



(10) **DE 11 2017 006 639 T5** 2019.09.26

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2018/123121**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜG)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2017 006 639.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2017/026441**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.07.2017**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **05.07.2018**

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **26.09.2019**

(51) Int Cl.: **C08J 3/22 (2006.01)**
C08C 1/14 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2016-256577 **28.12.2016** **JP**

(74) Vertreter:
CBDL Patentanwälte, 47051 Duisburg, DE

(71) Anmelder:
Toyo Tire Corporation, Itami-shi, Hyogo, JP

(72) Erfinder:
Konno, Yuya, Itami-shi, Hyogo, JP

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES NASSEN KAUSCHUKMASTERBATCHES**

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches unter Verwendung von mindestens einem Kautschukpulver, einem Füllstoff, einem Dispergierungslösungsmittel und einer Kautschuklatexlösung als Ausgangsmaterialien umfasst einen Schritt (I) des Zugebens von mindestens einem Teil der Kautschuklatexlösung zu dem Dispergierungslösungsmittel zum Zeitpunkt des Dispergierens des Kautschukpulvers in dem Dispergierungslösungsmittel, um eine Kautschukpulverlösung herzustellen, die das Kautschukpulver enthält, an dem Kautschuklatexpartikel haften, einen Schritt (II) des Zugebens des Füllstoffs zu der Kautschukpulverlösung und des Mischens der Lösung und des Füllstoffs miteinander, um eine kautschukpulverhaltige Aufschlämmungslösung herzustellen, und einen Schritt (III) des Mischens der kautschukpulverhaltigen Aufschlämmungslösung mit einem Rest der Kautschuklatexlösung und dann des Verfestigens/Trocknens der resultierenden Mischung.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches unter Verwendung von mindestens einem Kautschukpulver, einem Füllstoff, einem Dispergierungslösungsmittel und einer Kautschuklatexlösung als Ausgangsmaterialien.

STAND DER TECHNIK

[0002] Bisher wurden Altreifen und andere Kautschukproduktabfälle wiederverwendet und als Brennstoffe beispielsweise in Zementfabriken verwendet. In den letzten Jahren wurde unter Berücksichtigung von Umweltproblemen ein Materialrecycling empfohlen, bei dem Altreifen und anderes pulverisiert werden und das resultierende Material, so wie es ist, als Kautschukteile oder Kautschukpulver verwendet wird. Wenn jedoch Kautschukpulver, das durch Pulverisieren von Altreifen oder anderem zu feinen Teilchen erhalten wird, mit einem neuen Kautschuk gemischt wird, tritt das folgende Problem auf: Ein vulkanisierter Kautschuk, der durch Vulkanisieren der resultierenden Kautschukzusammensetzung erhalten wird, verschlechtert sich in seinen physikalischen Eigenschaften, beispielsweise der Reißfestigkeit.

[0003] Abgesehen von dem Vorstehenden ist es bisher in der Kautschukindustrie bekannt, dass bei der Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, die einen Füllstoff wie Ruß enthält, ein nasser Kautschuk-Masterbatch verwendet wird, um die Verarbeitbarkeit der Zusammensetzung und die Dispergierbarkeit des Füllstoffs darin zu verbessern. Diese Technik ist eine Technik, bei der der Füllstoff und ein Dispergierungslösungsmittel zuvor in einem vorbestimmten Verhältnis miteinander gemischt werden, der Füllstoff durch mechanische Kraft in dem Dispergierungslösungsmittel dispergiert wird, die resultierende füllstoffhaltige Aufschlämmlösung mit einer Kautschuklatexlösung in einer flüssigen Phase gemischt wird, ein Verfestigungsmittel wie eine Säure nach dem Mischen der Mischung zugegeben, um die Mischung zu verfestigen, die verfestigte Mischung gesammelt und die Mischung dann getrocknet wird. Die Verwendung des nassen Kautschuk-Masterbatches führt zu einer Kautschukzusammensetzung, bei der die Dispergierbarkeit des Füllstoffs darin und die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks, wie z. B. Reißfestigkeit, besser sind als bei Verwendung eines Kautschuk-Trockenmasterbatches, der durch Mischen eines Füllstoffs und eines Kautschuks in einer festen Phase erzielt wird.

[0004] Es gibt Techniken zum Mischen eines Kautschukpulvers in einen nassen Masterbatch aus Kautschuk. Beispielsweise beschreibt das nachstehend genannte Patentedokument 1 eine Technik zum Mischen eines Kautschuklatex mit einer Aufschlämmlösung, in der ein Füllstoff und ein Kautschukpulver zuvor in Wasser dispergiert werden. Darüber hinaus berichtet das nachstehend genannte Patentedokument 2 über die folgende Technik: ein Verfahren zur Herstellung eines nassen Masterbatches aus Naturkautschuk, das mindestens einen Schritt des Mischens eines Naturkautschuklatex mit einer Aufschlämmlösung umfasst, bei dem Ruß zuvor in Wasser dispergiert wird. Dieses Verfahren ist ein Verfahren, bei dem 1 bis 40 Gewichtsteile eines pulverförmigen Kautschuks mit den anderen Rohstoffen in Herstellungsschritten des Masterbatches gemischt werden, bis die Rohstoffe getrocknet sind.

DOKUMENTE DES STANDES DER TECHNIK

Patentedokumente

Patentedokument 1: JP-A-2007-217677

Patentedokument 2: JP-A-2007-231153

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

VON DER ERFINDUNG ZU LÖSENDE AUFGABE

[0005] Die Erfinder haben jedoch eifrige Nachforschungen angestellt, um herauszufinden, dass ein nasser Kautschuk-Masterbatch, der durch jedes der in den oben genannten Patentedokumenten beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten wird, noch nicht mit Leichtigkeit einen Nachteil einschränken kann, der auftritt, wenn das Kautschukpulver zu dem Masterbatch gemischt wird, d.h. eine Verschlechterung des resultierenden vulkanisierten Kautschuks in den physikalischen Eigenschaften des Kautschuks, insbesondere der Reißfestigkeit.

[0006] In Anbetracht der oben genannten aktuellen Situation wurde die vorliegende Erfindung gemacht. Eine Aufgabe davon ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches bereitzustellen, der ein gleichmäßig verteiltes Kautschukpulver enthält und der ein Ausgangsmaterial für einen vulkanisierten Kautschuk ist, der eine ausgezeichnete Reißfestigkeit aufweist.

MITTEL ZUR LÖSUNG DER AUFGABE

[0007] Die Aufgabe kann durch die vorliegende Erfindung wie nachstehend beschrieben gelöst werden. Dementsprechend ist das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches ein Verfahren zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches, wobei als Rohmaterialien mindestens ein Kautschukpulver, ein Füllstoff, ein Dispergierungslösungsmittel und eine Kautschuklatexlösung verwendet werden, umfassend: einen Schritt (I) des Zugebens von mindestens einem Teil der Kautschuklatexlösung zum Dispergierungslösungsmittel zum Zeitpunkt des Dispergierens des Kautschukpulvers in dem Dispergierungslösungsmittel, um eine Kautschukpulverlösung herzustellen, die das Kautschukpulver enthält, an dem Kautschuklatexpartikel haften, einen Schritt (II) des Zugebens des Füllstoffs zu der Kautschukpulverlösung und des Mischens der Lösung und des Füllstoffs miteinander, um eine kautschukpulverhaltige Aufschlammungslösung herzustellen, und einen Schritt (III) des Mischens der kautschukpulverhaltigen Aufschlammungslösung mit einem Rest der Kautschuklatexlösung und dann des Verfestigens/Trocknens der resultierenden Mischung.

[0008] Gemäß dem Herstellungsverfahren wird zum Dispergieren eines Kautschukpulvers in einem Dispergierungslösungsmittel mindestens ein Teil einer Kautschuklatexlösung zu dem Dispergierungslösungsmittel zugegeben, um eine Kautschukpulverlösung herzustellen, die das Kautschukpulver enthält, an dem Kautschuklatexpartikel haften (Schritt (I)). Auf diese Weise wird eine sehr dünne Latexphase auf einem Teil oder der gesamten Oberfläche des Kautschukpulvers erzeugt. Wenn also das Kautschukpulver mit dem Rest der Kautschuklatexlösung in Schritt (III) gemischt werden soll, kann verhindert werden, dass das Kautschukpulver erneut aggregiert. Infolgedessen kann das Kautschukpulver gleichmäßig dispergiert werden, um einen nassen Kautschuk-Masterbatch herzustellen, der das Kautschukpulver auch im Laufe der Zeit mit ausgezeichneter Dispersionsstabilität enthält. Infolgedessen erlaubt die vorliegende Erfindung, die durch die Mischung des Kautschukpulvers hervorgerufene Verschlechterung des resultierenden vulkanisierten Kautschuks in seinen physikalischen Eigenschaften zu beschränken, um so einen nassen Kautschuk-Masterbatch herzustellen, der ein Rohmaterial des vulkanisierten Kautschuks ist, der hinsichtlich seiner Reißfestigkeit ausgezeichnet ist.

[0009] Bei diesem Verfahren zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches ist es bevorzugt, dass eine Feststoff-(Kautschuk)-Menge in der Kautschuklatexlösung, die in Schritt (I) zugefügt wird, 0,25 bis 20 Massen-% des Kautschukpulvers beträgt. In Schritt (I) beträgt die Feststoff-(Kautschuk)-Konzentration in der zuzugebenden Kautschuklatexlösung vorzugsweise 0,2 bis 5 Massen-%. Auf diese Weise ist das Kautschukpulver besonders gut dispergierbar, so dass der schließlich erhaltene vulkanisierte Kautschuk insbesondere in der Reißfestigkeit verbessert wird.

[0010] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, die mindestens einen nassen Kautschuk-Masterbatch enthält, bei dem der nasse Kautschuk-Masterbatch durch irgendeines der oben beschriebenen Herstellungsverfahren hergestellt wird. Dieses Herstellungsverfahren erlaubt die Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, in der das Kautschukpulver eine hervorragende Dispergierbarkeit aufweist, um so den schließlich erhaltenen vulkanisierten Kautschuk hinsichtlich seiner Zugfestigkeit zu verbessern.

VERFAHREN ZUM AUSFÜHREN DER ERFINDUNG

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zum Zeitpunkt des Dispergierens eines Kautschukpulvers in einem Dispergierungslösungsmittel mindestens ein Teil einer Kautschuklatexlösung zu dem Dispergierungslösungsmittel zugegeben, um eine Aufschlammungslösung herzustellen, die das Kautschukpulver enthält, an dem Kautschuklatexpartikel haften (Schritt (I)), dann wird der resultierenden Kautschukpulverlösung ein Füllstoff zugesetzt und die Lösung und der Füllstoff werden miteinander vermischt (Schritt (II)), und dann wird die resultierende kautschukpulverhaltige Aufschlammungslösung mit einem Rest der Kautschuklatexlösung gemischt, und dann wird die resultierende Mischung verfestigt/getrocknet (Schritt (III)).

[0012] Das in der vorliegenden Erfindung verwendbare Kautschukpulver ist vorzugsweise ein Kautschukpulver, das zumindest teilweise vulkanisiert wurde. Wenn Umweltprobleme in Betracht gezogen werden, ist das Kautschukpulver vorzugsweise ein Kautschukpulver, das durch Pulverisieren von regeneriertem Kautschuk er-

halten wird, der unter Verwendung eines gebrauchten Reifens als Rohmaterial erhalten wird. Wenn die Zugfestigkeit und die Reißfestigkeit des resultierenden vulkanisierten Kautschuks sowie die Verarbeitbarkeit des resultierenden Reifenelements berücksichtigt werden, beträgt der Partikeldurchmesser des resultierenden Kautschukpulvers vorzugsweise 100 Mesh oder weniger, bevorzugter 200 Mesh oder weniger, wobei „Mesh“ gemäß ASTM D5644-01 definiert ist.

[0013] Bei der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Füllstoff auf einen anorganischen Füllstoff, der üblicherweise in der Kautschukindustrie verwendet wird, wie Ruß, Siliciumdioxid, Ton, Talk, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Aluminiumhydroxid. Von diesen anorganischen Füllstoffen ist Ruß in der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt verwendbar.

[0014] Die Art des Rußes ist eine Rußart, die üblicherweise in der Kautschukindustrie verwendet wird, wie SAF, ISAF, HAF, FEF oder GPF. Die Rußspezies kann eine elektrisch leitende Rußspezies sein, wie Acetylenruß oder Ketchenruß. Die Rußspezies kann jedwede granuliert Rußspezies sein, die unter Berücksichtigung der Handhabbarkeit der Rußspezies üblicherweise in der Kautschukindustrie granuliert wurde, oder eine nicht granuliert Rußart.

[0015] Das Dispergierungslösungsmittel ist besonders bevorzugt Wasser und kann beispielsweise Wasser sein, das ein organisches Lösungsmittel enthält.

[0016] Als Kautschuklatexlösung können eine Naturkautschuklatexlösung und eine synthetische Kautschuklatexlösung verwendet werden.

[0017] Die Naturkautschuklatexlösung ist ein Naturprodukt, das auf einer metabolischen Wirkung von Pflanzen basiert, und ist vorzugsweise eine Latexlösung auf Naturkautschuk/Wasser-Basis, in der ein Dispergierungslösungsmittel insbesondere Wasser ist. Das zahlenmittlere Molekulargewicht des Naturkautschuks in dem in der vorliegenden Erfindung verwendeten Naturkautschuklatex beträgt vorzugsweise 2.000.000 oder mehr, bevorzugter 2.500.000 oder mehr. Die Latexlösung aus synthetischem Kautschuk ist beispielsweise eine Latexlösung, in der ein Kautschuk durch Emulsionspolymerisation hergestellt ist. Beispiele für diesen Kautschuk umfassen Styrol-Butadien-Kautschuk, Butadien-Kautschuk, Nitrilkautschuk und Chloropren-Kautschuk.

[0018] Im Folgenden wird das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches beschrieben. Bei der vorliegenden Ausführungsform handelt es sich bei der Beschreibung insbesondere um ein Beispiel der Verwendung von Ruß als Füllstoff und der Verwendung einer Naturkautschuklatexlösung als Kautschuklatexlösung. In Bezug auf die Naturkautschuklatexlösung können die Folgenden verwendet werden, ohne dass sie voneinander unterschieden werden: ein konzentrierter Latex, ein frischer Latex, Feldlatex genannt, und andere.

[0019] Das Herstellungsverfahren umfasst einen Schritt (I) des Zugebens von mindestens einem Teil einer Kautschuklatexlösung zu dem Dispergierungslösungsmittel zum Zeitpunkt des Dispergierens des Kautschukpulvers in dem Dispergierungslösungsmittel, um eine Kautschukpulverlösung herzustellen, die das Kautschukpulver enthält, an dem Kautschuklatexteilchen anhaften, einen Schritt (II) des Zugebens von Füllstoff zu der Kautschukpulverlösung und des Mischens der Lösung und des Füllstoffs miteinander, um eine kautschukpulverhaltige Aufschlammungslösung herzustellen, und einen Schritt (III) des Mischens der kautschukpulverhaltigen Aufschlammungslösung mit einem Rest der Kautschuklatexlösung und dann des Verfestigens/Trocknens der resultierenden Mischung.

Schritt (I)

[0020] In Schritt (I) wird zum Zeitpunkt des Dispergierens eines Kautschukpulvers in einem Dispergierungslösungsmittel mindestens ein Teil einer Kautschuklatexlösung zu dem Dispergierungslösungsmittel zugegeben, um eine Kautschukpulverlösung herzustellen, die das Kautschukpulver enthält, an dem Naturkautschuklatexpartikel anhaften. Bei der Naturkautschuklatexlösung ist es möglich, die Lösung vorher mit dem Dispergierungslösungsmittel zu mischen und dann das Kautschukpulver dazuzugeben, um das Kautschukpulver in der Mischung zu dispergieren. Es ist auch zulässig, das Kautschukpulver dem Dispergierungslösungsmittel zuzugeben und anschließend das Kautschukpulver in dem Dispergierungslösungsmittel zu dispergieren, während die Naturkautschuklatexlösung dem Dispergierungslösungsmittel bei einer vorbestimmten Zugabegeschwindigkeit zugegeben wird, oder das Kautschukpulver dem Dispergierungslösungsmittel zuzugeben und als nächstes das Kautschukpulver in dem Dispergierungslösungsmittel zu dispergieren, während ein vorbestimmtes Volumen der Naturkautschuklatexlösung dem Dispergierungslösungsmittel mehrmals durch voneinander

ander getrennte Arbeitsgänge zugesetzt wird. Durch Dispergieren des Kautschukpulvers in dem Dispergierlösungsmittel in Gegenwart der Naturkautschuklatexlösung kann die Kautschukpulverlösung hergestellt werden, die das Kautschukpulver enthält, an dem die Naturkautschuklatexpartikel haften. Die Zugabemenge der Naturkautschuklatexlösung in Schritt (I) beträgt beispielsweise 0,075 bis 12 Massen-% der gesamten zu verwendenden Naturkautschuklatexlösung (der Gesamtfractionen dieser Latexlösung, die in Schritt (I) und in Schritt (II)) zugegeben werden).

[0021] In Schritt (I) beträgt die Feststoff-(Kautschuk)-Menge in der zuzugebenden Naturlatexlösung vorzugsweise 0,25 bis 15 Massen-%, bevorzugter 0,5 bis 6 Massen-% des Kautschukpulvers. Die Feststoff-(Kautschuk)-Konzentration in der zuzugebenden Naturkautschuklatexlösung beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5 Massen-%, bevorzugter 0,25 bis 1,5 Massen-%. In diesen Fällen kann ein nasser Kautschuk-Masterbatch hergestellt werden, bei dem sicher bewirkt wird, dass die Naturkautschuklatexpartikel an dem Kautschukpulver anhaften und gleichzeitig der Dispersionsgrad des Kautschukpulvers erhöht ist.

[0022] In Schritt (I) ist das Verfahren zum Mischen des Kautschukpulvers mit dem Dispergierlösungsmittel in Gegenwart der Naturkautschuklatexlösung beispielsweise ein Verfahren zum Dispergieren von Ruß unter Verwendung einer gewöhnlichen Dispergiermaschine, beispielsweise eines stark scherenden Mischers, eines Hochschermischers, eines Homomischers, einer Kugelmühle, einer Perlmühle, eines Hochdruckhomogenisators, eines Ultraschallhomogenisators oder einer Kolloidmühle.

[0023] Der „stark scherende Mischer“ bezeichnet einen Mischer mit einem schnelldrehenden Rotor und einem feststehenden Stator, bei dem der Rotor in einem Zustand gedreht wird, in dem ein präzises Spiel zwischen dem Rotor und dem Stator eingestellt ist, so dass eine hohe Scherwirkung wirkt. Um einen solchen hohen Scherungseffekt zu erzeugen, ist es bevorzugt, den Abstand zwischen dem Rotor und dem Stator auf 0,8 mm oder weniger und die Umfangsgeschwindigkeit des Rotors auf 5 m/s oder mehr einzustellen. Ein solcher Mischer mit hoher Scherung kann ein im Handel erhältliches Produkt sein. Ein Beispiel dafür ist der von einer Firma Silverson hergestellte Mischer, „High Shear Mixer“.

[0024] Bei der vorliegenden Erfindung kann zum Zeitpunkt des Mischens des Kautschukpulvers mit dem Dispergierlösungsmittel in Gegenwart der Naturkautschuklatexlösung zur Herstellung der Kautschukpulverlösung, die das Kautschukpulver enthält, an dem die Naturkautschuklatex-Teilchen haften, ein Tensid hinzugefügt werden, um die Dispergierbarkeit des Kautschukpulvers zu verbessern. Das Tensid kann ein in der Kautschukindustrie bekanntes Tensid sein. Beispiele davon umfassen nichtionische Tenside, anionische Tenside, kationische Tenside und amphotere Tenside. Anstelle des Tensids oder zusätzlich zum Tensid kann ein Alkohol wie Ethanol verwendet werden. Wenn jedoch das Tensid verwendet wird, ist zu befürchten, dass der schließlich erhaltene vulkanisierte Kautschuk seine physikalischen Kautschukeigenschaften verringert. Daher beträgt die Mischmenge des Tensids vorzugsweise 2 Massenteile oder weniger, bevorzugter 1 Massenteil oder weniger für 100 Massenteile Feststoff (Kautschuk) in der Naturkautschuklatexlösung. Es ist bevorzugt, im Wesentlichen kein Tensid zu verwenden.

Schritt (II)

[0025] Der Schritt (II) umfasst Vorgänge des Hinzufügens eines Füllstoffs zu der Kautschukpulverlösung und des Mischens der Lösung und des Füllstoffs miteinander, um eine kautschukpulverhaltige Aufschlammungslösung herzustellen. Es ist zulässig, der Kautschukpulverlösung, so wie sie ist, Ruß zuzusetzen, oder Ruß vorher in dem Dispergierlösungsmittel zu dispergieren und dann das resultierende Produkt in einem Aufschlammungszustand der Kautschukpulverlösung zuzugeben. Außerdem ist es zulässig, dass, wenn Ruß in dem Dispergierlösungsmittel dispergiert wird, mindestens ein Teil der Naturkautschuklatexlösung zugegeben wird, um eine Aufschlammungslösung herzustellen, die den Ruß enthält, an dem Naturkautschuklatex-Partikel haften, wobei dann diese Lösung der Kautschukpulverlösung zugegeben wird.

Schritt (III)

[0026] Der Schritt (III) umfasst einen Vorgang des Mischens der kautschukpulverhaltigen Aufschlammungslösung mit einem Rest der Naturkautschuklatexlösung. Das Verfahren zum Mischen der kautschukpulverhaltigen Aufschlammungslösung mit dem Rest der Naturkautschuklatexlösung in einer flüssigen Phase ist nicht besonders eingeschränkt und ist beispielsweise ein Verfahren zum Mischen der kautschukpulverhaltigen Aufschlammungslösung mit dem Rest der Naturkautschuklatexlösung unter Verwendung einer gewöhnlichen Dispergiermaschine, wie einem stark scherenden Mischer, einem Hochschermischer, einem Homomischer, einer Kugelmühle, einer Perlmühle, einem Hochdruckhomogenisator, einem Ultraschallhomogenisator oder einer

Kolloidmühle. Bei Bedarf kann zum Zeitpunkt des Mischens das gesamte Mischsystem, beispielsweise die Dispergiermaschine, erhitzt werden.

[0027] Im Falle der Betrachtung der Trocknungsdauer und der Nacharbeit in einem Nachschritt ist die Feststoff-(Kautschuk)-Konzentration im Rest der Naturkautschuklatexlösung vorzugsweise höher als die in der Naturkautschuklatexlösung, die in Schritt (I) zugegeben wird. Insbesondere beträgt die Feststoff-(Kautschuk)-Konzentration vorzugsweise 10 bis 60 Massen-%, bevorzugter 20 bis 30 Massen-%.

[0028] In Schritt (III) wird außerdem die kautschukpulverhaltige Aufschlämmungslösung mit dem Rest der Kautschuklatexlösung gemischt und dann wird die Mischung verfestigt/getrocknet. Das Verfahren zum Verfestigen/Trocknen ist zum Beispiel ein Verfestigungs-/Trocknungsverfahren, bei dem ein Verfestigungsmittel in die Mischlösung der kautschukpulverhaltigen Aufschlämmungslösung und den Rest der Kautschuklatexlösung eingearbeitet wird, um das Gemisch zu verfestigen, und das Resultat anschließend getrocknet wird, oder ein Exsikkationsverfahren zum Trocknen der Mischung ohne Verfestigung der Mischung.

[0029] Verwendbare Beispiele des Verfestigungsmittels in dem Verfestigungs-/Trocknungsverfahren umfassen Säuren wie Ameisensäure und Schwefelsäure und Salze wie Natriumchlorid, wobei diese Säuren oder Salze üblicherweise zum Verfestigen einer Kautschuklatexlösung verwendet werden.

[0030] Bei dem Verfahren zum Trocknen der Mischungslösung nach dem Mischen der kautschukpulverhaltigen Aufschlämmungslösung mit dem Rest der Kautschuklatexlösung sind verschiedene Trocknungsmaschinen verwendbar. Beispiele hierfür umfassen einen Ofen, einen Vakuumtrockner und einen Lufttrockner.

[0031] Bei der vorliegenden Erfindung ist es zulässig, ein Koagulationsmittel in die Mischlösung der kautschukpulverhaltigen Aufschlämmungslösung und den Rest der Kautschuklatexlösung einzuarbeiten und dann das resultierende koagulierte Produkt zu ummanteln und zu trocknen. Es ist möglich, als Koagulationsmittel eine als Koagulationsmittel für Kautschuklatexlösungen bekannte Substanz ohne Einschränkung zu verwenden. Spezifische Beispiele dafür umfassen kationische Koagulantien.

[0032] Der nasse Kautschuk-Masterbatch, der durch/nach dem Schritt (III) erhalten wurde, enthält vorzugsweise 1 bis 40 Gewichtsteile des Kautschukpulvers auf 100 Gewichtsteile des Kautschuks. In diesem Fall ist das Kautschukpulver gleichmäßig dispergiert, so dass der Masterbatch ein Ausgangsmaterial für einen vulkanisierten Kautschuk sein kann, der eine ausgezeichnete Reißfestigkeit aufweist.

[0033] Darüber hinaus enthält der nasse Kautschuk-Masterbatch, der durch/nach dem Schritt (III) erhalten wurde, vorzugsweise 70 Gewichtsteile des Füllstoffs oder weniger pro 100 Gewichtsteile des Kautschuks. In diesem Fall kann ein nasser Kautschuk-Masterbatch hergestellt werden, der mit einem guten Gleichgewicht im Dispersionsgrad des Füllstoffs und in der Exothermie und Haltbarkeit eines vulkanisierten Kautschuks, der sich ergibt, wenn dieser Masterbatch vulkanisiert wird, verbessert ist.

[0034] Eine Kautschukzusammensetzung kann im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung durch Mischen eines beliebigen in der Kautschukindustrie üblicherweise verwendeten Mischmittels mit dem durch/nach dem Schritt (III) erhaltenen nassen Masterbatch hergestellt werden. Beispiele des Mittels umfassen ein schwefelhaltiges Vulkanisiermittel, einen Vulkanisationsförderer, Siliciumdioxid, ein Silankopplungsmittel, Zinkoxid, Stearinsäure, ein Vulkanisationsförderungshilfsmittel, ein Vulkanisationsverzögerungsmittel, ein organisches Peroxid, ein Alterungsschutzmittel, Weichmacher wie Wachs und Öl und eine Arbeitshilfe.

[0035] Die Schwefelart als das schwefelhaltige Vulkanisiermittel kann eine gewöhnliche Schwefelart für Kautschuke sein und kann beispielsweise pulverförmiger Schwefel, ausgefallter Schwefel, unlöslicher Schwefel oder stark dispergierbarer Schwefel sein. Der Schwefelgehalt in der erfindungsgemäßen Kautschukzusammensetzung für Reifen beträgt vorzugsweise 0,3 bis 6,0 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile der Kautschukkomponente. Wenn der Schwefelgehalt weniger als 0,3 Masseteile beträgt, weist der vulkanisierte Kautschuk eine geringe Vernetzungsdichte auf, was die Kautschukfestigkeit und anderes verringert. Wenn der Gehalt mehr als 6,0 Gewichtsteile beträgt, wird der vulkanisierte Kautschuk insbesondere hinsichtlich Wärmebeständigkeit und Dauerhaftigkeit verschlechtert. Der Schwefelgehalt beträgt bevorzugter 1,0 bis 4,5 Teile, noch bevorzugter 1,4 bis 2,8 Gewichtsteile für 100 Gewichtsteile der Kautschukkomponente, um zu bewirken, dass der vulkanisierte Kautschuk eine gute Kautschukfestigkeit sicher hält und eine bessere Wärmebeständigkeit und Haltbarkeit aufweist.

[0036] Der Vulkanisationsförderer kann ein Vulkanisationsförderer sein, der üblicherweise zur Kautschukvulkanisation verwendet wird. Beispiele dafür schließen Vulkanisationsförderer vom Sulfenamid-Typ, Thiuram-Typ, Thiazol-Typ, Thioharnstoff-Typ, Guanidin-Typ und Dithiocarbaminsäuresalz-Typ ein. Solche Förderer können einzeln oder in einer geeigneten Mischungsform verwendet werden. Der Gehalt an Vulkanisationsförderern beträgt bevorzugter 1,0 bis 5,0 Gewichtsteile, noch bevorzugter 1,5 bis 4,0 Gewichtsteile für 100 Gewichtsteile der Kautschukkomponente.

[0037] Das Alterungsschutzmittel kann ein Alterungsschutzmittel sein, das üblicherweise für Kautschuke verwendet wird. Beispiele davon umfassen Alterungsschutzmittel vom aromatischen Amintyp, Aminketontypen, Monophenoltypen, Bisphenoltypen, Polyphenoltypen, Dithiocarbaminsäuresalztyp und Thioharnstofftyp. Solche Mittel können einzeln oder in einer geeigneten Mischform verwendet werden. Der Gehalt an Alterungsschutzmittel beträgt bevorzugter 0,3 bis 3,0 Gewichtsteile, noch bevorzugter 0,5 bis 2,0 Gewichtsteile für 100 Gewichtsteile der Kautschukkomponente.

[0038] Die auf die vorliegende Erfindung bezogene Kautschukzusammensetzung kann unter Verwendung einer Mischmaschine, die üblicherweise in der Kautschukindustrie verwendet wird, wie einem Banbury-Mischer, einem Knetter oder einer Walze, zum Mischen und Kneten des nassen Kautschuk-Masterbatches und optionaler Komponenten, wie z.B. schwefelhaltiges Vulkanisiermittel, ein Vulkanisationsförderer, Siliciumdioxid, ein Silankopplungsmittel, Zinkoxid, Stearinsäure, ein Vulkanisationsförderungshilfsmittel, ein Vulkanisationsverzögerungsmittel, ein organisches Peroxid, ein Alterungsschutzmittel, Weichmacher wie Wachs und Öl und einem Anwendungshilfsmittel.

[0039] Das Verfahren zum Mischen der oben genannten einzelnen Komponenten untereinander ist nicht besonders eingeschränkt und kann zum Beispiel eines der folgenden sein: ein Verfahren zum Kneten von Knetkomponenten, die nicht der schwefelhaltige Vulkanisator, der Vulkanisationsförderer und andere auf die Vulkanisation bezogene Komponenten sind, im Voraus, um einen Masterbatch herzustellen, die restlichen Komponenten dazugeben und das Ergebnis weiter zu kneten, ein Verfahren des Hinzufügens der einzelnen Komponenten in beliebiger Reihenfolge zu einer Maschine, wie oben beschrieben, und des anschließenden Knetens des Ergebnisses, und ein Verfahren des gleichzeitigen Hinzufügens aller Komponenten zu derselben Maschine und des Knetens des Ergebnisses.

BEISPIELE

[0040] Nachfolgend wird die Erfindung durch Aufzeigen von Arbeitsbeispielen genauer beschrieben. Die verwendeten Rohstoffe und Geräte sind wie folgt:

(Verwendete Rohstoffe)

- a) Kautschukkomponente: NR: „RSS # 3“ (Tg = -60 °C),
- b) Füllstoff (Ruß (CB)): „SEAST KH“, hergestellt von Tokai Carbon Co., Ltd. (N2SA: 93 m²/g und DBP: 119 cm³/100 g),
- c) Zinkblume: „Zinc Flower No. 1“, hergestellt von Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.,
- d) Alterungsschutzmittel: „NOCRAC 6C“ (N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-Phenyl-P-Phenylendiamin, 6PPD), hergestellt von Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.,
- e) Stearinsäure: „LUNAC S20“, hergestellt von Kao Corp.,
- f) Kautschukpulver: Kautschukpulver 1 (PD 140): „PolyDyne 140“, hergestellt von der Firma Lehigh (gemäß ASTM D5644-01, 120 Mesh (125 µm): < 1 (% zurückgehalten), 140 Mesh (105 µm): < 10 (% zurückgehalten) und minus 200 Mesh (75 µm): > 30 (% zurückgehalten)) und Kautschukpulver 2 (PD 200): „PolyDyne 200“, hergestellt von der Firma Lehigh (gemäß ASTM D5644-01, 170 Mesh (88 µm): < 1 (% zurückgehalten) und 200 Mesh (74 µm): < 10 (% zurückgehalten)),
- g) Schwefel: „POWDERY SULFUR“, hergestellt von Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd., und
- h) Vulkanisationsförderer: „SOXINOL CZ“, hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd.

(Bewertungen)

[0041] Eine vorbestimmte Form wurde verwendet, um jede Kautschukzusammensetzung 30 Minuten bei 150 °C zu erwärmen und zu vulkanisieren. Der resultierende Kautschuk wurde bewertet.

(Zugfestigkeitseigenschaft von vulkanisiertem Kautschuk)

[0042] Gemäß JIS K 6251 wurde der Kautschuk einem Zugtest (unter Verwendung einer Hantel, Modell Nr. 3 bei einer Atmosphärentemperatur von 23 °C) unterworfen. Bei einer Bewertung davon wird der Ergebniswert als ein Index relativ zu einem Wert des Vergleichsbeispiels 1 dargestellt, der als 100 angesehen wird. Da der Kautschuk den größeren Wert hat, zeigt sich, dass der Kautschuk in Zugfestigkeit und Zugverlängerung besser ist.

(Reißfestigkeit von vulkanisiertem Kautschuk)

[0043] Die Reißfestigkeit des Kautschuks wurde gemäß JIS K 6252 gemessen. Bei einer Bewertung davon wird der Ergebniswert als ein Index relativ zu einem Wert des Vergleichsbeispiels 1 dargestellt, der als 100 angesehen wird. Da der Kautschuk den größeren Wert hat, zeigt sich dass, der Kautschuk besser in der Reißfestigkeit ist.

Beispiel 1

[0044] Zu einer verdünnten Latexlösung in Wasser (Feststoff (Kautschuk): 1,3 Gew.-Teile), die auf eine Konzentration von 0,5 Massen-% eingestellt waren, wurden 20 Gew.-Teile des Kautschukpulvers 1 zugegeben. Eine von der Firma Primix Corp. hergestellte Maschine ROBOMIX wurde verwendet (ROBOMIX-Bedingung: 9000 U/min für 30 Minuten), um das Kautschukpulver in dieser Latexlösung zu dispergieren, um eine Kautschukpulverlösung herzustellen, in der Naturkautschuklatex-Teilchen an dem Kautschukpulver hafteten (Schritt (I)).

[0045] Als nächstes wurden 50 Gewichtsteile des Rußes zu der Kautschukpulverlösung gegeben, die das Kautschukpulver 1 enthielt, an dem die Naturlatexteilchen anhafteten, und diese Komponenten wurden miteinander vermischt, um eine kautschukpulverhaltige Aufschlämmlösung herzustellen. Weiterhin wurde der Rest der Naturkautschuklatexlösung (Lösung, die durch Zugabe von Wasser auf eine Feststoff-(Kautschuk)-Konzentration von 25 Massen-% eingestellt wurde) mit der in Schritt (I) verwendeten Naturkautschuklatexlösung vereinigt und der letzteren Latexlösung zugegeben, um einen Feststoffgehalt (Kautschuk) von 100 Masseeinheiten zu erhalten. Als nächstes wurde ein Mischer für den Hausgebrauch, Modell SM-L56, hergestellt von Sanyo Corp. (Mischerbedingungen: 11300 U/min für 30 Minuten) verwendet, um die Komponenten miteinander zu mischen (Schritt (II)).

[0046] Als nächstes wurde eine 10 Massen-%ige Ameisensäurelösung in Wasser zugegeben, bis das vorliegende System einen pH-Wert von 4 erreicht hatte. Eine Spindelpresse, Modell V-01, hergestellt von Suehiro EPM Corp., wurde zum Trocknen des resultierenden verfestigten Produktes verwendet, bis der prozentuale Wassergehalt darin 1,5 % oder weniger betrug. Auf diese Weise wurde eine Naturkautschuklatexlösung (WMB2) hergestellt (Schritt (III)).

[0047] Verschiedene Mischmittel, die in Tabelle 1 gezeigt sind, wurden in den resultierenden natürlichen nassen Masterbatch (WMB2) gemischt, um eine Kautschukzusammensetzung herzustellen. Die physikalischen Eigenschaften eines daraus vulkanisierten Kautschuks wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

[0048] Ein nasser Kautschuk-Masterbatch (WMB3), eine Kautschukzusammensetzung und ein vulkanisierter Kautschuk wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das verwendete Kautschukpulver in ein in Tabelle 1 gezeigtes Kautschukpulver geändert wurde.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

[0049] In Vergleichsbeispiel 1 wurde eine Kautschukzusammensetzung durch Kneten eines Naturkautschuks und verschiedener Mischmittel unter trockenen Bedingungen hergestellt. In jedem der Vergleichsbeispiele 2 und 3 wurde auch eine Kautschukzusammensetzung durch Kneten des Naturkautschuks, eines der Kautschukpulver und der verschiedenen Mischmittel unter trockenen Bedingungen hergestellt.

Vergleichsbeispiel 4

[0050] Eines der Kautschukpulver wurde in einen in Tabelle 1 gezeigten nassen Kautschuk-Masterbatch (WMB1) eingemischt, und diese Komponenten wurden unter trockenen Bedingungen geknetet, um eine Kautschukzusammensetzung herzustellen.

Vergleichsbeispiel 5

[0051] Ein nasser Kautschuk-Masterbatch (WMB2), eine Kautschukzusammensetzung und ein vulkanisierter Kautschuk wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der Schritt (I) geändert wurde in einen Schritt des Mischens des Kautschukpulvers mit dem Ruß in dem Dispergierlösungsmittel, der Schritt (II) weggelassen wurde und der Schritt (III) zu einem Schritt geändert wurde, bei dem die Naturkautschuklatexlösung in das System gegeben wurde und die Komponenten im System miteinander vermischt wurden.

Vergleichsbeispiel 6

[0052] Ein nasser Kautschuk-Masterbatch (WMB2), eine Kautschukzusammensetzung und ein vulkanisierter Kautschuk wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass der Schritt (I) zu einem Schritt des Dispergierens des Rußes in dem Dispergierlösungsmittel geändert wurde, der Schritt (II) weggelassen wurde und Schritt (III) zu einem Schritt geändert wurde, bei dem das Kautschukpulver und die Naturkautschuklatexlösung in das System gegeben wurden und diese Komponenten im System miteinander vermischt wurden.

[Tabelle 1]

Mischmittel	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4	Vergleichsbeispiel 5	Vergleichsbeispiel 6	Beispiel 1	Beispiel 2
NR	100	100	100					
WMB1 (NR/CB)				150 (100/50)				
WMB2 (NR/CB/PD140)					170 (100/50/20)	170 (100/50/20)	170 (100/50/20)	
WMB3 (NR/CB/PD200)								170 (100/50/20)
Ruß	50	50	50					
Zinkblume	3	3	3	3	3	3	3	3
Alterungsschutzmittel	2	2	2	2	2	2	2	2
Stearinsäure	2	2	2	2	2	2	2	2
Wachs	2	2	2	2	2	2	2	2
PD140		20		20				
PD200			20					
Schwefel	2	2	2	2	2	2	2	2
Vulkanisationsförderer	2	2	2	2	2	2	2	2

Mischmittel	Ver- gleichs- bei- spiel 1	Ver- gleichs- beispiel 2	Ver- gleichs- bei- spiel 3	Ver- gleichs- beispiel 4	Ver- gleichs- bei- spiel 5	Ver- gleichs- beispiel 6	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2
Rollwi- derstand	100	110	89	99				
Zugeigen- schaft	100	88	90	94	96	95	100	103
Zugfes- tigkeit	100	92	93	98	100	99	104	106

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2007217677 A [0004]
- JP 2007231153 A [0004]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches unter Verwendung von mindestens einem Kautschukpulver, einem Füllstoff, einem Dispergierungslösungsmittel und einer Kautschuklatexlösung als Ausgangsmaterialien, umfassend:
einen Schritt (I) des Zugebens von mindestens einem Teil der Kautschuklatexlösung zu dem Dispergierungslösungsmittel zum Zeitpunkt des Dispergierens des Kautschukpulvers in dem Dispergierungslösungsmittel, um eine Kautschukpulverlösung herzustellen, die das Kautschukpulver enthält, an dem Kautschuklatexpartikel haften,
einen Schritt (II) des Zugebens des Füllstoffs zu der Kautschukpulverlösung und des Mischens der Lösung und des Füllstoffs miteinander, um eine kautschukpulverhaltige Aufschlämmlösung herzustellen, und
einen Schritt (III) des Mischens der kautschukpulverhaltigen Aufschlämmlösung mit einem Rest der Kautschuklatexlösung und dann des Verfestigens/Trocknens der resultierenden Mischung.
2. Verfahren zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches nach Anspruch 1, wobei eine Feststoff-(Kautschuk)-Menge in der in Schritt (I) zuzugebenden Kautschuklatexlösung 0,25 bis 20 Massen-% des Kautschukpulvers beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung eines nassen Kautschuk-Masterbatches nach Anspruch 1 oder 2, wobei in Schritt (I) eine Feststoff-(Kautschuk)-Konzentration in der zuzugebenden Kautschuklatexlösung 0,2 bis 5 Massen-% beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukzusammensetzung, die mindestens einen nassen Kautschuk-Masterbatch enthält, wobei der nasse Kautschuk-Masterbatch durch das Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellt wird.

Es folgen keine Zeichnungen