebenen Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 2.000 und einem angegebenen Schmelzpunkt von etwa -22°C nach American Oil Standard Test Nr. AOCS TR1A-164 erhältlich.

[0015] Bei der Durchführung der Erfindung umfasst die Kautschukzusammensetzung, wie hier vorstehend ausgeführt, mindestens ein Elastomer oder einen Kautschuk auf Dienbasis. Derartige Elastomere werden typischerweise aus Homopolymeren und Copolymeren von konjugierten Dienen und Copolymeren von einem oder mehreren konjugierten Dienen und aromatischen Vinylmonomeren, wie z. B. Styrol und α -Methylstyrol, vorzugsweise Styrol, ausgewählt. Diese Diene können z. B. aus Isopren und 1,3-Butadien und diese aromatischen Vinylmonomere können aus Styrol und α -Methylstyrol gewählt werden. Dieses Elastomer oder dieser Kautschuk können z. B. aus mindestens einem von cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk (natürlich und/oder synthetisch und bevorzugt Naturkautschuk), 3,4-Polyisopren-Kautschuk, Styrol/Butadien-Copolymerkautschuken, Isopren/Butadien-Copolymerkautschuken, Styrol/Isopren-Copolymerkautschuken, Styrol/Isopren/Butadien-Teppolymerkautschuken, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuk, trans-1,4-Polybutadien-Kautschuk (70 bis 95% trans), Polybutadienkautschuk mit niedrigem Vinylgehalt (10 bis 30% Vinyl), Polybutadien-Kautschuk mit hohem Vinylgehalt (30 bis 90% Vinyl) gewählt werden.

[0016] In einem Aspekt kann der Kautschuk vorzugsweise mindestens 2 Kautschuke auf Dienbasis umfassen. Zum Beispiel ist eine Kombination von zwei oder mehr Kautschuken bevorzugt, wie z. B. cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk (natürlich oder synthetisch, obwohl natürlich gewöhnlich bevorzugt ist), 3,4-Polyisopren-Kautschuk, Isopren/Butadien-Copolymerkautschuk, Styrol/Isopren/Butadien-Kautschuk, durch Emulsions- und Lösungspolymerisation abgeleitete Styrol/Butadien-Kautschuke, cis-1,4-Polybutadien-Kautschuke, Polybutadien-Kautschuke mit mittlerem Vinylgehalt (30 bis 55% Vinyl), Polybutadien-Kautschuke mit hohem Vinylgehalt (55 bis 90% Vinyl) und durch Emulsionspolymerisation hergestellte Butadien/Acrylnitril-Copolymere.

[0017] Diese Elastomere sollen durch Zinn gekuppelte und/oder durch Silica gekuppelte, endständig funktionalisierte, durch organische Lösungspolymerisation hergestellte Elastomere (d. h. z. B. mit Amin und Hydroxyl endständig funktionalisierte Elastomere) und auch mit Lithium produzierte, durch Lösungspolymerisation hergestellte Elastomere mit Einheiten, die von Isopren, 1,3-Butadien und Styrol abgeleitet sind, die mit Zinntetrachlorid oder Siliciumtetrachlorid gekuppelt worden sind, beinhalten.

[0018] Den Fachleuten auf dem Gebiet ist es ohne weiteres verständlich, dass die Kautschukzusammensetzung durch Verfahren; die in der Technik der Kautschukcompoundierung allgemein bekannt sind, compoundiert werden, wie Mischen der verschiedenen Schwefel-vulkanisierbaren Kautschukbestandteile mit verschiedenen, in herkömmlicher Weise verwendeten Additivmaterialien, wie z. B. Vulkanisationshilfsstoffen, wie Schwefel, Aktivatoren, Verzögerern und Beschleunigern, Verarbeitungsadditiven, wie Ölen, Harzen, einschließlich klebrigmachender Harze, Haftvermittlern und Weichmachern, Füllstoffen, Pigmenten, Fettsäure, Zinkoxid, Wachsen, Antioxidationsmitteln und Ozonschutzmitteln, Peptisermitteln und Verstärkungsmaterialien, wie z. B. Ruß. Wie den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt, werden die vorstehend genannten Additive in Abhängigkeit vom beabsichtigten Gebrauch des Schwefel-vulkanisierbaren und Schwefel-vulkanisierten Materials (Gummis) ausgewählt und in herkömmlicher Weise in gewöhnlichen Mengen verwendet.

[0019] Die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann gewöhnliche Mengen an bekannten Kaut-

schukchemikalien enthalten.

[0020] Typische Mengen von klebrigmachenden Harzen, falls verwendet, können 0,5 bis 10 ThK, gewöhnlich 1 bis 5 ThK, umfassen. Typische Mengen von Verarbeitungshilfsstoffen umfassen 1 bis 50 ThK. Derartige Verarbeitungshilfsstoffe können z. B. aromatische, naphthenische und/oder paraffinische Verarbeitungöle beinhalten. Typische Mengen von Antioxidationsmitteln umfassen 1 bis 5 ThK. Veranschaulichende Antioxidationsmittel können z. B. Diphenyl-p-phenylen diamin und andere, wie z. B. solche, die in The Vanderbilt Rubber Handbook (1978), S. 344 bis 346, offenbart sind, sein. Typische Mengen von Ozonschutzmitteln umfassen 1 bis 5 ThK. Typische Mengen von Fettsäuren, falls verwendet, welche gewöhnlich hauptsächlich Stearinsäure umfassen, umfassen 0,5 bis 3 ThK. Typische Menge von Zinkoxid umfassen 2 bis 5 ThK. Typische Mengen von Wachsen umfassen 1 bis 5 ThK. Häufig werden mikrokristalline Wachse verwendet. Typische Mengen von Peptisiermitteln umfassen 0,1 bis 1 ThK. Typische Peptisiermittel können z. B. Pentachlorthiophenol und Dibenzamidodiphenyldisulfid sein.

[0021] 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. Das Schwefelvulkanisationsmittel ist vorzugsweise elementarer Schwefel. Wie den Fachleuten auf dem Gebiet bekannt, werden Schwefelvulkanisationsmittel in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 4 ThK oder sogar unter einigen Umständen bis zu 8 ThK verwendet, wobei ein Bereich von 1,5 bis 2,5, manchmal 2 bis 2,5, bevorzugt ist.

[0022] Beschleuniger werden verwendet, um die Zeit und/oder die Temperatur zu steuern, die zur Vulkanisation erforderlich sind, und um die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. In einer Ausführungsform kann ein einzelnes Beschleunigersystem verwendet werden, d. h. ein primärer Beschleuniger. Gewöhnlich und bevorzugt werden ein oder mehrere primäre Beschleuniger in Gesamtmengen im Bereich von 0,5 bis 4 ThK, vorzugsweise 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 von 0,05 bis 5 ThK verwendet wird, um zu aktivieren und die Eigenschaften des Vulkanisats zu verbessern. Man kann erwarten, dass Kombinationen dieser Beschleuniger eine synergistische Wirkung auf die Eigenschaften bilden, die etwas besser sind als jene, die durch die Verwendung jedes Beschleunigers allein erzeugt werden. Daneben können Beschleuniger mit verzögter Wirkung verwendet werden, die bei normalen Verarbeitungstemperaturen nicht beeinflusst werden, aber eine zufriedenstellende Vulkanisation bei gewöhnlichen Vulkanisationstemperaturen zeigen. Es können auch Vulkanisationsverzögerer 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. Der primäre Beschleuniger ist vorzugsweise ein Sulfenamid. Wenn ein zweiter Beschleuniger verwendet wird, handelt es sich bei dem sekundären Beschleuniger vorzugsweise um eine Guanidin-, Dithiocarbamat- oder Thiuramverbindung.

[0023] Die Anwesenheit und die relativen Mengen der meisten der obigen Additive werden nicht als ein Aspekt der vorliegenden Erfindung angesehen, die hauptsächlich auf den Gebrauch der vorstehend genannten Reversionsschutzverbindung gerichtet ist.

[0024] Die Kautschukzusammensetzung kann und wird bevorzugt hergestellt durch Mischen des Kautschuks auf Dienbasis, von Rußsorten und anderen Kautschuk-Compoundierbestandteilen, ausgenommen der Kautschukvulkanisationsmittel, in mindestens einer folgenden Mischstufe mit mindestens einem mechanischen Mixer, die gewöhnlich als "nicht-produktive" Mischstufe(n) bezeichnet werden, auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 180°C für 1 bis 4 min und anschließend einer Endmischstufe, bei der Vulkanisationsmittel, wie Schwefel und Beschleuniger, zugegeben und damit 1 bis 4 min auf eine Temperatur im Bereich von 90 bis 120°C gemischt werden. Die Ausdrücke "nicht-produktive" und "produktive" Mischstufen sind den Fachleuten auf dem Gebiet des Kautschukmischens wohlbekannt.

[0025] Es ist verständlich, dass die Kautschukzusammensetzung gewöhnlich auf eine Temperatur unter etwa 40°C zwischen den vorstehend genannten Mischstufen abgekühlt wird.

[0026] Es ist ferner verständlich, dass die vorstehend genannte Zeitdauer für die erforderliche Temperaturaufrechterhaltung für das oder die Mischverfahren während der nicht-produktiven Mischstufen z. B. durch (i) Einstellen der Motorgeschwindigkeit des Mischer, d. h. Reduzieren der Motorgeschwindigkeit nach Erreichung der gewünschten Temperatur der Kautschukzusammensetzung, in einem drehzahlgeregelten Mischer oder durch (ii) Ausnutzen von 2 oder mehr Mischstufen, die ausreichen, um die Zeitanforderung für die vorstehend genannte maximale Mischtemperaturaufrechterhaltung zu erfüllen, bewerkstelligt werden kann.

[0027] Die Vulkanisation der Kautschukzusammensetzung für die vorliegende Erfindung wird allgemein bei gewöhnlichen Temperaturen im Bereich von 100 bis 200°C durchgeführt. Die Vulkanisation wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 110 bis 180°C, gewöhnlich bei 150°C, durchgeführt. Alle gewöhnlichen Vulkanisationsverfahren können verwendet werden, wie z. B. Erwärmen in einer Presse oder einem Formwerkzeug, Erwärmen mit überhitztem Dampf oder Warmluft oder in einem Salzbad.

[0028] Durch Vulkanisation der Schwefel-vulkanisierten Zusammensetzung kann die Kautschukzusammensetzung der Erfindung für verschiedene Zwecke verwendet werden. Zum Beispiel kann die Schwefel-vulkanisierte Kautschukzusammensetzung in Form einer Lauffläche für einen Luftreifen vorliegen, der Gegenstand der Erfindung ist. Diese Reifen können durch verschiedene Verfahren, die bekannt sind und den Fachleuten auf dem Gebiet ohne weiteres ersichtlich sind, aufgebaut, geformt, formgepresst und vulkanisiert werden. Es ist verständlich, dass der Reifen ein Personenwagenreifen, ein Flugzeugreifen, ein Lastwagenreifen usw. sein kann. Der Reifen ist vorzugsweise ein Personenwagenreifen. Bei dem Reifen kann es sich auch um einen Gürtel- oder Diagonalreifen handeln, wobei ein Gürtelreifen bevorzugt ist.

[0029] Die Erfindung kann unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele besser verstanden werden, in denen sich Teile und Prozentgehalte auf das Gewicht beziehen, sofern nicht anders angegeben.

BEISPIEL 1

[0030] In diesem Beispiel liegen Kautschukzusammensetzungen vor und werden hier als Kontrollbeispiel A, Beispiel B und Beispiel C identifiziert.

[0031] Kontrollprobe A ist eine Kautschukzusammensetzung, die einen durch Lösungspolymerisation hergestellten Styrol/Butadien-Copolymerkautschuk (S-SBR) und Polyestersebacat umfasst. Beispiel B ist eine ähnliche Kautschukzusammensetzung, außer dass sie Pentaerythrittetraabzoat (PTB) anstelle von Polyestersebacat enthält. Probe C ist eine ähnliche Kautschukzusammensetzung, außer dass sie Pentaerythrittetakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) (PTHC) anstelle von Polyestersebacatumfasst.

[0032] Die Kautschukzusammensetzungen wurden durch Mischen der Bestandteile in mehreren Stufen hergestellt, d. h. in einer nicht-produktiven Stufe (ohne die Vulkanisationsmittel) und anschließend durch eine produktive Mischstufe (für die Vulkanisationsmittel), dann wurde die sich ergebende Zusammensetzung unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur vulkanisiert.

[0033] Für die nicht-produktive Mischstufe, bei welcher der oder die Beschleuniger und die Schwefelvulkanisationsmittel fehlen, die in der produktiven Endmischstufe zugemischt (zugegeben) werden, werden die Bestandteile, einschließlich der Elastomere, für etwa 4 min auf eine Temperatur von etwa 160°C in einem Kautschuk-Innenmischer gemischt. In einer produktiven Endmischstufe werden die Vulkanisationsmittel mit der Kautschukzusammensetzung (Mischung) in einem Kautschuk-Innenmischer für etwa 3 min auf eine maximale Temperatur von etwa 110°C gemischt, d. h., der oder die Beschleuniger und Schwefel.

[0034] Die sich ergebenden Kautschukzusammensetzungen wurden dann bei einer Temperatur von etwa 150°C für etwa 18 min vulkanisiert.

[0035] Die folgende Tabelle 1 betrifft die Bestandteile, die für die Kautschukzusammensetzungen verwendet werden.

TABELLE 1

| <u>Material</u> | <u>Teile</u> | | |
|---|------------------------------|----------------|----------------|
| | <u>Kontroll- probe A</u> | <u>Probe B</u> | <u>Probe C</u> |
| <u>nicht-produktive Mischstufe</u> | | | |
| Elastomer E-SBR ¹ | 137,5 | 137,5 | 137,5 |
| Ruß ² | 90 | 90 | 90 |
| Phenol/Formaldehyd-Harz ³ | 10 | 10 | 10 |
| Alkylphenol-Acetylen-Harz ⁴ | 15 | 15 | 15 |
| Zinkoxid | 2 | 2 | 2 |
| Antioxidationsmittel ⁵ | 1 | 1 | 1 |
| Stearinsäure | 1 | 1 | 1 |
| Polyestersebacat ⁶ | 10 | 0 | 0 |
| PTHC ⁷ | 0 | 0 | 10 |
| PTB ⁸ | 0 | 10 | 0 |
| <u>produktive Mischstufe</u> | | | |
| ein oder mehrere Beschleuniger ⁹ | 2,7 | 2,7 | 2,7 |
| Schwefel | 1 | 1 | 1 |

¹Styrol/Butadien-Kautschuk, erhalten von The Goodyear Tire & Rubber Company, hergestellt durch kalte Emulsionspolymerisation bei 10°C oder niedriger und mit 40% Styrol und 37,5 ThK aromatischem Öl auf Basis des E-SBR (z. B. 137,5 Gew.-Teile enthalten 100 Gew.-Teile Kautschuk-Kohlenwasserstoff oder das E-SBR).

²Ruß N234, eine ASTM-Bezeichnung.

³Formaldehyd/Resorcin-Harz mit einem Erweichungspunkt von 110°C, erhalten als CRJ-418 von Schenectady Chemical Company.

⁴Ein Alkylenphenol-Acetylen-Copolymerharz, erhalten als pulvriges Koresin von BASF Wyandotte Chemical Corp.

⁵Polymerisiertes 1,2-Dihydro-2,2,4-trimethylchinolin, das auch als AgeRite Resin D bezeichnet wird, wenn es von Vanderbilt erhalten wird.

⁶Weichmacher, erhalten als Plasthall P-1070 von CP Hall Company, für das ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von etwa 2.000, eine Verseifungszahl von etwa 595 und ein Schmelzpunkt von -22°C (Test Nr. AOCS TR1A-164) angegeben wird.

⁷Pentaerythrittetraakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), erhalten von Aldrich Chemical Company.

⁸Pentaerythrittetrabenzoat, erhalten von Aldrich Chemical Company.

⁹Sulfenamid- und Guanidin-Beschleuniger.

[0036] Die physikalischen Eigenschaften der sich ergebenden vulkanisierten Kautschukzusammensetzungen sind in der folgenden Tabelle 2 gezeigt. Es wird davon ausgegangen, dass die verschiedenen Tests den Fachleuten auf dem Gebiet der Analyse wohlbekannt sind.

TABELLE 2

| | <u>Kontroll- probe A</u> | <u>Probe B</u> | <u>Probe C</u> |
|---------------------------------------|------------------------------|----------------|----------------|
| Zugfestigkeit (MPa) | 15,2 | 15,0 | 15,8 |
| Reißdehnung (%) | 578 | 590 | 595 |
| 300% Modul (MPa) | 6,7 | 6,6 | 6,8 |
| <u>Härte</u> | | | |
| Shore A bei 23°C | 80,2 | 83,7 | 82,3 |
| Shore A bei 100°C | 52,3 | 50,8 | 51,3 |
| <u>MDR-Rheometer (150°C, Daten)</u> | | | |
| maximales Drehmoment (dNm) | 7,1 | 9,2 | 9,1 |
| minimales Drehmoment (dNm) | 2,7 | 2,4 | 2,7 |
| delta Drehmoment | 4,5 | 6,8 | 6,4 |
| T90 (min) | 10,0 | 13,2 | 14,1 |
| T1 (min) | 4,4 | 4,9 | 4,9 |
| <u>Strebler-Kontakteigenhaftung</u> | | | |
| mittlere Belastung (MPa) ¹ | 8,2 | 46,6 | 49,9 |

¹Der Vergleich der Kontakthaftung für die Proben erfolgte für die Kontakthaftung der betreffenden Probenzusammensetzung an sich selbst bei 120°C. Höhere Werte sind bevorzugt. In der obigen Tabelle 2 ist z. B. ersichtlich, dass sich die Werte für die Kontakthaftung für Probe B und Probe C um 468 bzw. 508% im Vergleich zur Kontrollprobe A erhöhten. Daher wird hier davon ausgegangen, dass die Kautschukzusammensetzungen von den Proben B und C beständiger gegen Rissfortpflanzung sind.

[0037] Der Ausdruck "Kontakteigenhaftung" bezieht sich auf einen Wert in Newton für die Grenzflächenhaftung durch Abziehen einer Kautschukzusammensetzung von einer anderen (dem gleichen Kautschukcompound in diesem Fall) im rechten Winkel zu einem nicht gezogenen Gummi, wobei beide Enden der Kautschukproben mit einem Winkel von 180°C zueinander unter Verwendung eines Instron-Instruments voneinander abgezogen werden. Die Kontaktfläche der beiden Kautschuke wird durch Plazierung einer Mylar-Folie zwischen den beiden Testproben bestimmt, wobei ein herausgeschnittener Bereich der Mylar-Folie es zulässt, dass die beiden Proben während der Vulkanisation der Proben miteinander in Kontakt kommen. Die Proben werden dann voneinander abgezogen und die Kraft in Newton gemessen. Eine weitere Referenz für diesen oder einen ähnlichen Test kann z. B. in US-A-5310921 und in ASTM D4393 gefunden werden, außer dass eine Probenbreite von 1,3 cm verwendet wird und eine klare Mylar-Folie mit einem herausgeschnittenen Fenster mit einer Breite von 5 mm, zwischen den Testproben eingeführt wird.

[0038] Aus Tabelle 2 ist ohne weiteres ersichtlich, dass die Zug- und Moduleigenschaften der Kautschukzusammensetzung, von denen hier ausgegangen wird, dass sie die Steifigkeit des Compounds betreffen, beibehalten werden, wenn die Kontakthaftung für die Proben B und C, die das Pentaerythrit-Derivat enthalten, im Vergleich zur Kontrollprobe A erhöht wird.

[0039] Das wird hier als bedeutsam angesehen, da man andernfalls erwarten würde, dass eine Reifenlauffläche von derartigen Kautschukzusammensetzungen von Probe B und Probe C mindestens eine gleichwertige oder möglicherweise eine geringere Reißfestigkeit und damit eine größere Neigung zum Abblättern und Ausbrechen, welche das Reißen betreffende Eigenschaften von Laufflächen sind, zeigen, wobei es bekannt ist, dass dies den Fachleuten auf dem Gebiet der Reifenlaufflächen wohlbekannt ist.

[0040] Aus Tabelle 2 ist auch ersichtlich, dass der Vulkanisationszustand und das delta Drehmoment der Kautschukzusammensetzung für die Probe B und die Probe C der Kautschukzusammensetzung mit dem Pentaerythrit-Derivat beibehalten worden ist. Dies wird hier als bedeutsam angesehen, weil darauf hingewiesen wird, dass die Haltbarkeit der Kautschukzusammensetzung beibehalten wird.

[0041] Tatsächlich demonstriert die Zugabe der Pentaerythrit-Derivate eine festgestellte bedeutsame Verbesserung in der Reißfestigkeit für Probe B und für Probe C im Vergleich zur Kontrollprobe A, was hier als vorteilhaft angesehen wird, um die allgemeine Zähigkeit eines Reifens mit einer Lauffläche aus derartigen Zusammensetzungen beizubehalten.

[0042] Die Zugabe der Pentaerythrit-Derivate demonstriert eine beobachtete bedeutsame Verbesserung in der Rheometer-Anvulkanisationszeit (T1-Zeiten größer) für Probe B und für Probe C im Vergleich zur Kontrollprobe A, was hier als vorteilhaft angesehen wird, um die Eindringung in eine Komponente von einem Reifen zu verhindern, welche eine derartige Gummizusammensetzung umfasst, wie z. B. eine Reifenlauffläche.

Patentansprüche

1. Kautschukzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie, bezogen auf Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Elastomer (ThK), umfasst
 - (A) 100 Gew.-Teile mindestens eines Elastomers auf Dienbasis,
 - (B) 1 bis 20 ThK, alternativ 5 bis 15 ThK, von:
 - (1) Pentaerythrittetraabzoat (PTB) oder
 - (2) Pentaerythrittetraakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) (PTHC) und
 - (C) 1 bis 20 ThK Polyestersebacat mit einem Molekulargewicht in einem Bereich von 1.000 bis 3.000, sofern es einen Schmelzpunkt unter 0°C aufweist.
2. Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv Pentaerythrittetraabzoat ist.
3. Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv Pentaerythrittetraakis(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) ist.
4. Kautschukzusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet als Schwefel-vulkanisierte Kautschukzusammensetzung.
5. Erzeugnis mit mindestens einer Komponente, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie die Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 4 umfasst.
6. Reifen mit mindestens einer Komponente, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 4 umfasst.
7. Reifen mit einer Lauffläche, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Kautschukzusammensetzung nach Anspruch 1 umfasst.
8. Reifen mit einer Lauffläche umfassend die Kautschukzusammensetzung von Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Elastomer ausgewählt ist aus mindestens einem von Homopolymeren von Isopren und 1,3-Butadien und Copolymeren von Isopren und 1,3-Butadien und Copolymeren von mindestens einem von Isopren und 1,3-Butadien mit Styrol.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen