(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 04 269 T2** 2005.08.04

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 215 232 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 04 269.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 127 184.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **16.11.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.06.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.08.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C08K 5/098**
C08L 21/00, B60C 1/00

(30) Unionspriorität:
0016273 12.12.2000 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Société de Technologie Michelin, Granges-Paccot, CH; Michelin Recherche et Technique S.A., Granges-Paccot, CH

(74) Vertreter:
BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
Pagano, Salvatore, 63400 Chalmalieres, FR;
Dumergue, Lucette, 63360 Saint-Beauzire, FR;
Averty, Emmanuelle, 95220 Herblay, FR

(54) Bezeichnung: **Es wird gebeten den vom Europäischen Patentamt vorgeschlagenen Titel wie folgt zu ändern: Produkt auf Kautschukbasis,z.B.ein Reifen, das ein Eisen- salz einer aromatischen Carbonsäure als Antioxidationsmittel enthält und Verfahren zu seiner Herstellung**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Produkt auf Kautschukbasis, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie ein Verfahren zur Verringerung des Abrollwiderstands eines Luftreifens, der mit diesem Produkt aufgebaut ist, wie zum Beispiel ein Reifen für Schwerlastfahrzeuge.

[0002] Eine der Hauptzielsetzungen der Hersteller von Luftreifen ist die Erhöhung ihrer Lebensdauer. So ist es von besonderer Bedeutung, die Haltbarkeit der Kautschukzusammensetzungen, der metallischen oder textilen Verstärkungen und der Grenzflächen zwischen diesen Mischungen und diesen Verstärkungen gegenüber Oxidationsprozessen zu erhöhen.

[0003] Ein bekanntes Verfahren zur Verringerung dieser Oxidationsphänomene besteht in der Begrenzung der Sauerstoffmenge, die in einen besonders oxidationsempfindlichen Bereich des Reifenmantels gelangt und aus der Aufpumpluft oder der Außenluft stammt. Daher wird schon seit sehr langer Zeit eine innere Gummischicht angewandt, die aus einer Butylkautschukschicht besteht, die gegen Sauerstoff undurchlässig ist und die Innenwand der Reifenmäntel bildet. Ungünstigerweise ist aber der Butylkautschuk nicht vollständig undurchlässig, und das Einströmen von Sauerstoff, der, wenn auch in verringerter Menge, in die Masse des Reifenmantels eindringt, erzeugt mit der Zeit die Oxidationsphänomene, die man vermeiden möchte.

[0004] Mit dieser Zielsetzung wurden auch andere, noch dichtere Materialien als Butylkautschuk angegeben, wie beispielsweise in den Dokumenten US-A-5 236 030, US-A-4 874 670, US-A-5 036 113, EP-A-337 279, US-A-5 040 583 und US-A-5 156 921 beschrieben ist.

[0005] Diese Materialien sind allerdings teuer, und ihr Einsatz in Reifenmänteln wirft eine Reihe von Problemen auf.

[0006] Ein weiteres Verfahren zur Vermeidung der Oxidationsprobleme besteht im chemischen Einfangen des Sauerstoffs durch beschleunigte Thermooxidation einer als Puffer dienenden Kautschukzusammensetzung, die zwischen einer Hauptquelle von Sauerstoff und der Zone vorgesehen ist, die gegen die Oxidationsphänomene geschützt werden soll. Eine solche Pufferzusammensetzung kann zum Beispiel zwischen dem oben genannten inneren Gummi und der Karkassenlage angeordnet werden, um die Sauerstoffmenge, die von der Aufpumpluft herrührt und mit dieser Lage in Kontakt kommt, zu verringern, insbesondere bei Reifenmänteln, die zur Montage an Schwerlastfahrzeugen vorgesehen sind.

[0007] Zur Beschleunigung der Bindung des Sauerstoffs ist es bekannt, in diesen Pufferzusammensetzungen ein Metallsalz einzusetzen, das die Oxidation katalysiert, insbesondere ein Cobaltsalz. Dieses Salz wirkt so, dass es die homolytische Zersetzung der Hydroperoxide aktiviert, die bei der durch die vorgenannten Oxidationsphänomene hervorgerufenen Alterung entstehen. Dieses Salz wird vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 0,3 Gewichtsteilen Cobalt-Äquivalent auf 100 Gewichtsteile Elastomer in der Pufferzusammensetzung eingebracht. Auf diese Weise wird die Sauerstoffmenge, die durch diese Pufferzusammensetzung abgefangen werden kann, um etwa 50 bis 100 erhöht, bezogen auf die gleiche Zusammensetzung, die kein Cobaltsalz enthält.

[0008] Ungünstigerweise zeigt jedoch die Erfahrung, dass diese Verbesserung des Verhaltens gegenüber Oxidation von einer erheblichen Erhöhung der Hystereseverluste der Pufferzusammensetzung aufgrund der merklichen Menge an eingeführtem Cobaltsalz begleitet ist. Diese Erhöhung der Hystereseverluste führt einerseits zu einer Selbsterhitzung der Zusammensetzung und damit zu einer verringerten Lebensdauer, was dem angestrebten Ziel zuwiderläuft, sowie zu einer Erhöhung des Abrollwiderstands, was ebenfalls vermieden werden soll, da es das Ziel der Reifenhersteller ist, den Abrollwiderstand so weit wie möglich zu begrenzen, um den Kraftstoffverbrauch zu senken.

[0009] Aus diesen Gründen entwickelte sich die Verwendung von Pufferzusammensetzungen, so erfolgversprechend sie auch ist, nicht in dem erwarteten Maße.

[0010] Das Dokument EP-A-507 207 beschreibt ein Verfahren zum Abfangen von Sauerstoff mit einer Elastomer-Pufferzusammensetzung, die in einer Schicht eine Umhüllung enthalten. Diese Pufferzusammensetzung ist insbesondere durch das Vorliegen eines Übergangsmetallsalzes gekennzeichnet, das dazu vorgesehen ist, die Sauerstoffbindung zu aktivieren. Wie oben erläutert, sind die als bevorzugt beschriebenen Metallsalze Cobaltsalze. Zusätzlich sind auch andere Metalle wie Mangan oder Eisen in Betracht gezogen, jedoch im Zusammenhang mit spezifizierten Salzen.

[0011] Die internationalen Patentdokumente WO-A-99/24502 und WO-A-00/68309 der Anmelderin beschreiben Produkte auf Kautschukbasis, wie zum Beispiel Reifenmäntel, die jeweils von dem Typ sind, dass sie mindestens einen Pufferbereich aufweisen, der vorgesehen ist, um Sauerstoff außerhalb des Produkts abzufangen, um mindestens eine empfindliche Zone des Produkts vor Oxidation zu schützen, wobei diese Pufferzone oder jede Pufferzone eine Zusammensetzung auf der Basis mindestens eines Elastomers enthält, die mindestens ein spezielles Eisen(III)-Salz enthält, das zur Aktivierung der Oxidation in dieser Zusammensetzung dient. Dieses Produkt wird durch Einbringen dieses Salzes durch mechanisches Einarbeiten in das Elastomer oder die Elastomeren, die in der Zusammensetzung enthalten sind, eingebracht, um so diese Pufferzone zu erzeugen.

[0012] In dem Dokument WO-A 99/24502 gehört das Salz zu einer Gruppe, die aus Eisen(III)-acetylacetonat und Eisen(III)-Salzen von Carbonsäuren der Formel $Fe(C_nH_{2n}O_2)_3$, worin n 6 bis 23 betragen kann, besteht.

[0013] In dem Dokument WO-A 00/68309 ist dieses Salz ein Eisen(III)-Salz einer Carbonsäure der Formel $Fe(C_nH_{2n}O_2)_3$, wobei n 2 bis 5 betragen kann.

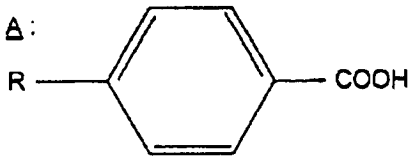
[0014] Die Produkte auf Kautschukbasis, die in diesen beiden Dokumenten beschrieben sind, sind so ausgebildet, dass die speziellen Eisen(III)-Salze, die darin enthalten sind, ein Abfangen von Sauerstoff im Inneren der Pufferzone mit einer Wirksamkeit gestatten, die es erlaubt, die empfindliche Zone oder jede empfindliche Zone in Bezug auf bekannte Pufferzonen, die einen Oxidationsaktivator insbesondere auf der Basis eines Cobaltsalzes enthalten, stärker vor Oxidation zu schützen erlauben.

[0015] Die in diesen beiden Dokumenten beschriebenen Produkte erlauben ferner eine signifikante Verringerung der Hystereseverluste in der Pufferzone in Bezug auf die gleichen, bekannten Pufferzonen aufgrund der Auswahl dieser speziellen Eisen(III)-Salze, wobei, wenn diese Produkte Bestandteile von Reifenmänteln sind, diese eine verringerte Selbsterhitzung beim Abrollen und demzufolge eine erhöhte Lebensdauer in Bezug auf Reifenmäntel aufweisen, die durch die bekannten Pufferzonen gekennzeichnet sind.

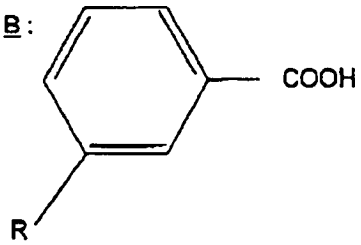
[0016] Die Anmelderin hat in unerwarteter Weise festgestellt, dass die durch die Eisen(III)-Salze erzielten oben genannten günstigen Wirkungen im Wesentlichen beibehalten werden, wenn spezielle neue Eisen(III)-Salze verwendet werden, und zwar auch zur Herstellung eines Produkts auf Kautschukbasis von dem Typ, der mindestens eine zum Abfangen von Sauerstoff von außerhalb des Produkts vorgesehene Pufferzone aufweist, um mindestens eine empfindliche Zone des Produkts vor Oxidation zu schützen, wobei diese Pufferzone oder jede Pufferzone eine Zusammensetzung auf der Basis mindestens eines Elastomers enthält, die mindestens ein spezielles erfindungsgemäßes Eisen(III)-Salz enthält, um die Oxidation in dieser Zusammensetzung zu aktivieren.

[0017] Das Produkt gemäß der Erfindung ist so aufgebaut, dass dieses Salz ein Eisen(III)-Salz einer aromatischen Monocarbonsäure ist, die einen oder mehrere gegebenenfalls substituierte aromatische Ringe aufweist und einer der folgenden allgemeinen Formeln entspricht:

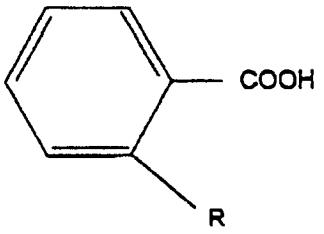
A:



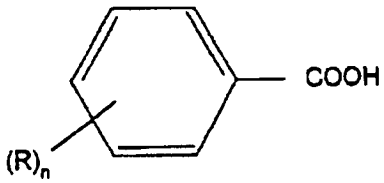
B:



C:



und D:



,

worin bedeuten:
n eine ganze Zahl von 1 bis 5 und
- R in den Formeln A, B und C ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe oder eine Cyanogruppe und
- R in Formel D eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

[0018] Nach einem Ausführungsbeispiel der Erfindung ist die Säure eine Cyanobenzoesäure, wie p-Cyanobenzoesäure.

[0019] Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung ist die Säure Benzoesäure oder eine Alkylbenzoesäure, wie p-Butylbenzoesäure.

[0020] Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung ist die Säure eine Toluolcarbonsäure, wie p-Toluolcarbonsäure, m-Toluolcarbonsäure oder o-Toluolcarbonsäure.

[0021] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung ist die Säure eine Alkoxybenzoesäure, wie p-Methoxybenzoesäure.

[0022] Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel der Erfindung ist die Säure eine Naphthoesäure (allgemeine Formel D), wie 1-Naphthoesäure oder 2-Naphthoesäure.

[0023] Wenn die Säure der allgemeinen Formel A entspricht, handelt es sich vorzugsweise um p-Cyanobenzoesäure, Benzoesäure, eine p-Alkylbenzoesäure, wie p-Butylbenzoesäure, p-Toluolcarbonsäure oder eine p-Alkoxybenzoesäure, wie p-Methoxybenzoesäure.

[0024] Wenn die Säure der allgemeinen Formel B entspricht, handelt es sich bevorzugt um m-Toluolcarbonsäure.

[0025] Wenn die Säure der allgemeinen Formel C entspricht, handelt es sich bevorzugt um o-Toluolcarbonsäure.

[0026] Die Menge des Eisen(III)-Salzes in der Zusammensetzung beträgt gemäß der Erfindung vorzugsweise 0,01 bis 0,03 pce Eisen-Äquivalente, wobei die Abkürzung "pce" Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile des Elastomers oder der Gesamtheit der Elastomeren, die in der Zusammensetzung vorliegen, bedeutet. Noch bevorzugter liegt die Menge des Eisen(III)-Salzes gemäß der Erfindung im Bereich von 0,01 bis 0,02 pce, bezogen auf Eisen-Äquivalent.

[0027] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist eine Zusammensetzung auf der Basis von Naturkautschuk oder synthetischem Kautschuk oder eines Verschnitts von zwei oder mehreren dieser Kautschuke. Bei-

spiele für synthetische Kautschuke, die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden können, sind Dienkautschuke, wie Polyisopren und Polybutadien, Monoolefinkautschuke, wie Polychloropren und Polyisobutylen, Styrol-Butadien-Copolymere oder Styrol-Butadien-Isopren-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere und Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere. Von den synthetischen Kautschuken sind die Dienkautschuke bevorzugt, insbesondere Homopolymere, die durch Polymerisation eines konjugierten Dienmonomers mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten sind, Copolymere, die durch Copolymerisation eines oder mehrerer konjugierter Diene miteinander oder mit einer oder mehreren vinylaromatischen Verbindungen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen erhalten sind.

[0028] Beispiele für geeignete konjugierte Diene sind insbesondere 1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien, 2,3-Di(C_{1-5}-alkyl)-1,3-butadiene, wie zum Beispiel 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 2,3-Diethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-ethyl-1,3-butadien, 2-Methyl-3-isopropyl-1,3-butadien, Phenyl-1,3-butadien, 1,3-Pentadien und 2,4-Hexadien.

[0029] Beispiele für geeignete vinylaromatische Verbindungen sind insbesondere Styrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, das handelsübliche "Vinyltoluol"-Gemisch, p-tertier-Butylstyrol, Methoxystyrole, Chlorstyrole, Vinylmesitylen, Divinylbenzol, Vinylnaphthalin, etc..

[0030] Die Copolymeren können zum Beispiel 99 bis 20 Gew.-% Dieneinheiten und 1 bis 80 Gew.-% vinylaromatische Einheiten enthalten.

[0031] Die Polymeren können eine beliebige Mikrostruktur aufweisen, die von den angewandten Polymerisationsbedingungen abhängt, insbesondere vom Vorliegen oder Nichtvorliegen eines Modifizierungsmittels und/oder eines Randomisierungsmittels und den angewandten Mengen des Modifizierungsmittels oder Randomisierungsmittels. Die Polymeren können Blockpolymere, statistische Polymere, sequentielle Polymere, mikrosequentielle Polymere, etc., sein und können in Dispersion oder in Lösung hergestellt werden.

[0032] Beispiele für bevorzugte geeignete synthetische Dienkautschuke sind Polybutadiene und insbesondere Polybutadiene mit einem Gehalt an 1,2-Verknüpfungen von 4 bis 80 % und solche mit mehr als 90 % cis-1,4-Verknüpfungen, Polyisoprene, Butadien-Styrol-Copolymere und insbesondere solche Butadien-Styrol-Copolymere, die einen Styrolgehalt von 5 bis 50 Gew.-% und noch spezieller von 20 bis 40 Gew.-%, einen Gehalt an 1,2-Verknüpfungen im Butadienteil von 4 bis 65 % und einen Anteil an trans-1,4-Verknüpfungen von 30 bis 80 % aufweisen, Butadien-Styrol-Copolymere mit einem globalen Gehalt an aromatischer Verbindung von 5 bis 50 % und einer Glasübergangstemperatur (Tg) von 0 bis –80 °C und insbesondere Butadien-Styrol-Copolymere mit einem Styrolgehalt von 25 bis 30 Gew.-%, einem Gehalt an Vinylverknüpfungen im Butadienteil von 55 bis 65 %, einem Gehalt an trans-1,4-Verknüpfungen von 20 bis 25 % und einer Glasübergangstemperatur von –20 bis –30 °C.

[0033] Von den Butadien-Styrol-Isopren-Copolymeren eignen sich solche mit einem Styrolgehalt von 5 bis 50 % und insbesondere 10 bis 40 %, einem Isoprengehalt von 15 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 50 Gew.-%, einem Butadiengehalt von 5 bis 50 % und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, einem Gehalt an 1,2-Verknüpfungen des Butadienteils von 4 bis 85 %, einem Gehalt an trans-1,4-Verknüpfungen des Butadienteils von 6 bis 80 %, einem Gehalt an 1,2- plus 3,4-Verknüpfungen des Isoprenteils von 5 bis 70 % und einem Gehalt an trans-1,4-Verknüpfungen des Isoprenteils von 10 bis 50 %.

[0034] Die synthetischen Kautschuke können mit einem Kupplungsmittel gekuppelt und/oder mit einem Mittel zur sternförmigen Verzweigung sternförmig verzweigt oder auch mit einem Funktionalisierungsmittel funktionalisiert sein.

[0035] Die Kautschuke können mit sämtlichen bekannten Mitteln, wie Schwefel, Peroxiden, Bismaleinimiden, etc., vulkanisiert und/oder vernetzt werden.

[0036] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält übliche Füllstoffe und Additive, wie zum Beispiel Ruß, Siliciumoxid oder beliebige andere weiße verstärkende Füllstoffe, Stearinsäure, verstärkende Harze, Zinkoxid, Aktivatoren, Pigmente, Beschleuniger oder Verzögerer der Vulkanisation, Mittel gegen Alterung, wie Antioxidationsmittel, Antireversionsmittel, Öle oder diverse Einsatzmittel, klebrigmachende Harze, Promoteren der Haftung an Metall, Antiozonwachse, Mittel zur Bindung und/oder Beschichtung von Siliciumoxid, etc..

[0037] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können für sehr unterschiedliche Anwendungen und für zahlreiche Kautschukprodukte eingesetzt werden, insbesondere zum Beispiel in Reifenmänteln, als Puffer-

zusammensetzungen zwischen einer Sauerstoffquelle, insbesondere der Aufpumpluft oder der Außenluft, und einer zu schützenden Zone im Reifenmantel. Diese Zusammensetzungen können beispielsweise im Inneren des Innengummis, zwischen dem Innengummi und der Karkassenlage, zwischen der Karkassenlage und den Scheitellagen, zwischen den Scheitellagen und dem Laufstreifen, zwischen der Karkassenlage und der Flanke und sogar auf der Flankenaußenseite eingesetzt werden.

[0038] Ein Luftreifenmantel gemäß der Erfindung, der von dem Typ ist, der einen Innengummi, eine Karkassenlage, die sich von Wulstkern zu Wulstkern erstreckt, Scheitellagen, Flanken, die in Wülsten enden, die mindestens einen Wulstkern aufweisen, sowie einen Laufstreifen aufweist, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Pufferzone oder jede Pufferzone, welche diese Zusammensetzung enthält, mindestens eine der folgenden Positionen einnimmt:
Radial innerhalb des Innengummis, zwischen dem Innengummi und der Karkassenlage, zwischen der Karkassenlage und den Scheitellagen, zwischen den Scheitellagen und dem Laufstreifen, zwischen der Karkassenlage und den Flanken, innerhalb oder außerhalb der Flanken, innerhalb oder auf der Außenseite des Laufstreifens.

[0039] Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Luftreifenmantel um einen Luftreifenmantel für Schwerlastfahrzeuge, bei dem sich die Pufferzone oder jede Pufferzone, welche die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält, in einer Verstärkungs-Elastomerschicht befindet, die zwischen dem Innengummi und der Karkassenlage vorgesehen ist.

[0040] Diese Verstärkungsschicht dient insbesondere zum Schutz der Karkassenlage gegen Angriffe wie etwa die Diffusion von Sauerstoff, damit diese Lage ihre ursprünglichen Eigenschaften so lange wie möglich beibehält, und um demzufolge die Lebensdauer des Luftreifenmantels für Schwerlastfahrzeuge und gegebenenfalls die Anzahl der Runderneuerungen zu erhöhen.

[0041] Die Verwendung einer erfindungsgemäßen Eisenverbindung unterscheidet sich stark von der bekannten Verwendung von Eisenverbindungen in der Kautschukindustrie, wie beispielsweise der bekannten Verwendung von oxidierenden Salzen zur Begünstigung des Abbaus der Kautschuke (peptisierende Eigenschaften) oder zur Entvulkanisation zum Recycling; diese Anwendungen sind zum Beispiel beschrieben in den Dokumenten US-A-3 324 100, EP-A-157 079 und RU-A-2 014 339.

[0042] Was das Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Produkts auf Kautschukbasis anlangt, besteht dieses Verfahren im Einbringen des Eisen(III)-Salzes durch mechanische Bearbeitung in das Elastomer oder die Elastomeren, welche die Pufferzusammensetzung enthält, um die entsprechende Pufferzone zu erzeugen.

[0043] Ein weiteres Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, das Eisen(III)-Salz gleichzeitig mit einem zur Verstärkung der Zusammensetzung vorgesehenen Füllstoff in das Elastomer oder die Elastomeren einzubringen.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verringerung des Abrollwiderstands eines Luftreifenmantels besteht darin, ein Eisen(III)-Salz wie oben definiert durch mechanische Bearbeitung in ein oder mehrere Elastomere einzubringen, mit denen der Luftreifenmantel aufgebaut ist.

[0045] Die Erfindung wird durch die folgenden, nicht einschränkenden Ausführungsbeispiele der Erfindung noch besser verständlich.

[0046] Diese Beispiele sind entweder erfindungsgemäße Beispiele oder nicht erfindungsgemäße Beispiele, bei denen Zusammensetzungen ohne Metallderivat oder Zusammensetzungen, die Cobaltsalze oder auch Eisen(III)-Salze, die nicht der erfindungsgemäßen Formel entsprechen, eingesetzt wurden.

[0047] Die oxidationsfördernde Wirksamkeit der Eisen- oder Cobaltverbindungen wird dadurch ermittelt, dass die Zusammensetzungen einer thermooxidativen Alterung unterzogen werden. Anschließend wird die Sauerstoffaufnahme durch Elementaranalyse gemessen oder die Änderung der mechanischen Eigenschaften, wie etwa des Moduls, des Hystereseverlusts und der Brucheigenschaften, ermittelt.

[0048] Die Tests wurden unter den nachstehend aufgeführten Bedingungen durchgeführt.

Vulkanisation

[0049] Falls nicht anders angegeben, werden alle Versuche an Proben durchgeführt, die 20 bis 30 min bei 150 °C vulkanisiert wurden.

Thermooxidative Alterung

[0050] Es wird ein Umluftofen bei einer Temperatur von 85 °C verwendet. Diese Temperatur wird als für das Temperaturregime im Betrieb von Luftreifen repräsentativ angesehen.

Hystereseverlust

[0051] Die Messung des Hystereseverlustes, oder der Hysterese, (Ph) ist die Messung des Energieverlusts bei 60 °C durch Rückprall nach Energiebeaufschlagung nach dem sechsten Aufprall. Der in % angegebene Wert ist die Differenz zwischen der beaufschlagten und der abgegebenen Energie, bezogen auf die beaufschlagte Energie. Die Deformation beträgt für die gemessenen Werte 40 %.

Zugversuche

[0052] Diese Versuche erlauben die Bestimmung der elastischen Spannungen und der Brucheigenschaften der getesteten Probekörper. Falls nichts anderes angegeben ist, werden die Versuche gemäß der Norm AFNOR-NFT-46002 von September 1988 durchgeführt. Dabei werden in zweiter Dehnung (das heißt, nach einem Akommodationszyklus) die nominalen Sekantenmoduln (oder die apparenten Zugspannungen, in MPa) bei 10 % Dehnung (M10) und 100 % Dehnung (M100) gemessen. Ferner werden die Reißfestigkeiten Cr (in MPa) und die Reißdehnungen Ar (in %) gemessen. Alle diese Zugmessungen werden unter normalen Temperatur- und Feuchtebedingungen nach der Norm AFNOR-NFT-40101 (Dezember 1979) durchgeführt.

[0053] In den folgenden Beispielen wurde die nachstehend angegebene Grundzusammensetzung (in pce) verwendet, die in an sich bekannter Weise in einem Innenmischer und anschließend einem Außenmischer hergestellt wurde, wobei alle angegebenen Zahlenwerte Gewichtsteile (pce) sind und zu präzisieren ist, dass das Eisen(III)-Salz in den Innenmischer, zum Beispiel einen Banbury-Mischer, zugleich mit dem Ruß, ZnO, der Stearinsäure und 6PPD eingeführt wird.

Naturkautschuk	100
Ruß N326	47
Schwefel	4,5
DCBS	0,8
ZnO	7,5
Stearinsäure	0,9
6PPD	1,5

wobei bedeuten:

DCBS:	N,N-Dicyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid
6PPD:	N-1,3-Dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin.

[0054] Aus dieser Grundzusammensetzung werden die folgenden Zusammensetzungen hergestellt.

Vergleichszusammensetzungen:

– Zusammensetzung T1: Grundzusammensetzung ohne Metallderivat.
– Zusammensetzung T2: Grundzusammensetzung, die ferner 0,25 pce Cobalt-acetylacetonat, ausgedrückt als Cobalt-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung T3: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-acetylacetonat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.

Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen:

– Zusammensetzung I1: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-p-cyanobenzoat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung I2: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-p-butylbenzoat, ausge-

drückt als Eisen-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung I3: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-p-toluyllat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung I4: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-m-toluyllat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung I5: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-p-methoxybenzoat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung I6: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-2-naphthoat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung I7: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-benzoat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung I8: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-o-toluylat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.
– Zusammensetzung I9: Grundzusammensetzung, die ferner 0,02 pce Eisen(III)-1-naphthoat, ausgedrückt als Eisen-Äquivalent, enthält.

[0055] Die Eisen(III)-Salze, die in den entsprechenden Zusammensetzungen I1 bis I9 gemäß der Erfindung enthalten sind (Salze von p-Cyanobenzoesäure, p-Butylbenzoesäure, p-Toluolcarbonsäure, m-Toluolcarbonsäure, p-Methoxybenzoesäure, 2-Naphthoesäure, Bezoesäure, o-Toluolcarbonsäure und 1-Naphthoesäure) wurden sämtlich in der unten beschriebenen Weise synthetisiert, die sich als Beispiel auf die Synthese des Salzes der m-Toluolcarbonsäure bezieht (wobei die Menge der Säure in Abhängigkeit von der eingesetzten Säure variiert).

[0056] In einen 250 ml-Erlenmeyerkolben werden unter Rühren 15 g (entsprechend 0,11 mol) m-Toluolcarbonsäure zu 10 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird eine zuvor hergestellte Lösung von Natriumhydroxid (4,41 g, entsprechend 0,11 mol NaOH, gelöst in 100 ml Wasser) mit Hilfe eines Tropftrichters tropfenweise zugesetzt. Die Lösung wird 20 min gerührt.

[0057] Eine Lösung von $FeCl_3$ (5,95 g, entsprechend 0,037 mol, gelöst in 100 ml Wasser) wird dann auf einmal zugegeben. Dabei bildet sich ein Niederschlag; die erhaltene Suspension wird filtriert; dann wird dreimal mit 500 ml Wasser gewaschen, um das gebildete Natriumchlorid zu entfernen.

[0058] Auf diese Weise werden 15,7 g Produkt gewonnen, das nach Trocknen in einem Vakuumtrockenschrank bei 50 °C in Form eines braunen Pulvers vorliegt. Die Elementaranalyse bestätigt genau die Bildung des Eisen(III)-Salzes der m-Toluolcarbonsäure.

[0059] Hinsichtlich der oben genannten Vulkanisation jeder der erhaltenen Zusammensetzungen bei 150 °C ist festzustellen, dass die Vulkanisationsdauer für die Vergleichszusammensetzung T2 20 min beträgt, während sie für sämtliche anderen Zusammensetzungen 30 min beträgt.

a) Mit diesen Zusammensetzungen wurden die Dehnungsmoduln M10 und M100 sowie die Hystereseverluste bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

	T1	T2	T3	**I1**	**I2**	**I3**	**I4**	**I5**	**I6**	**I7**	**I8**	**I9**
M10 (MPa)	4,5	5,9	4,6	**4,5**	**4,7**	**4,7**	**4,7**	**4,7**	**4,7**	**4,6**	**4,1**	**4,2**
M100 (MPa)	2,2	2,6	2,3	**2,2**	**2,3**	**2,3**	**2,3**	**2,3**	**2,3**	**2,3**	**2,1**	**2,1**
Ph (%)	17	21	18	**17**	**18**	**17**	**18**	**18**	**18**	**17**	**16**	**16**

[0060] Die Tabelle 1 zeigt, dass die Eisen(III)-Salze von p-Cyanobenzoesäure, p-Butylbenzoesäure, p-Toluolcarbonsäure, m-Toluolcarbonsäure, p-Methoxybenzoesäure, 2-Naphthoesäure, Benzoesäure, o-Toluolcarbonsäure und 1-Naphthoesäure in den betreffenden Zusammensetzungen I1 bis I9 gemäß der Erfindung die Eigenschaften der Grundzusammensetzungen weniger ändern als das Cobaltacetylacetonat in der Vergleichs-

zusammensetzung T2, sowie, dass der Hystereseverlust bei den Zusammensetzungen I1 bis I9 deutlich kleiner ist als der Hystereseverlust der Vergleichszusammensetzung T2.

b) Es wurde nachzuweisen versucht, dass sich die Zusammensetzungen I1 bis I9 gemäß der Erfindung zur Bindung von Sauerstoff nach einer Thermooxidation von 2 Wochen bei 75 °C eignen, wobei mit den Vergleichszusammensetzungen T1, T2 und T3 verglichen wurde.

[0061] Die Ergebnisse dieser Versuche der Thermooxidation sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt, in der der gebundene Sauerstoff in Gew.-% angegeben ist.

Tabelle 2:

	T1	T2	T3	**I1**	**I2**	**I3**	**I4**	**I5**	**I6**	**I7**	**I8**	**I9**
bei 85 °C 2 Wochen	1,2	1,6	1,8	**1,7**	**1,8**	**1,7**	**1,7**	**1,6**	**1,7**	**1,8**	**1,6**	**1,5**

[0062] Die Tabelle 2 zeigt, dass die Eisen(III)-Salze von p-Cyanobenzoesäure, p-Butylbenzoesäure, p-Toluolcarbonsäure, m-Toluolcarbonsäure, p-Methoxybenzoesäure, 2-Naphthoesäure, Benzoesäure, o-Toluolcarbonsäure und 1-Naphthoesäure eine Bindung von Sauerstoff durch die Zusammensetzungen I1 bis I9 erlauben, die im Wesentlichen gleich oder größer als die Sauerstoffbindung ist, die mit der Vergleichszusammensetzung T2 erhalten wird, die Cobaltacetylacetonat enthält, wobei diese Bindung erheblich größer ist als die Sauerstoffbindung der Vergleichszusammensetzung T1, die keine Eisen- oder Cobaltverbindung enthält.

[0063] Grundzusammensetzungen, die andere Metallsalze enthalten, die als oxidationsfördernde Mittel in der Literatur beschrieben sind und die in einer solchen Menge eingesetzt werden, dass die gleiche molare Menge Metall wie bei der Vergleichszusammensetzung T2 vorliegt, wie zum Beispiel Mangan(II)- oder Mangan(III)-Salze und insbesondere Mangan(II)-carbonat, Mangan(II)-acetat, Mangan(II)-acetylacetonat und Mangan(III)-acetylacetonat, Molybdän(IV)-Salze und insbesondere Molybdän(IV)-sulfid und Molybdän(IV)-oxid, Kupfer(II)-Salze und insbesondere Kupfer(II)-hydroxid, Kupfer(II)-carbonat, Kupfer(II)-stearat, Kupfer(II)-acetat und Kupfer(II)-acetylacetonat, Chrom(III)-Salze und insbesondere Chromacetylacetonat, und Cer(IV)-sulfat, führen zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie mit der Vergleichszusammensetzung T1 erhalten werden, die kein Metallsalz enthält.

c) Ferner wurde versucht, die Moduln und die Brucheigenschaften sowie die Hysterese der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen I1 bis I9 im Vergleich zu den Vergleichszusammensetzungen T1, T2 und T3 zu bestimmen, nachdem jede Zusammensetzung einer Alterungsbehandlung durch die oben angegebene Thermooxidation unterzogen wurde (bei einer Temperatur von 85 °C während 2 Wochen).

[0064] Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführt, die für jede Zusammensetzung die Änderung der Werte der verschiedenen Parameter in Bezug auf die Werte der gleichen Zusammensetzung vor der Thermooxidationsbehandlung zeigt.

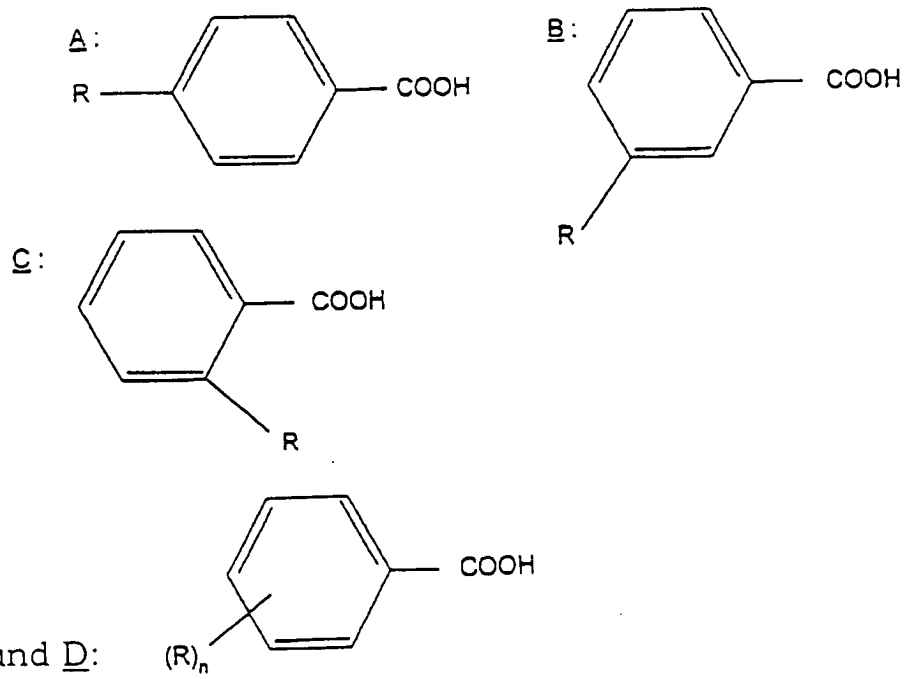
Tabelle 3: (*bedeutet Bruch des Probekörpers)

	T1	T2	T3	**I1**	**I2**	**I3**	**I4**	**I5**	**I6**	**I7**	**I8**	**I9**
M10	+59 %	+74 %	+109 %	**+274 %**	**+86 %**	**+88 %**	**+73 %**	**+68 %**	**+68 %**	**+67 %**	**+51 %**	**+50 %**
M100	+138 %	*	*	*	*	*	*	*	*	*	**+95 %**	**+100 %**
Ph	+30 %	+45 %	+67 %	**+45 %**	**+40 %**	*	*	**+31 %**	**+38 %**	**+41 %**	**+50 %**	**+56 %**
Ar	-78 %	*	-92 %	**-89 %**	**-90 %**	**-90 %**	**-89 %**	**-88 %**	**-90 %**	**-90 %**	nicht gemessen	nicht gemessen
Cr	-71 %	*	-86 %	**-86 %**	**-85 %**	**-86 %**	**-85 %**	**-83 %**	**-85 %**	**-81 %**	nicht gemessen	nicht gemessen

[0065] Unter Bezug auf die Ergebnisse des obigen Abschnitts b) zeigt Tabelle 3, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen I1 bis I9 eine Eignung zur Bindung von Sauerstoff aufweisen, die gegenüber der bekannten Zusammensetzung T2 verbessert ist, wobei nach der Thermooxidationsbehandlung mechanische Dehnungs- und Brucheigenschaften vorliegen, die in praktisch analogem Maß nach der Thermooxidationsbehandlung besser sind.

Patentansprüche

1. Produkt auf Kautschukbasis von dem Typ, der mindestens eine zum Abfangen von äußerem Sauerstoff vorgesehene Pufferzone aufweist, um mindestens eine empfindliche Zone des Produkts vor Oxidation zu schützen, wobei diese Pufferzone oder jede Pufferzone eine Zusammensetzung auf der Basis mindestens eines Elastomers enthält, die mindestens ein Eisen(III)-Salz enthält, das zur Aktivierung der Oxidation in dieser Zusammensetzung dient, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Salz ein Eisen(III)-Salz einer aromatischen Monocarbonsäure ist, die einen oder mehrere gegebenenfalls substituierte aromatische Ringe aufweist und einer der folgenden Formeln entspricht:



worin bedeuten:
n eine ganze Zahl von 1 bis 5 und
– R in den Formeln A, B und C ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe oder eine Cyanogruppe und
– R in Formel D eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen.

2. Produkt auf Kautschukbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure eine Cyanobenzoesäure, wie p-Cyanobenzoesäure, ist.

3. Produkt auf Kautschukbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure Benzoesäure oder eine Alkylbenzoesäure, wie p-Butylbenzoesäure, ist.

4. Produkt auf Kautschukbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure eine Toluolcarbonsäure, wie p-Toluolcarbonsäure, m-Toluolcarbonsäure oder o-Toluolcarbonsäure, ist.

5. Produkt auf Kautschukbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure eine Alkoxybenzoesäure, wie p-Methoxybenzoesäure, ist.

6. Produkt auf Kautschukbasis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure eine Naphthoesäure ist.

7. Produkt auf Kautschukbasis nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Eisen(III)-Salzes in der Zusammensetzung 0,01 bis 0,03 pce, bezogen auf das Eisenäquivalent, beträgt.

8. Luftreifenmantel, dadurch gekennzeichnet, dass er mit einem Produkt auf Kautschukbasis nach einem der vorhergehenden Ansprüche aufgebaut ist.

9. Luftreifenmantel nach Anspruch 8, der von dem Typ ist, der einen Innengummi, eine Karkassenlage, die

sich von Wulstkern zu Wulstkern erstreckt, Scheitellagen, Flanken, die in Wülsten enden, die mindestens einen Wulstkern aufweisen, sowie einen Laufstreifen aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Pufferzone oder jede Pufferzone, welche die genannte Zusammensetzung enthält, mindestens eine der folgenden Positionen einnimmt:
radial unterhalb des Innengummis, zwischen dem Innengummi und der Karkassenlage, zwischen der Karkassenlage und den Scheitellagen, zwischen den Scheitellagen und dem Laufstreifen, zwischen der Karkassenlage und den Flanken, innerhalb oder außerhalb der Flanken, innerhalb oder außerhalb des Laufstreifens.

10. Luftreifenmantel für Lastwagen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Pufferzone oder jede Pufferzone, welche die genannte Zusammensetzung enthält, in einer Verstärkungs-Elastomerschicht befindet, die zwischen dem Innengummi und der Karkassenlage vorgesehen ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Produkts auf Kautschukbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, das Eisen(III)-Salz durch mechanische Bearbeitung in das Elastomer oder die Elastomeren, welche die Zusammensetzung enthält, einzubringen, um die Pufferzone oder jede Pufferzone zu erzeugen.

12. Verfahren zur Herstellung eines Produkts auf Kautschukbasis nach Anspruch 11, wobei das Produkt einen verstärkenden Füllstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht,. das Eisen(III)-Salz gleichzeitig mit einem zur Verstärkung der Zusammensetzung vorgesehenen Füllstoff in das Elastomer oder die Elastomeren einzubringen.

13. Verfahren zur Verringerung des Abrollwiderstands eines Luftreifenmantels, dadurch gekennzeichnet, dass es darin besteht, ein Eisen(III)-Salz wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert durch mechanische Bearbeitung in ein oder mehrere Elastomere einzubringen, aus denen der Luftreifenmantel aufgebaut ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen