



(10) **DE 10 2009 031 653 B4** 2014.08.07

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2009 031 653.1**
(22) Anmeldetag: **03.07.2009**
(43) Offenlegungstag: **04.02.2010**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **07.08.2014**

(51) Int Cl.: **B60C 1/00 (2006.01)**
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 61/04 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
2008-199897 **01.08.2008** **JP**

(73) Patentinhaber:
**Sumitomo Rubber Industries, Ltd., Kobe-shi,
Hyogo-ken, JP**

(74) Vertreter:
**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336,
München, DE**

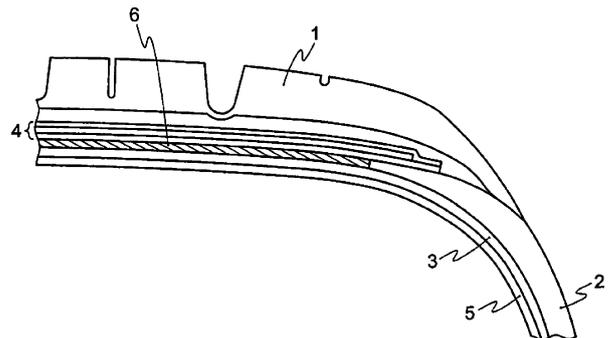
(72) Erfinder:
Miyazaki, Tatsuya, Kobe-shi, Hyogo-ken, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 2003 / 0 060 551 A1
EP 1 568 735 A1

**JP 2005-272 815 A (in Form der elektronischen
Übersetzung)**

(54) Bezeichnung: **Reifen**

(57) Hauptanspruch: Reifen mit einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage unter Verwendung einer Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage enthaltend (A) 2,0 bis 3,9 Massenteile Schwefel, (B) 0,5 bis 4 Massenteile eines Kresolharzes, eines modifizierten Kresolharzes, eines Resorcinarharzes oder eines modifizierten Resorcinkondensats und (C) 0,3 bis 3 Massenteile eines partiellen Kondensats von Hexamethylolmelaminpentamethylether oder eines partiellen Kondensats von Hexamethoxymethylolmelamin bezogen auf 100 Massenteile einer Dienkautschukkomponente, wobei die Dicke der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage 0,3 bis 3,9 mm beträgt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reifen mit einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage unter Verwendung einer Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage.

[0002] In einem Schwerlastreifen wird gelegentlich ein Bruch und eine Trennung von feinen Rissen im Kautschuk zwischen Breaker und Kordlage erzeugt, wenn die Anforderungen von Fahren auf einer Schnellstraße und im Hochtemperaturbereich dupliziert werden.

[0003] Der Ursprung für die feinen Risse sind mitunter Fremdstoffe in NR oder Fremdstoffe während des Prozesses und gelegentlich Mineralien in einem Antioxidationsmittel oder Zinkoxid, welches schlecht dispergiert ist.

[0004] Für dieses Problem ist es wirksam, einen Streifenkautschuk physisch zwischen Breaker und Kordlage anzubringen, um die Konzentration von Beanspruchungen abzumildern, und es werden im Allgemeinen Verfahren zum Ausdehnen eines Breakerkissens und des zusätzlichen Anbringens derselben Zusammensetzung durchgeführt.

[0005] Obgleich ein Kautschukkissen eine niedrige Wärme erzeugende Eigenschaft aufweist, sind allerdings die Verstärkungseigenschaft und die Reißfestigkeit nicht ausreichend. Dementsprechend wird als ein Streifenkautschuk ein Kautschuk mit derselben Zusammensetzung wie der eines Breakerdeckkautschuks eingesetzt, durch welchen ein ausreichender Effekt bei der Verstärkungseigenschaft und der Reißfestigkeit erhalten wird.

[0006] Im Übrigen ist es nicht bekannt gewesen, obwohl eine Kautschukzusammensetzung, welche für eine Breakerdeckschicht eingesetzt wird, in der Patentliteratur 1 offenbart wird, dass die Kautschukzusammensetzung gemäß der Patentliteratur 1 als Streifenkautschuk eingesetzt wird.
[Patentliteratur 1] Ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 2005-239874.

[0007] In der EP 1 568 735 A1 wird eine Kautschukzusammensetzung zum Beschichten eines Stahlkords einer Gürtelschicht offenbart, welche (A) 2,5 bis 4 Gewichtsteile Schwefel, (B) 0,5 bis 5 Gewichtsteile Resorcinarz oder modifiziertes Resorcinkondensat, (C) 0,3 bis 3 Gewichtsteile eines partiellen Kondensats von Hexamethylolmelaminpentamethylether oder eines partiellen Kondensats von Hexamethoxymethylolmelamin sowie (D) eine organische Kobaltverbindung enthält.

[0008] Aus der US 2003/0060551 A1 ist eine Kautschukzusammensetzung für einen Breaker bekannt, welche 55 bis 65 Gewichtsteile Ruß, 5 bis 15 Gewichtsteile Silica, 3,5 bis 4,5 Gewichtsteile Schwefel, wenigstens 0,08 Gewichtsteile Kobalt sowie 0,5 bis 3 Gewichtsteile eines Resorcinarz enthält.

[0009] In der JP 2005-272815 A wird eine Kautschukzusammensetzung zum Beschichten von Stahlkord einer Gürtelschicht offenbart, welche eine Kautschukkomponente, Schwefel, ein Kresolharz, ein partielles Kondensat von Hexamethylolmelaminpentamethylether, Ruß und eine anorganische Kobalt-Verbindung enthält.

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Reifens mit einer Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage (der Karkasse) unter Verwendung einer Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage, welche die Reißfestigkeit und die Bruchdehnung verbessern kann, welche ebenfalls die Verringerungsrate der Brucheigenschaft nach thermischem Altern verringern kann und welche ebenfalls bezüglich der Trennbeständigkeitseigenschaft exzellent ist.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reifen mit einer Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage unter Verwendung einer Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage (bzw. Gewebekord) enthaltend (A) 2,0 bis 3,9 Massenteile Schwefel, (B) 0,5 bis 4 Massenteile eines Kresolharzes, eines modifizierten Kresolharzes, eines Resorcinarz oder eines modifizierten Resorcinkondensats und (C) 0,3 bis 3 Massenteile eines partiellen Kondensats von Hexamethylolmelaminpentamethylether oder eines partiellen Kondensats von Hexamethoxymethylolmelamin bezogen auf 100 Massenteile einer Dienkautschukkomponente, wobei die Dicke der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage 0,3 bis 3,9 mm beträgt.

[0012] Ferner beträgt die Menge von (D) Kobalt vorzugsweise 0,05 bis 0,8 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente.

[0013] Vorzugsweise beträgt die Dicke der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage 0,5 bis 2 mm.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0014] Die **Fig. 1** ist eine partielle Schnittansicht eines Reifens, welche eine Struktur mit einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

[0015] Die **Fig. 2** ist eine partielle Schnittansicht eines Reifens, welche eine Struktur mit einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage gemäß der vorliegenden Erfindung zeigt.

Bezugszeichenliste

1	Lauffläche
2	Seitenwand
3	Karkassenlage
4	Breaker
5	Innerliner
6, 7	Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage

[0016] Die Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage in dem Reifen gemäß der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen dargestellt.

[0017] Die **Fig. 1** ist eine teilweise Schnittansicht eines Reifens, welche eine Struktur mit einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage zeigt. Wie in der **Fig. 1** gezeigt, welche eine teilweise Schnittansicht eines Reifens mit einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage ist, ist die Streifenschicht **6** zwischen dem Breaker und der Kordlage hier eine Kautschukschicht, welche an der Innenseite des Breakers **4** und an der Außenseite der Karkassenlage **3** in einem Reifen mit einer Lauffläche **1**, mit einer Seitenwand **2**, mit einer Karkassenlage **3**, welche an der Innenseite der Lauffläche **1** und der Seitenwand **2** angeordnet ist, wobei der Breaker **4** an der Außenseite der Karkassenlage **3** und an der Innenseite der Lauffläche **1** angeordnet ist, und mit einem Innerliner **5**, welcher an der Innenseite der Karkassenlage **3** angeordnet ist, und diese kann die Trennbeständigkeitseigenschaft verbessern, ohne die Dicke des Breakers und der Karkassenlage zu vergrößern. Der maximale Wert der Breite der Streifenschicht **6** zwischen dem Breaker und der Kordlage kann dieselbe Breite wie die des Breakers **4** sein.

[0018] Die **Fig. 2** ist eine teilweise Schnittansicht eines Reifens, welche eine Struktur mit einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage zeigt. In der **Fig. 2** liegt die Breite der Streifenschicht **7** zwischen dem Breaker und der Kordlage in einem Bereich, welcher die Rille der Reifenlauffläche abdeckt. In der **Fig. 2** sind die Lauffläche **1**, die Seitenwand **2**, die Karkassenlage **3**, der Breaker **4** und der Innerliner **5** dieselben wie in der **Fig. 1**.

Detaillierte Beschreibung

[0019] Der Reifen gemäß der vorliegenden Erfindung weist eine Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage auf.

[0020] Die Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage enthält eine Dienkautschukkomponente, (A) Schwefel, (B) ein Kresolharz, ein modifiziertes Kresolharz, Resorcinharz oder ein modifiziertes Resorcinkondensat und (C) ein partielles Kondensat von Hexamethylolmelaminpenta-methylether oder ein partielles Kondensat von Hexamethoxymethylolmelamin.

[0021] Die Dienkautschukkomponente ist nicht besonders beschränkt und schließt Kautschuke ein, wie beispielsweise Dienkautschuke, wie beispielsweise einen Naturkautschuk (NR), einen Styrolbutadienkautschuk

(SBR) und einen Butadienkautschuk (BR) sowie Butylkautschuke, wie beispielsweise einen Butylkautschuk, welcher im Allgemeinen in der Kautschukindustrie eingesetzt wird. Von diesen wird vorzugsweise NR eingesetzt, weil die cis-Struktur von Polyisopren nahe 100% liegt und die Reißfestigkeit im Vergleich mit anderen Kautschukkomponenten viel besser ist. Es können eine Art oder wenigstens zwei Arten der zuvor genannten Kautschukkomponenten in Mischung miteinander eingesetzt werden.

[0022] Wenn in der Dienkautschukkomponente BR eingesetzt wird, ist ein Butadienkautschuk mit einem hohen cis-Gehalt (hoch cis-BR) bevorzugt, weil er bezüglich seiner Risswachstumsgeschwindigkeit überlegen ist. Hoch cis-BR bedeutet hier BR, in dem die Menge von cis-1,4-Bindungen für den Butadienteil des erhaltenen Kautschuks wenigstens 90% beträgt.

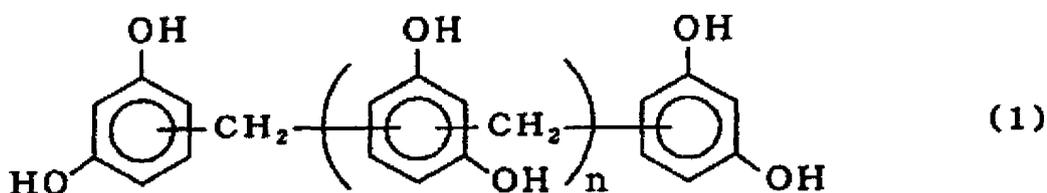
[0023] Als in der vorliegenden Erfindung eingesetzter hoch cis-BR kann ein kommerziell erhältlicher hoch cis-BR eingesetzt werden und beispielsweise kann bevorzugt hoch cis-BR, wie beispielsweise von Ube Industries hergestellter BR130B und BR150B, eingesetzt werden.

[0024] Vorzugsweise kann als (A) Schwefel unlöslicher Schwefel eingesetzt werden, welcher in der Kautschukindustrie allgemein eingesetzt wird.

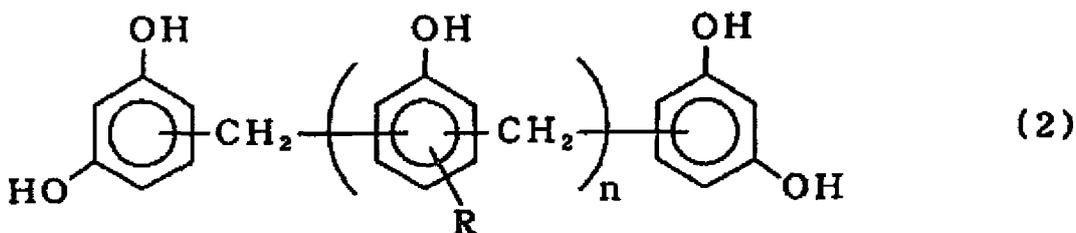
[0025] Die Menge von (A) Schwefel beträgt wenigstens 2,0 Massenteile bezogen auf die Dienkautschukkomponente, vorzugsweise wenigstens 2,5 Massenteile und besonders bevorzugt wenigstens 2,9 Massenteile, weil die Härte (Hs) verbessert und gut ist. Ferner beträgt die Menge an Schwefel maximal 3,9 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile der Dienkautschukkomponente, vorzugsweise maximal 3,7 Massenteile und besonders bevorzugt maximal 3,5 Massenteile, weil die Zugfestigkeit besser ist. Wenn als (A) Schwefel unlöslicher Schwefel eingesetzt wird, zeigt die Menge an Schwefel ferner die Menge an reinem Schwefelgehalt ohne den Ölgehalt an.

[0026] Die für eine Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage eingesetzte Kautschukzusammensetzung enthält (B) ein Kresolharz, ein modifiziertes Kresolharz, Resorcinharz oder ein modifiziertes Resorcinkondensat.

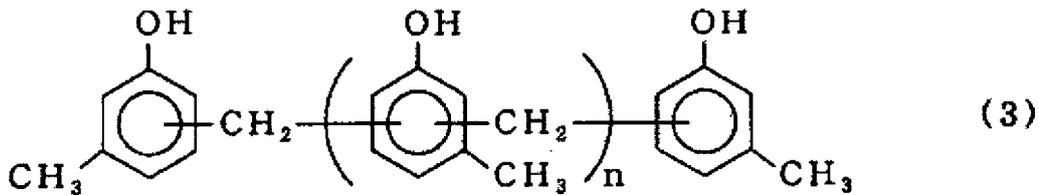
[0027] Das Resorcinharz bezeichnet eine Verbindung, welche durch die nachfolgende Formel (1) wiedergegeben wird:



[0028] Das modifizierte Resorcinkondensat bedeutet ein Kondensat, in dem ein Resorcinkondensat wie in der Formel (2), worin n eine ganze Zahl ist, alkyliert ist. Beispiele für das modifizierte Resorcinkondensat schließen solche ein, wie beispielsweise SUMIKANOL 620 hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd., Penacolite-Harz als Resorcin-Formalin-Reaktionsprodukt (1319S hergestellt von INDSPEC Chemical Corporation) sowie RSM (eine Mischung aus ungefähr 60 Massen-% und ungefähr 40 Massen-% Stearinsäure). Von diesen ist Sumikanol 620 bevorzugt, weil die Alterungsveränderung und die Stabilität, welche durch die Feuchtigkeitsabsorption verursacht werden, besser sind.



[0029] Das Kresolharz bezeichnet eine Verbindung, welche durch die Formel (3) wiedergegeben wird, worin n eine ganze Zahl von wenigstens 1 ist.

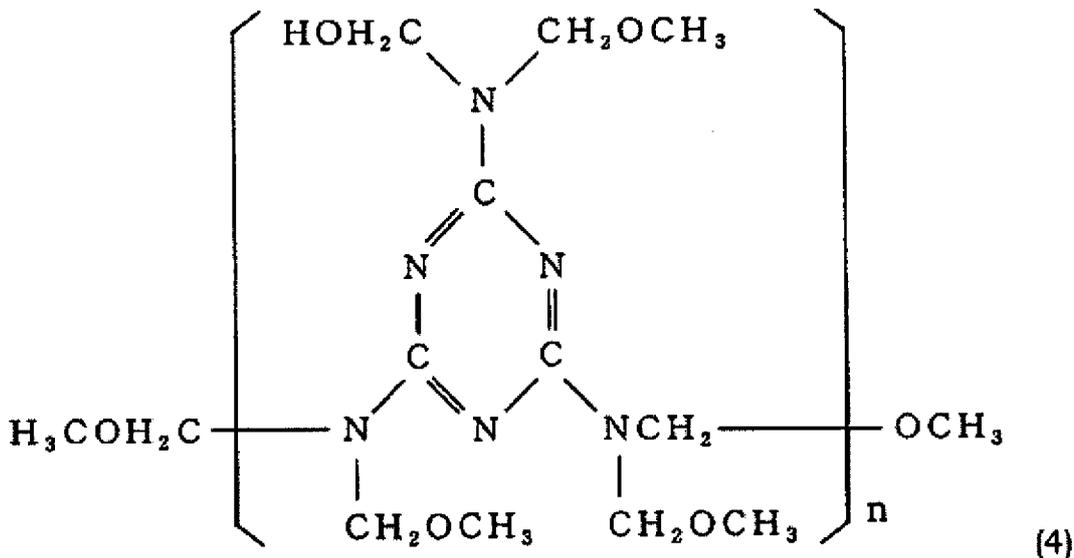


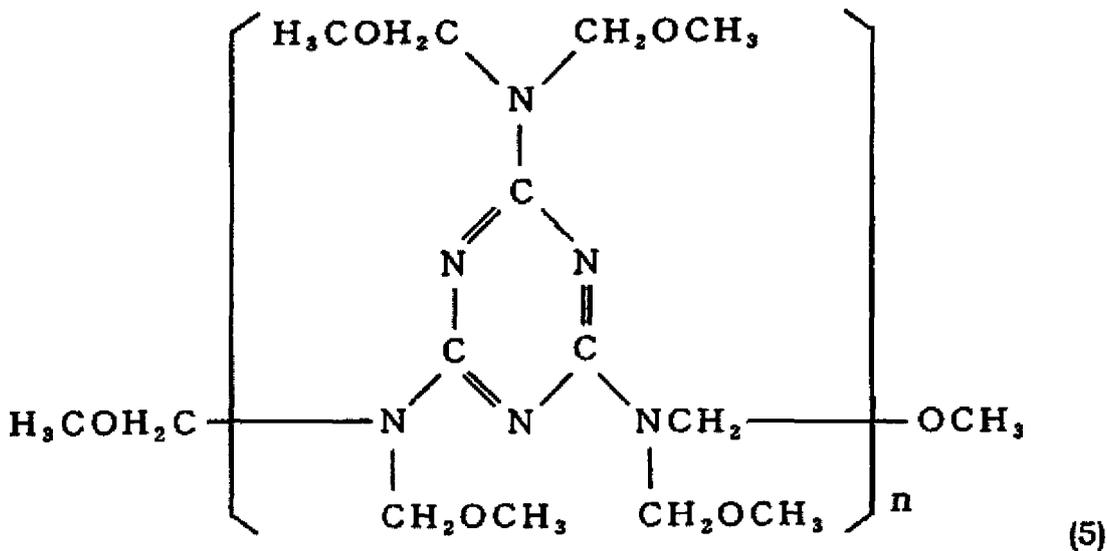
[0030] Das Kresolharz ist bei normaler Temperatur fest, weil dessen chemischer Erweichungspunkt um ungefähr 100°C herum liegt (92 bis 107°C), aber ein Metakresolharz ist am meisten bevorzugt, weil es leicht dispergiert wird, weil es beim Kautschukkneten flüssig ist, und ferner weil die Reaktionsinitiationstemperatur mit dem partiellen Kondensat von Hexamethylolmelaminpentamethylether (HMM PME), welches in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, um 130°C herum liegt und geeigneterweise maximal bei der Temperatur der Reifenvulkanisation (145 bis 190°C) liegt.

[0031] Das modifizierte Kresolharz schließt ein Harz, bei dem die Methylgruppe des Endes des Kresolharzes zu einer Hydroxylgruppe modifiziert ist, und schließt ein Harz ein, bei dem der Teil der Wiederholungseinheiten des Kresolharzes alkyliert ist.

[0032] Die Menge von (B) Kresolharz, modifiziertem Kresolharz, Resorcinharz oder modifiziertem Resorcin-kondensat beträgt wenigstens 0,5 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile der Dienkautschukkomponente, vorzugsweise wenigstens 0,7 Massenteile und besonders bevorzugt wenigstens 1,0 Massenteile, weil die Reißfestigkeit und die Härte besser sind. Ferner beträgt die Menge des Resorcinkondensats, modifizierten Resorcinkondensats, Kresolharzes oder modifizierten Kresolharzes maximal 4 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile der Dienkautschukkomponente, vorzugsweise maximal 3 Massenteile und besonders bevorzugt maximal 2 Massenteile, weil die Zugfestigkeit und der $\tan \delta$ (Wärmeerzeugungseigenschaft) besser sind. Der Peak der Reißfestigkeit ist dort angesiedelt, wo die Menge von (B) Kresolharz, modifizierten Kresolharz, Resorcinharz oder modifizierten Resorcinkondensat 1,0 bis 2,0 Massenteile beträgt.

[0033] Die Kautschukzusammensetzung, welche für die Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage eingesetzt wird, enthält (C) ein partielles Kondensat von Hexamethylolmelaminpentamethylether (HMM-PME) oder ein partielles Kondensat von Hexamethoxymethylolmelamin (HMMM). Partielles Kondensat von HMM PME bedeutet diejenigen durch die Formel (4) wiedergegebenen. Ferner bedeutet partielles Kondensat von HMMM diejenigen durch die Formel (5) wiedergegebenen.





[0034] In den Formel (4) und (5) ist n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3.

[0035] Die Menge von (C) dem partiellen Kondensat von HMMPME oder dem partiellen Kondensat von HMMM beträgt wenigstens 0,3 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente, vorzugsweise wenigstens 0,5 Massenteile und besonders bevorzugt wenigstens 0,7 Massenteile, weil eine ausreichende Härte erreicht wird und die Zugfestigkeit besser ist. Ferner beträgt die Menge von (C) dem partiellen Kondensat von HMMPME oder dem partiellen Kondensat von HMMM maximal 3 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente, vorzugsweise maximal 2,5 Massenteile und besonders bevorzugt maximal 2,0 Massenteile im Hinblick auf die Verbesserung der niedrigen Wärmeergeungseigenschaft, und aufgrund dessen, dass die Reißfestigkeit besser ist.

[0036] Im Hinblick auf die Fähigkeit des Teilens der Zusammensetzung als Breakerdeckschicht (zum Beschichten von Stahlkord) und der Fähigkeit der Verbesserung der Langzeithaftigkeit eines Kordlagen-deckschichtkautschuks und einer Kordlage kann die für eine Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage eingesetzte Kautschukzusammensetzung (D) Kobaltsalz von organischer Säure enthalten.

[0037] Ein spezifisches Beispiel für (D) das Kobaltsalz von organischer Säure schließt beispielsweise Kobaltstearat, Kobaltnaphthenat und Kobaltneodecanat ein.

[0038] Die Menge von (D) dem Kobaltsalz von organischer Säure beträgt, umgerechnet auf Kobalt und bezogen auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente, vorzugsweise wenigstens 0,05 Massenteile, besonders bevorzugt wenigstens 0,07 Massenteile und ganz besonders bevorzugt wenigstens 0,09 Massenteile. Ferner beträgt die Menge von (D) dem Kobaltsalz von organischer Säure vorzugsweise maximal 0,8 Massenteile umgerechnet auf Kobalt und bezogen auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente, besonders bevorzugt maximal 0,6 Massenteile und ganz besonders bevorzugt maximal 0,4 Massenteile.

[0039] Die für die Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage eingesetzte Kautschukzusammensetzung kann zusätzlich zu der Kautschukkomponente, dem (A) Schwefel, dem (B) Kresolharz, dem modifizierten Kresolharz, dem Resorcinkondensat oder dem modifizierten Resorcinkondensat, dem (C) partiellen Kondensat von Hexamethylolmelaminpentamethylether oder dem partiellen Kondensat von Hexamethoxymethylolmelamin und dem (D) Kobaltsalz von organischer Säure ferner geeigneterweise Ruß, ein Verstärkungsmittel, wie beispielsweise Silica, Zinkoxid, ein Antioxidationsmittel und einen Vulkanisationsbeschleuniger enthalten.

[0040] Wenn Ruß als Verstärkungsmittel eingemischt wird, beträgt die Menge an Ruß, bezogen auf die Dienkautschukkomponente, vorzugsweise wenigstens 40 Massenteile, besonders bevorzugt wenigstens 45 Massenteile und ganz besonders bevorzugt wenigstens 50 Massenteile, weil dies bezüglich der Verstärkungseigenschaft und der Härte besser ist. Ferner beträgt die Menge von Ruß, bezogen auf 100 Massenteile der Dienkautschukkomponente, vorzugsweise maximal 80 Massenteile, besonders bevorzugt maximal 75 Massenteile und ganz besonders bevorzugt maximal 70 Massenteile, weil die Wärmeergeungseigenschaft und die Bruchdehnung besser sind.

[0041] Die durch Stickstoffadsorption gemessene spezifische Oberfläche (N_2SA) von Ruß beträgt vorzugsweise 60 bis 130 m^2/g , besonders bevorzugt 65 bis 120 m^2/g und ganz besonders bevorzugt 70 bis 110 m^2/g . Wenn die N_2SA weniger als 60 m^2/g beträgt, besteht eine dahingehende Tendenz, dass die Verstärkungseigenschaft gering ist, und es besteht eine dahingehende Tendenz, dass das Wachstum von Trennung schnell wird, und, wenn die N_2SA 130 m^2/g übersteigt, besteht eine dahingehende Tendenz, dass die Wärmeerzeugung erhöht ist, und besteht eine dahingehende Tendenz, dass eine Trennung einfach wächst.

[0042] Wenn Silica als ein Verstärkungsmittel eingemischt wird, beträgt die Menge von Silica, bezogen auf 100 Massenteile der Dienkautschukkomponente, vorzugsweise wenigstens 5 Massenteile, besonders bevorzugt wenigstens 7 Massenteile und ganz bevorzugt wenigstens 9 Massenteile, weil die Bruchdehnung besser ist. Ferner beträgt die Menge an Silica bezogen auf 100 Massenteile der Dienkautschukkomponente vorzugsweise maximal 30 Massenteile, besonders bevorzugt maximal 25 Massenteile und ganz besonders bevorzugt maximal 20 Massenteile, weil die Härte besser ist.

[0043] Die durch Stickstoffadsorption gemessene spezifische Oberfläche (N_2SA) von Silica beträgt vorzugsweise 30 bis 250 m^2/g , besonders bevorzugt 60 bis 210 m^2/g und ganz besonders bevorzugt 100 bis 190 m^2/g . Wenn die N_2SA weniger als 30 m^2/g beträgt, besteht eine dahingehende Tendenz, dass die Bruchdehnung gering ist, und, wenn die N_2SA 250 m^2/g übersteigt, besteht eine dahingehende Tendenz, dass die Wärmeerzeugung verschlechtert wird, und es besteht eine dahingehende Tendenz, dass die Dispersion schwierig ist (die Möglichkeit der Verringerung der Bruchdehnung).

[0044] Das Antioxidationsmittel enthält solche, wie beispielsweise Phenylendiamin, und solche, wie beispielsweise Phenylendiamin, werden im Hinblick auf das effektive Verhindern der Oxidationszersetzung eines Polymers bevorzugt eingesetzt.

[0045] Die Menge des Antioxidationsmittels beträgt, bezogen auf die Kautschukkomponente, vorzugsweise 1 Massenteil und besonders bevorzugt wenigstens 1,5 Massenteile. Wenn die Menge weniger als 1 Massenteil beträgt, besteht eine dahingehende Tendenz, dass die Oxidationszersetzung eines Polymers nicht verhindert werden kann. Ferner beträgt die Menge vorzugsweise maximal 5 Massenteile und besonders bevorzugt maximal 4 Massenteile. Wenn die Menge 5 Massenteile übersteigt, besteht eine dahingehende Tendenz, dass die Wärmeerzeugungseigenschaft schlechter wird.

[0046] Die für die Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage eingesetzte Kautschukzusammensetzung enthält ferner Zinkoxid.

[0047] Das Zinkoxid ist nicht besonders beschränkt und es können Zinkoxide, wie beispielsweise ZINC OXIDE Nr. 1 und ZINC OXIDE Nr. 2, welche von Mitsui Mining And Smelting Company, Limited erhältlich sind, eingesetzt werden.

[0048] Die Menge von Zinkoxid beträgt, bezogen auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente, vorzugsweise 5 bis 30 Massenteile und besonders bevorzugt 7 bis 12 Massenteile, weil die Zersetzungsbeständigkeit besser ist.

[0049] Ferner enthält die Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise als Vulkanisationsbeschleuniger N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid.

[0050] Als der Vulkanisationsbeschleuniger werden zusätzlich solche, wie beispielsweise N-tert-Butyl-2-benzothiazolylsulfenamid, N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid und N,N'-Diphenylguanidin, genannt, aber N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid ist bevorzugt, weil die Kordhaftung und die Reversionseigenschaft besser sind.

[0051] Die Menge des N,N'-Dicyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamids beträgt, bezogen auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Massenteile und besonders bevorzugt 0,7 bis 1,3 Massenteile, weil die Haftung an Stahlkord besser ist.

[0052] Die für die Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage eingesetzte Kautschukzusammensetzung wird durch ein allgemeines Verfahren hergestellt. Und zwar kann die Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage gemäß der vorliegenden Erfindung durch Kneten der Kautschukkomponenten und der anderen Hilfsmittel, sofern erforderlich, mit einem Banbury-

Mischgerät, einem Kneiter und einer offenen Walze und dann durch Durchführen einer Vulkanisation hergestellt werden.

[0053] Die Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage wird als Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage von den Reifenteilen eingesetzt, weil diese die Trennbeständigkeitsleistung verbessern kann und insbesondere die Kordhaftung von benachbartem Breaker und Kordlage bei der Langzeitverwendung verbessern kann.

[0054] Die Dicke der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage beträgt wenigstens 0,3 mm, vorzugsweise wenigstens 0,4 mm und besonders bevorzugt wenigstens 0,5 mm, weil die Bruchdehnung der Zusammensetzung selbst gehalten wird. Ferner beträgt die Dicke der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage maximal 3,9 mm, vorzugsweise maximal 3,0 mm und besonders bevorzugt maximal 2,0 mm, weil die Wärmeerzeugungseigenschaft besser ist.

[0055] Der Reifen gemäß der vorliegenden Erfindung wird durch ein übliches Verfahren unter Verwendung der Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt. Und zwar wird die Kautschukzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung, welche, sofern erforderlich, die Hilfsmittel enthält, extrudiert und in Anpassung an die Form der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage eines Reifens im unvulkanisierten Zustand verarbeitet und auf einer Reifenformmaschine durch ein übliches Verfahren geformt, wodurch ein unvulkanisierter Reifen geformt wird. Der unvulkanisierte Reifen wird in einer Vulkanisiervorrichtung erhitzt und mit Druck beaufschlagt, um übliche Reifen für ein Kraftfahrzeug sowie um Schwerlastreifen für einen Lastkraftwagen und einen Bus herzustellen.

Beispiele

[0056] Die vorliegende Erfindung wird auf der Basis von Beispielen beschrieben, aber die vorliegende Erfindung ist nicht nur auf die Beispiele beschränkt.

[0057] Die verschiedenen in den Beispielen und in den Vergleichsbeispielen eingesetzten Chemikalien sind nachfolgend als Ganzes gezeigt.

Naturkautschuk (NR): RSS#3

1,4-Hoch-cis-BR: BR150B hergestellt von Ube Industries Ltd.

Ruß: LI (N219) (N₂SA: 105 m²/g) erhältlich von MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

Silica: Ultrasil VN3 (N₂SA: 175 m²/g) erhältlich von Degussa Corporation

Zinkoxid: GINREI R erhältlich von Toho Zinc Co., Ltd.

Kobaltstearat: Kobaltstearat (enthaltend 10% Kobaltelement) erhältlich von Dainippon Ink And Chemicals, Incorporated

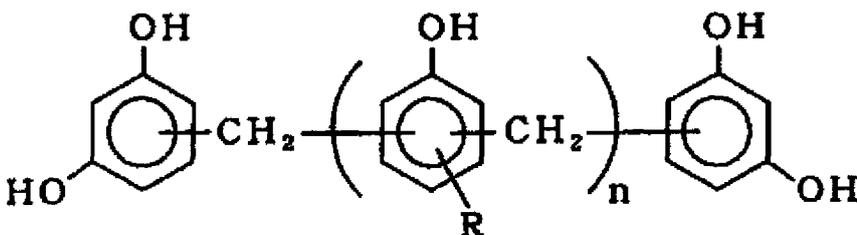
Stearinsäure: KIRI erhältlich von NOF Corporation

Antioxidationsmittel 6C: NOCRAC 6C erhältlich von OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

Unlöslicher Schwefel: CRYSTEX HSOT 20 (unlöslicher Schwefel enthaltend 80 Massen-% Schwefel und 20 Massen-% Öl) hergestellt von Flexsys Chemicals Sdn Bhd.

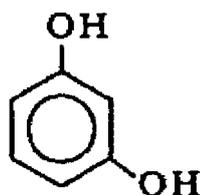
Vulkanisationsbeschleuniger DCBS: NOCCELER DZ-G hergestellt von OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

Modifiziertes Resorcinharz: SUMIKANOL 620 hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd. (die chemische Formel ist nachfolgend dargestellt).

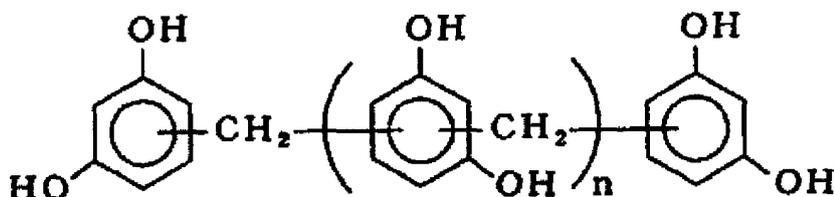


(Worin R eine Octylgruppe ist.)

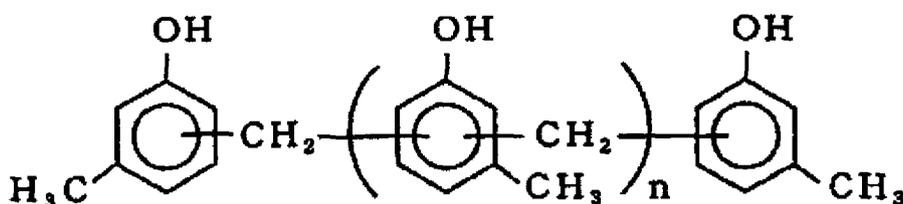
Resorcinharz: RESORCINOL hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd. (die chemische Formel ist nachfolgend dargestellt).



[0058] Das Resorcinharz wird gelegentlich als ein Resorcin-Formalin-Kondensationsharz beschrieben, beispielsweise Penacolite Resin 1319S hergestellt von INDSPEC Chemical Corporation (die chemische Formel ist nachfolgend dargestellt.)



Metakresolharz: Sumikanol 610 hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd. (die chemische Formel ist nachfolgend dargestellt.)



(Worin $n = 16$ bis 17 ist.)

Partielles Kondensat von Hexamethylolmelaminpentamethylether (HMMPME): SUMIKANOL 507 hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd. (Dieses enthält Silica und 35 Massen-% 01. Weil dessen Rohmaterial flüssig ist, wird dieses auf Silica adsorbiert.)

Partielles Kondensat von Hexamethoxymethylolmelamin (HMMM): SUMIKANOL 508 hergestellt von Sumitomo Chemical Co., Ltd. (Dieses enthält Silica und 35 Massen-% 01.)

Beispiele 1 bis 12 und Vergleichsbeispiele 1 bis 11

[0059] Es wurden die verschiedenen Chemikalien von den in den Tabellen 1 und 2 dargestellten Einmischbestandteilen ausgenommen Schwefel und Vulkanisationsbeschleuniger mit einem Banbury-Mischgerät geknetet. Zu dem erhaltenen gekneteten Produkt wurden Schwefel und ein Vulkanisationsbeschleuniger zugegeben und die Mischung wurde mit einer offenen Walze geknetet, um unvulkanisierte Kautschukzusammensetzungen zu erhalten. Die unvulkanisierten Kautschukzusammensetzungen wurden für 30 Minuten bei 150°C vulkanisiert, um Teststücke herzustellen, und es wurden unter Verwendung der erhaltenen Teststücke die nachfolgend gezeigten Untersuchungen durchgeführt. Ferner wurden unvulkanisierten Kautschukzusammensetzungen in die Form einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage eines Reifens mit den in den Tabellen 1 und 2 gezeigten Dicken (Abstand zwischen Breaker/Kordlage) der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage geformt, diese mit den anderen Reifenteilen laminiert, um unvulkanisierte Reifen herzustellen, und durch Pressen unter einer Bedingung von 150°C für 35 Minuten vulkanisiert, um die Reifen (Größe: 11R22,5) der Beispiele 1 bis 12 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 11 herzustellen, und es wurden die nachfolgend gezeigten Untersuchungen durchgeführt.

<Härte>

[0060] Die Härte der hergestellten Teststücke wurde unter Verwendung eines JIS-A-Härtemessgeräts gemessen.

<Zugprüfung (Reißfestigkeit (TB) und Bruchdehnung (EB))>

[0061] Der Zugtest wurde gemäß der JIS K6251 unter Verwendung einer Nr. 3 Hantel durchgeführt und es wurden die Reißfestigkeit (TB) (MPa) und die Bruchdehnung (EB) (%) der Teststücke gemessen. Gleichermaßen wurden die Reißfestigkeit und die Bruchdehnung der Teststücke nach der thermischen Oxidationszersetzung unter einer Bedingung einer Temperatur von 80° für 96 Stunden gemessen. Je größer der Wert der Reißfestigkeit und der Wert der Bruchdehnung sind, desto besser sind die Reißfestigkeit und die Verstärkungseigenschaft und der Wert wird als gut angegeben.

[0062] Die Untersuchungsergebnisse der Härte, der Reißfestigkeit (TB) und der Bruchdehnung (EB) sind jeweils in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

<Lebensdauertest zum Reproduzieren der Trennung zwischen Breaker und Kordlage>

[0063] Der Lebensdauertest zum Reproduzieren der Trennung zwischen Breaker und Kordlage ist ein Test, bei dem die Trennung zwischen Breaker und Kordlage reproduziert wird. Die Reifen wurden in einen Ofen eingesetzt und bei 80°C für 3 Wochen inkubiert und dann für eine Entfernung gefahren, bis die Erzeugung eines ausgebreiteten Laufflächenteilstücks gemessen wurde, wenn die Reifen auf einer Trommel bei einer Geschwindigkeit von 80 km/Std. bei der Bedingung von 140% Beladung, welches die maximale Beladung (maximale Innendruckbedingung) der JIS-Spezifikation war, gefahren wurden. Der Messwert des Beispiels 1 wurde als 100 angenommen und die jeweiligen Werte wurden durch einen Index dargestellt. Je größer der Wert ist, desto besser ist die Lebensdauer des Laufflächenteilstücks (Gürtelschicht) und der Wert wird als gut angegeben.

[0064] Die Evaluierungsergebnisse des Trommeltests zum Reproduzieren der Trennbeständigkeit sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

TABELLE 1

	Beispiele											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Einmischmenge (Massenteile)												
NR	100	100	100	100	100	100	75	100	100	100	100	100
1,4-Hoch-cis-BR	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-
Ruß N219	65	55	65	65	65	65	55	65	65	65	65	65
Silica VN3	10	10	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
Zinkoxid	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Kobaltstearat	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	-	1,5
Stearinsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-
Antioxidationsmittel 6C	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Unlöslicher Schwefel (enthaltend 20 % Öl)	3,75	3,75	3,75	3,13	4,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
Reiner Schwefel	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(2,5)	(3,8)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(3,0)
Vulkanisationsbeschleuniger	1,0	1,0	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DCBS	1,5	1,5	2,0	2,0	1,0	1,5	1,5	1,5	1,5	-	1,5	-
Modifiziertes Resorcinharz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	-	-
Resorcinharz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
Metakresolharz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5
HMMPME	2,0	2,0	3,0	3,0	1,5	-	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
HMMM	-	-	-	-	-	2,0	-	-	-	-	-	-
Abstand zwischen Breaker/Kordlage	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	2,0	1,0	1,0	1,0
Evaluierungsergebnis												
Härte	74	75	76	74	74	74	75	74	74	76	75	75
Reißfestigkeit (TB) (MPa)	25	26	25	24	24	26	22	25	25	24	24	26
Nach thermischer Oxidationszersetzung	22	24	22	23	21	23	20	22	22	21	20	24
Bruchdehnung (EB) (%)	400	440	380	350	420	390	360	400	400	380	390	460
Nach thermischer Oxidationszersetzung	360	380	340	330	340	360	290	360	360	320	360	370
Lebensdauertest zum Reproduzieren der Trennung zwischen Breaker und Kordlage	100	115	95	85	85	100	80	70	125	85	96	105

TABELLE 2

	Vergleichsbeispiele										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Einmischmenge (Massenteile)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-Hoch-cis-BR	65	65	65	65	65	65	55	65	65	65	65
Ruß N219	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
Silica VN3	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Zinkoxid	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Kobaltstearat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Antioxidationsmittel 6C	5,63	1,88	1,88	3,75	3,75	3,75	5,63	1,88	3,75	3,75	5,63
Unlöslicher Schwefel (enthaltend 20 % Öl)	(4,5)	(1,5)	(1,5)	(3,0)	(3,0)	(3,0)	(4,5)	(1,5)	(3,0)	(3,0)	(4,5)
Reiner Schwefel	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vulkanisationsbeschleuniger	1,5	1,5	2,0	5	1,5	0,4	1,5	4,0	1,5	1,5	1,5
DCBS	2,0	2,0	3,0	2,0	4	2,0	2,0	3,0	2,0	2,0	2,0
Modifiziertes Resorcinharz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HMPME	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	4,0	0	4,0
HMMM	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abstand zwischen Breaker / Kordlage	77	68	72	81	79	72	77	74	74	-	77
Reißfestigkeit (TB) (MPa)	24	21	22	24	25	19	25	21	25	-	24
Nach thermischer Oxidationszersetzung	18	19	19	20	21	16	19	19	22	-	18
Bruchdehnung (EB) (%)	420	330	320	330	280	390	440	280	400	-	420
Nach thermischer Oxidationszersetzung	270	270	280	260	190	320	290	200	360	-	270
Lebensdauertest zum Reproduzieren der Trennung zwischen Breaker und Kordlage	65	70	75	70	50	65	75	70	80	40	45

[0065] Gemäß der vorliegenden Erfindung können die Reißfestigkeit und die Bruchdehnung verbessert werden, kann die Verringerungsrate der Brucheigenschaft nach der thermischen Alterung verringert werden und ist die Trennbeständigkeitseigenschaft exzellent, und zwar durch Verwenden einer Kautschukzusammensetzung, welche spezifische Mengen von Schwefel, eines Kresolharzes, eines modifizierten Kresolharzes, eines Resorcinharzes oder eines modifizierten Resorcinkondensats und eines partiellen Kondensats von Hexamethylolmelaminpentamethylether oder eines partiellen Kondensats von Hexamethoxymethylolmelamin in der Kautschukkomponente enthält, für die Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage.

Patentansprüche

1. Reifen mit einer Streifenschicht zwischen einem Breaker und einer Kordlage unter Verwendung einer Kautschukzusammensetzung für eine Streifenschicht zwischen Breaker und Kordlage enthaltend (A) 2,0 bis 3,9 Massenteile Schwefel, (B) 0,5 bis 4 Massenteile eines Kresolharzes, eines modifizierten Kresolharzes, eines Resorcinarztes oder eines modifizierten Resorcinkondensats und (C) 0,3 bis 3 Massenteile eines partiellen Kondensats von Hexamethylolmelaminpentamethylether oder eines partiellen Kondensats von Hexamethoxymethylolmelamin bezogen auf 100 Massenteile einer Dienkautschukkomponente, wobei die Dicke der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage 0,3 bis 3,9 mm beträgt.
2. Reifen nach Anspruch 1, welcher des Weiteren Kobaltsalz einer organischen Säure enthält, wobei die Menge von (D) Kobalt 0,05 bis 0,8 Massenteile bezogen auf 100 Massenteile der Kautschukkomponente beträgt.
3. Reifen nach Anspruch 1, wobei die Dicke der Streifenschicht zwischen dem Breaker und der Kordlage 0,5 bis 2,0 mm beträgt.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

FIG. 1

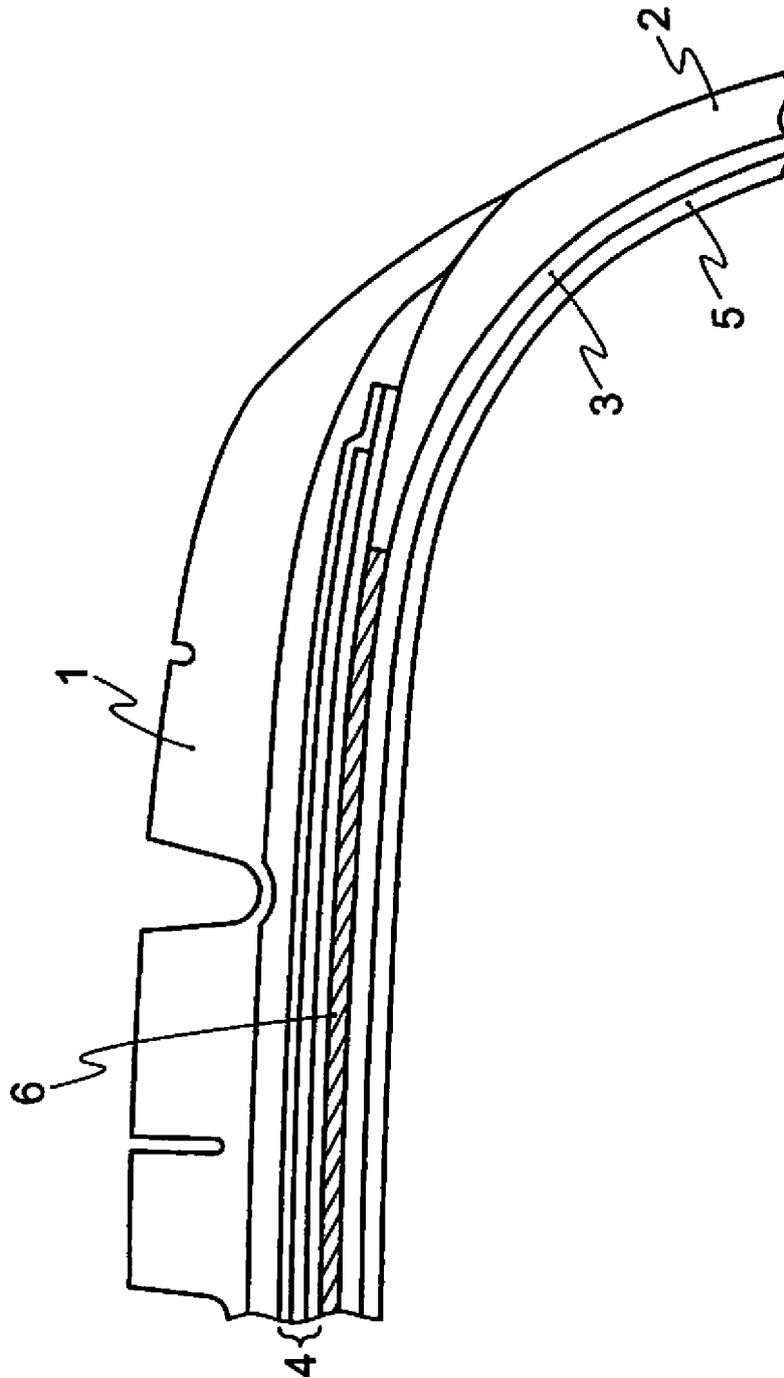


FIG. 2

