



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 02 375 T2 2004.02.12

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 028 008 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 02 375.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 102 315.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 03.02.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.08.2000

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 02.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 12.02.2004

(51) Int Cl.⁷: B60C 1/00

B60C 9/18, B60C 15/06, C08L 21/00

(30) Unionspriorität:
9901766 11.02.1999 FR

(74) Vertreter:
Beetz & Partner, 80538 München

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

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

(72) Erfinder:
Serre, Frederic, 63960 Veyre-Monton, FR

(54) Bezeichnung: **Verbesserung der Lebensdauer eines Radiallufstreifen durch Verwendung von bestimmten kohäsiven Zusammensetzungen mit geringer Hysterese**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Kautschukzusammensetzungen, die für die Herstellung von Luftreifenmänteln vorgesehen sind, als Elastomerzusammensetzungen für die Innenfüllung des Schulterbereichs und des Bereichs des Scheitels von Luftreifen, die auch als Kissengemische bezeichnet werden.

[0002] Luftreifen mit Radialkarkasse für Kraftfahrzeuge, die schwere Lasten bei mehr oder weniger hohen Geschwindigkeiten tragen, insbesondere die Luftreifen für Schwerlastwagen, weisen ein Gerippe bzw. Gerüst auf, das aus Verstärkungen oder Lagen aus Metalldrähten, die von Elastomeren umhüllt sind, besteht, und zwar im unteren Bereich des Luftreifens einen oder mehrere Wulstkerne, eine Karkassenbewehrung, die sich von einem Wulstkern zum anderen Wulstkern erstreckt, und am Scheitel eine Scheitelbewehrung, die zwei oder mehrere Scheitellagen umfaßt. Dieses Gerippe wird durch Elastomerzusammensetzungen verstärkt. Von den Luftreifen mit Radialkarkasse sind die Luftreifen, die für die Ausrüstung von Kraftfahrzeugen, die schwere Lasten bei mehr oder weniger hohen Geschwindigkeiten tragen, insbesondere die Luftreifen für Schwerlastwagen, so gebaut, daß sie mehrfach runderneuert werden können, sobald die Lauffläche im Kontakt mit dem Boden abgenutzt ist, was einschließt, daß man über runderneuerbare Karkassen verfügt, die nach der Abnutzung einer oder mehrerer Laufflächen keine größeren Schäden erlitten haben.

[0003] Es kommt jedoch vor, daß die Lebensdauer des Luftreifens durch das Auftreten eines Schadens in einem Füllgummiprofilteil, z. B. einen Riß, verkürzt wird, der sich anschließend bis auf die innere oder die äußere Oberfläche des Luftreifens ausbreiten kann, was dazu führt, daß der Mantel ausrangiert werden muß. Als Beispiel für eine Beschädigung kann im Bereich der Schulter des Luftreifens ein Riß in dem dreieckig geformten Gummiprofilteil angegeben werden, das die Bewehrung der Karkassenlage von der radial-innernen Scheitellage trennt, wobei dieser Riß durch eine von außen einwirkende, aus einer Deformation bestehenden Beanspruchung verursacht wird, wie den Aufprall auf die Kante eines Bürgersteigs oder den Aufprall auf den Bordstein eines runden Platzes, der in einer Straßenkreuzung angeordnet ist. Tatsächlich sind derartige Plätze häufig zu klein, als daß ein Lastkraftwagen mit Anhänger sie passieren könnte, ohne dabei auf einen Bordstein zu fahren, dessen Profil häufig kantig und somit gefährlich für die Reifen ist.

[0004] Es ist wünschenswert, daß die Kohäsion der Gummigemische zur Innenfüllung so groß wie möglich ist, um diese Ausgangspunkte von Beschädigungen zu vermeiden oder zu verringern.

[0005] Der Fachmann weiß, daß die Elastomerzusammensetzungen zur Innenfüllung bei jeder Radumdehnung Verformungen unterworfen sind, die zu einer starken Erwärmung führen, die schädlich ist für die Lebensdauer dieser Zusammensetzungen. So werden die mechanischen Eigenschaften und die Verstärkung bei Betriebstemperaturen von häufig über 100°C durch die thermochemische und/oder die thermooxidative Alterung verschlechtert mit der Folge einer geringeren Festigkeit gegenüber mechanischen Belastungen.

[0006] Es ist demnach wünschenswert, daß diese Gemische bei der Betriebstemperatur des Luftreifens eine hohe mechanische Kohäsion, gleichzeitig aber möglichst geringe Hystereseverluste aufweisen, um die Gefahren eines Reißen der Elastomergemische für die Innenfüllung, d. h. von Gemischen, die keine Verstärkungen enthalten, zu vermeiden oder so gut wie möglich zu verringern.

[0007] Der Fachmann, der mit dem Problem befaßt ist, einen Kompromiß zwischen einer minimalen Erwärmung und einer hohen Kohäsion bei hoher Temperatur zu finden, hat hierfür zahlreiche Lösungen vorgeschlagen.

[0008] So wurde vorgeschlagen, die folgenden Elastomerzusammensetzungen zur Innenfüllung, d. h. Kissengemische, zu verwenden, die eine relativ geringe Hysterese zeigen, nämlich:

(i) Zusammensetzungen auf der Basis von reinem Naturkautschuk oder von Naturkautschuk im Verschnitt mit Polybutadien, wobei der verstärkende Füllstoff aus einem Ruß mit einer spezifischen Oberfläche vorzugsweise unter 110 m²/g besteht, der in einem Mengenanteil von 30 bis 35 pce (pce bedeutet: Gewichtsteile pro 100 Teile Elastomer) verwendet wird;

(ii) Zusammensetzungen auf der Basis von reinem Naturkautschuk oder von Naturkautschuk im Verschnitt mit Polybutadien, verstärkt mit einem Gemisch aus Ruß und Kieselsäure, wobei der übliche Rußanteil im Bereich von 30 bis 35 pce und der übliche Kieselsäureanteil im Bereich von 10 bis 15 pce liegt;

(iii) Zusammensetzungen auf der Basis von Dienkautschuk und 1,2-syndiotaktischem Polybutadien, die in der Patentanmeldung JP-A-94/092108 beschrieben werden;

(iv) Zusammensetzungen auf der Basis von Naturkautschuk, gegebenenfalls vermischt mit einem anderen Dienelastomer, die Ruß und Fasern aus einem thermoplastischen Polymer enthalten, die in der Patentanmeldung JP-A-95/330960 beschrieben werden.

[0009] Die Anmelderin hat festgestellt, daß es möglich ist, einen besseren Kompromiß zwischen Erwärmung und Kohäsion und eine hervorragende Festigkeit gegenüber mechanischen Beanspruchungen unter starken Deformationen durch Verwendung einer speziellen Elastomerzusammensetzung zur Innenfüllung zu erzielen, nämlich einer Elastomerzusammensetzung

- (i) auf der Basis von Naturkautschuk oder von synthetischem Polyisopren mit überwiegender cis-1,4-Verknüpfung, der/das rein oder im Verschnitt mit einem weiteren Dienelastomer verwendet wird,
- (ii) verstärkt mit
 - einem aus Ruß bestehenden Füllstoff, der in einem Anteil von 15 bis 28 pce und vorzugsweise 20 bis 25 pce verwendet wird, oder
 - einem hellen Füllstoff, der unter den Fällungskieselsäuren und den pyrogenen Kieselsäuren, die SiOH-Oberflächengruppen aufweisen, den durch Fällung erhaltenen Aluminiumoxiden, die AlOH-Oberflächengruppen aufweisen, natürlichen Siliciumaluminaten oder Siliciumaluminaten, die durch Fällung erhalten werden, die auf ihrer Oberfläche gleichzeitig SiOH- und AlOH-Gruppen aufweisen, ausgewählt wird, wobei der helle Füllstoff in einem Anteil von 15 bis 40 pce und vorzugsweise 20 bis 35 pce verwendet wird, oder
 - einem Verschnitt aus Ruß und einem wie oben beschriebenen hellen Füllstoff in solchen Anteilen, daß der Gesamtgehalt an Füllstoff ≥ 15 pce und ≤ 50 pce ist und der Anteil des hellen Füllstoffs in pce größer als oder so groß wie der Anteil des Ruß in pce minus 5 pce ist.

[0010] Bei Verwendung eines hellen Füllstoffs ist es erforderlich, ein Kupplungsmittel und/oder Bedeckungsmittel zu verwenden, das unter den dem Fachmann bekannten Mitteln ausgewählt wird. Als Beispiele für bevorzugte Kupplungsmittel können die Alkoxy silansulfide vom Typ Bis-(3-trialkoxy silylpropyl)-polysulfid angegeben werden, von diesen insbesondere das Bis-(3-Triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid, das von der Firma DEGUS-SA unter den Bezeichnungen Si69 für das reine flüssige Produkt und X50S für das feste Produkt (50/50-Gemisch – gewichtsbezogen – mit dem Ruß N330). Als Beispiele für Bedeckungsmittel können ein Fettalkohol, ein Alkylalkoxysilan, wie ein Hexadecyltrimethoxysilan oder Triethoxysilansilan, die von der Firma DEGUSSA unter der Bezeichnung Si116 bzw. Si216 im Handel erhältlich sind, Diphenylguanidin, ein Polyethylenglykol, ein Siliconöl, das gegebenenfalls mit OH-Gruppen oder Alkoxy-Gruppen modifiziert ist, angegeben werden. Das Bedeckungsmittel und/oder Kupplungsmittel wird in einem Gewichtsverhältnis, bezogen auf den hellen Füllstoff, von $\geq 1/100$ bis $\leq 20/100$ und vorzugsweise im Bereich von 2/100 bis 15/100 verwendet, wenn der verstärkende Füllstoff vollständig aus hellem Füllstoff besteht, und im Bereich von 1/100 bis 20/100, wenn der verstärkende Füllstoff aus einem Verschnitt aus Ruß und hellem Füllstoff besteht.

[0011] Die erfindungsgemäßen Elastomerzusammensetzungen zur Innenfüllung oder Kissengemische sind beispielsweise dreieckig geformte Profilteile, die die Karkassenbewehrung von der radial-innenen Scheitellage trennen, die Profilteile, die zwischen Lagen der Scheitelbewehrung über ihre gesamte Breite angeordnet sind, und/oder die Profilteile, die die Enden der Scheitellagen, die die Scheitelbewehrung bilden, voneinander trennen.

[0012] Von den Dienelastomeren, die im Gemisch mit dem Naturkautschuk oder einem synthetischen Polyisopren mit überwiegender cis-1,4-Verknüpfung verwendet werden können, können Polybutadiene (BR), vorzugsweise mit überwiegender cis-1,4-Verknüpfung, Styrol-Butadien-Copolymere (SBR), die durch Emulsions- oder Lösungspolymerisation erhalten werden, Butadien-Isopren-Copolymere (BIR) und Styrol-Butadien-Isopren-Terpolymere (SBIR) angegeben werden. Diese Elastomere können Elastomere sein, die während der Polymerisation oder nach der Polymerisation mit Verzweigungsmitteln, wie Divinylbenzol, oder Mitteln zur sternförmigen Vernetzung, wie Carbonaten, Halogenzinnverbindungen, Halogensiliciumverbindungen, oder auch mit Funktionalisierungsmitteln, die zu einer Aufpropfung einer oder mehrerer sauerstoffhaltiger Gruppen Carbonyl, Carboxy oder auch einer Amingruppe innerhalb der Kette oder am Kettenende führen, wie z. B. durch die Einwirkung von Dimethyl- oder Diethylaminobenzophenon, modifiziert werden. Im Fall von Gemischen aus Naturkautschuk oder synthetischem Polyisopren mit überwiegender cis-1,4-Verknüpfung mit einem oder mehreren der weiter oben erwähnten Dienelastomere wird der Naturkautschuk oder das synthetische Polyisopren vorzugsweise in einem überwiegenden Anteil und vorzugsweise in einem Anteil von mehr als 70 pce verwendet.

[0013] Wenn der Ruß als einziger verstärkender Füllstoff verwendet wird, werden die erwünschten Eigenschaften erzielt, indem ein Ruß oder ein Verschnitt verschiedener Rußsorten verwendet wird, bei dem die Feinheit der spezifischen BET-Oberfläche im Bereich von 30 bis 160 m²/g und vorzugsweise 90 bis 150 m²/g liegt und dessen DBP-Struktur im Bereich von 80 bis 160 ml/100 liegt. Der Gesamtgehalt an Ruß liegt vorzugsweise im Wertebereich von 20 bis 25 pce. Die Messung der spezifischen BET-Oberfläche erfolgt nach dem Verfahren von BRUNAUER, EMMET und TELLER, das in "The Journal of the American Chemical Society", Bd. 60, S. 309, Februar 1938, beschrieben wird, das der Norm NFT 45007 vom November 1987 entspricht.

[0014] Wenn ein heller Füllstoff als einziger verstärkender Füllstoff verwendet wird, werden die Hystereseeigenschaften und Kohäsionseigenschaften erzielt, indem eine Fällungskieselsäure oder eine pyogene Kiesel säure oder ein durch Fällung erhaltenes Aluminiumoxid oder ein Aluminosilicat mit einer spezifischen BET-Oberfläche im Bereich von 30 bis 260 m²/g verwendet wird. Der Füllstoff wird vorzugsweise in einem Anteil im Bereich von 20 bis 35 pce verwendet. Als nicht einschränkende Beispiele für diesen Füllstofftyp können angegeben werden: die Kiesel säuren KS404 der Firma Akzo, Ultrasil VN2 oder VN3 und BV3370GR der Firma Degussa, Zeopol 8745 der Firma Huber, Zeosil 175MP oder Zeosil 1165 MP der Firma Rhodia, HI-SIL 2000

der Firma PPG etc. ...

[0015] Im Fall eines Gemisches aus Ruß und einem hellen Füllstoff wird der helle Füllstoff vorzugsweise in einem Anteil von 25 bis 40 pce verwendet.

[0016] Als weitere Beispiele für verstärkende Füllstoffe, die die Morphologie und die Oberflächenfunktionen SiOH und/oder AlOH der oben beschriebenen Materialien vom Typ Kieselsäure und/oder Aluminiumoxid haben und die erfindungsgemäß verwendet werden können, indem diese ganz oder teilweise ersetzt werden, können die Ruße angegeben werden, die folgendermaßen modifiziert werden: entweder im Laufe der Synthese durch Zugabe einer Silicium- und/oder Aluminiumverbindung zu dem Öl, mit dem der Ofen versorgt wird, oder nach der Synthese durch Zugabe einer Säure zu einer wäßrigen Suspension von Ruß in einer Natriumsilicat- und/oder Natriumaluminat-Lösung, um die Oberfläche des Ruß mindestens teilweise mit SiOH- und/oder AlOH-Gruppen zu bedecken. Wie im Fall der obigen hellen Füllstoffe liegt die spezifische Oberfläche des Füllstoffs im Bereich von 30 bis 260 m²/g, und der Gesamtanteil an Füllstoffmaterialien vom Kieselsäure- und/oder Aluminiumoxid-Typ ist größer als oder gleich 15 pce, vorzugsweise größer als 25 pce und kleiner als oder gleich 35 pce; als nicht einschränkende Beispiele für diesen Typ von kohlenstoffhaltigen Füllstoffen mit SiOH- und/oder AlOH-Oberflächengruppen können die Füllstoffe vom CSDP-Typ, die in der Konferenz Nr. 24 des ACS-Meeting, Rubber Division, Anaheim, Kalifornien, 6. bis 9. Mai 1997 beschrieben werden, sowie die Füllstoffe aus der Patentanmeldung EP-A-0 799 854 angegeben werden.

[0017] Als weitere Füllstoffe, die ebenfalls verwendet werden können, um die Dienzusammensetzungen zur Innenfüllung zu erhalten, die die erfindungsgemäß verstärkenden Eigenschaften und Hystereseeigenschaften aufweisen, können Gemische aus einem oder mehreren Rußen und einem oder mehreren der bereits beschriebenen weiteren Füllstoffe, die SiOH- und/oder AlOH-Oberflächengruppen aufweisen, verwendet werden, wobei der Gesamtgehalt an Füllstoff im Bereich von 15 bis 50 pce, vorzugsweise 20 bis 45 pce liegt und wobei der Gehalt an Füllstoff mit SiOH- und/oder AlOH-Oberflächengruppen größer als oder gleich dem Rußgehalt minus fünf ist.

[0018] Zur Verbesserung der Herstellung und/oder zur Senkung der Kosten der erfindungsgemäß Zusammensetzungen können, ohne daß die Hystereseeigenschaften und die Kohäsionseigenschaften wesentlich verändert werden, der weiter oben beschriebene verstärkende Füllstoff oder die weiter oben beschriebenen Gemische verstärkender Füllstoffe teilweise durch einen weniger verstärkenden Füllstoff ersetzt werden, wie ein zerkleinertes oder durch Fällung erhaltenes Calciumcarbonat, einen Kaolin ... mit der Maßgabe, daß x pce verstärkender Füllstoff durch x + 5 Teile weniger verstärkender Füllstoff ersetzt werden, wobei x kleiner als 15 pce ist.

[0019] Die erfindungsgemäß Zusammensetzungen können unter der Einwirkung von Schwefel, Peroxiden oder Bismaleimid mit oder ohne Schwefel vernetzt werden. Sie können außerdem die sonstigen Bestandteile enthalten, die üblicherweise in Kautschukgemischen verwendet werden, wie Weichmacher, Pigmente, Antioxidantien, Vernetzungsbeschleuniger, wie Benzothiazol-Derviate, Diphenylguanidin.

[0020] Die erfindungsgemäß Zusammensetzungen können nach bekannten Verfahren der thermomechanischen Bearbeitung der Bestandteile in einem oder mehreren Schritten hergestellt werden. Sie können beispielsweise folgendermaßen erhalten werden: durch thermomechanische Bearbeitung in einem Schritt in einem Innenmixer, die bei einer Drehgeschwindigkeit der Rührflügel von 50 U/min 3 bis 7 min dauert, oder in zwei Schritten in einem Innenmixer, die 3 bis 5 min und 2 bis 4 min dauern, auf die ein Fertigstellungsschritt folgt, der bei etwa 80°C durchgeführt wird, in dem im Fall einer mit Schwefel vernetzten Zusammensetzung der Schwefel und der Beschleuniger eingearbeitet werden.

[0021] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

[0022] In allen Beispielen werden die Zusammensetzungen in Gewichtsteilen angegeben, sofern nichts anderes angegeben ist.

[0023] In diesen Beispielen, die erfindungsgemäß oder nicht erfindungsgemäß sein können, werden die Eigenschaften der Zusammensetzungen wie folgt ermittelt:

Mooney-Viskosität

[0024] Die Mooney-Viskosität ML (1 + 4) wird gemäß der ASTM-Norm D-1646 gemessen.

Rheometrie:

[0025] Die rheometrischen Messungen werden durch Messung des Drehmoments in einem Monsanto-Rheometer Modell 100 S durchgeführt. Sie dienen dazu, den Vulkanisationsvorgang zu verfolgen, indem die Zeit t₀ (in min), die der Verzögerung der Vulkanisation entspricht, und die Zeit t₉₉ (in min), die 99% des maximal gemessenen Drehmoments entspricht, bestimmt werden.

Dehnmoduln

[0026] Die Dehnmoduln werden bei einer Dehnung von 100% (DM 100) und von 300% (DM300) gemäß der ISO-Norm 37-1977 gemessen.

Bruchverhalten Scott

[0027] Diese Zahlen werden bei 23°C oder 100°C ermittelt. Man bestimmt die Reißfestigkeit (RF) in MPa und die Reißdehnung (RD) in %.

Weiterreißeigenschaften

[0028] Die hierzu gehörenden Zahlenwerte werden bei 100° ermittelt. Man bestimmt die Kraft (WRF) in MPa und die Reißdehnung (WRD) in % einer Probe mit den Abmessungen 10 × 105 × 2,5 mm, die in der Mitte ihrer Längsrichtung in einer Tiefe von 5 mm eingekerbt ist.

Hystereseverluste (HV)

[0029] Die Hystereseverluste (HV), oder die Hysterese, werden im Rückprallversuch bei 60° gemäß der ISO-Norm R17667 gemessen und in % angegeben.

Zerrissene Oberfläche in cm² nach dem Aufprall eines Luftreifens auf den Bordstein eines Bürgersteig

[0030] Der zu prüfende Luftreifen wird zunächst über 6 Wochen in einem belüfteten Ofen heißer Luft mit einer Temperatur von 77°C ausgesetzt, um die durch das Abrollen hervorgerufene Alterung des Luftreifens zu simulieren. Ein Schwerlastwagen, der mit dem zu prüfenden Luftreifen bereift ist, kollidiert unter einem festgelegten Winkel von weniger als 20° bei geringer Geschwindigkeit mit einem Bürgersteig. Diese Kollision und das Hinauffahren auf den Bürgersteig werden fünfmal wiederholt, wonach der Luftreifen demontiert und dann zerlegt (geschält) wird, worauf die zerrissene Oberfläche gemessen wird.

[0031] In allen Versuchen werden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in Form von dreieckigen Profilteilen verwendet, die zwischen der Karkassenbewehrung und der radial-inneren Scheitel Lage angeordnet sind.

Beispiel 1

[0032] Dieses Beispiel dient dazu, Zusammensetzungen aus Naturkautschuk, die mit Ruß verstärkt sind, miteinander zu vergleichen. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 1 angegeben. Es werden verwendet: im Versuch 1 eine erfindungsgemäße Zusammensetzung mit einem niedrigen Gehalt an Ruß N115, im Versuch 2 eine erfindungsgemäße Zusammensetzung mit einem niedrigen Gehalt an Ruß N326. Die Zusammensetzungen, die in den Versuchen 3 und 4 verwendet werden, sind Vergleichszusammensetzungen, die für den bekannten Stand der Technik repräsentativ sind. Die Zusammensetzung von Versuch 3 enthält 35 pce des Rußes N330, und die Zusammensetzung von Versuch 4 enthält 50 pce des Rußes N347. Alle Zusammensetzungen sind mit Schwefel vulkanisierbar.

[0033] Die Bestandteile haben die folgenden charakteristischen Eigenschaften:

- peptisierter Naturkautschuk, Mooney-Viskosität ML (1 + 4) bei 100° von 60
- Antioxidationsmittel: N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamin
- löslicher Schwefel
- Mittel zur Beschleunigung der Vulkanisation

[0034] Die Zusammensetzungen der Versuche 1 bis 4 werden hergestellt, indem alle Bestandteile mit Ausnahme des Schwefels und der Beschleuniger durch eine thermomechanische Bearbeitung in einem Schritt in einem Innenmischer, die bei einer Drehgeschwindigkeit der Rührflügel von 50 U/min etwa 4 min dauert, verarbeitet werden, bis eine Maximaltemperatur von 170° erreicht wird, wonach ein Endfertigungsschritt folgt, der bei 80°C durchgeführt wird, in dem der Schwefel und die Vulkanisationsbeschleuniger eingearbeitet werden.

Tabelle 1

Zusammensetzung	Versuch 1 Beispiel	Versuch 2 Beispiel	Versuch 3 Vergleich	Versuch 4 Vergleich
Naturkautschuk	100	100	100	100
Ruß N115	25	–	–	–
Ruß N326	–	25	–	–
Ruß N330	–	–	35	–
Ruß N347	–	–	–	50
ZnO	5	5	2,10	7
Stearinsäure	0,50	0,50	1,40	2
Antioxidations- mittel	1,50	1,50	0,70	1,50
Schwefel	1,60	1,60	1,75	2,50
Beschleuniger	0,54	0,69	1,00	0,85

[0035] Die Vulkanisation wird bei 140°C während einer Zeit durchgeführt, die ausreicht, um 99% des maximalen Drehmoments im Rheometer zu erreichen.

[0036] Die Eigenschaften dieser vier Zusammensetzungen werden verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

[0037] Es wird festgestellt, daß für die Vergleichszusammensetzungen 3 und 4 die im Laufe des Aufprallversuchs auf den Bürgersteig zerrissenen Oberflächen deutlich größer sind als die Werte, die für die erfindungsgemäßigen Zusammensetzungen 1 und 2 erhalten werden. Außerdem wird festgestellt, daß für die Vergleichszusammensetzungen die Bruchdehnung bei 100°C in dem Weiterreißtest deutlich niedriger ausfällt.

Tabelle 2

Zusammensetzung	Versuch	Versuch	Versuch	Versuch
	1 N115	2 N326	3 N330	4 N347
DM100	1,0	1,0	1,7	3,2
HV	13	10,5	12	18
Bruchzahl bei 100 °C, RD %	780	740	630	490
Weiterreißzahl bei 100 °C	400	180	80	85
WRD %				
zerrissene Oberfläche	9	32	87	103

Beispiel 2

[0038] Dieses Beispiel dient dazu, Zusammensetzungen aus Naturkautschuk, die mit Kieselsäure als überwiegendem Füllstoff verstärkt sind, mit Vergleichszusammensetzungen, die überwiegend mit Ruß verstärkt sind, zu vergleichen. Die Zusammensetzungen werden in Tabelle 3 angegeben. Es werden verwendet: im Versuch 5 eine Zusammensetzung auf der Basis von Kieselsäure, die überwiegend enthalten ist, und von Ruß mit dem Bedeckungsmittel Si116 (Hexadecyltrimethoxysilan von Degussa) für die Kieselsäure, im Versuch 6 eine Zusammensetzung auf der Basis von Kieselsäure, die überwiegend enthalten ist, und von Ruß mit Polydimethylsiloxan (PDMS) mit einer Molmasse von etwa 400 als Bedeckungsmittel für die Kieselsäure, in Versuch 7 eine Zusammensetzung auf der Basis von Ruß, der überwiegend eingesetzt wird, und Kieselsäure, die mit Hilfe des Verbindungsmittels X50S von Degussa mit dem Elastomer verbunden ist, und im Versuch 3 eine Zusammensetzung auf der Basis von N330. Die Versuche 7 und 3 sind repräsentativ für bekannte Verbindungen, die als Referenz dienen. Alle Zusammensetzungen sind mit Schwefel vulkanisierbar.

Tabelle 3

Zusammensetzung	Versuch 5 Beispiel	Versuch 6 Beispiel	Versuch 7 Vergleich	Versuch 3 Vergleich
Naturkautschuk	100	100	100	100
UVN3	35	35	15	–
Ruß N330	5	5	–	35
Ruß N347	–	–	40	–
X50S	–	–	3	–
Si116	5,00	–	–	–
PDMS	–	2,00	–	–
ZnO	7,00	7,00	7,00	2,10
Stearinsäure	1,00	1,00	2,00	1,40
Antioxidations- mittel	1,50	1,50	1,50	0,70
Schwefel	1,75	1,75	1,80	1,75
Beschleuniger	1,50	1,51	1,25	1,00

[0039] Die Zusammensetzungen und die Vulkanisation in den Versuchen 5 bis 7 und 3 werden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 erhalten bzw. durchgeführt.

[0040] Die Eigenschaften dieser vier Zusammensetzungen werden miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Zusammensetzung	Versuch 5 Beispiel	Versuch 6 Beispiel	Versuch 7 Ver- gleich	Versuch 3 Vergleich
Naturkautschuk	100	100	100	100
UVN3	35	35	15	-
Ruß N330	5	5	-	35
Ruß N347	-	-	40	-
X50S	-	-	3	-
Si116	5,00	-	-	-
PDMS	-	2,00	-	-
DM100	1,0	1,2	2,9	1,7
HV 60°	13,5	15	18	12
Bruchzahl bei 100 °C, RD %	800	780	490	630
Weiterreißzahl bei 100 °C	510	500	230	80
WRD %				
zerrissene Oberfläche	8	13	83	87

[0041] Es wird festgestellt, daß für die Vergleichszusammensetzungen 3 und 7 die im Aufprallversuch auf den Bürgersteig zerrissenen Oberflächen wesentlich größer ausfallen als die zerrissenen Oberflächen, die für die erfindungsgemäß Zusammensetzungen 5 und 6 ermittelt werden. Wie im vorherigen Beispiel wird festgestellt, daß im Weiterreißtest bei 100°C die Bruchdehnung für die Vergleichszusammensetzungen deutlich niedriger ausfällt.

Beispiel 3

[0042] Dieses Beispiel dient dazu, die mit der Kieselsäure als überwiegendem Füllstoff verstärkten Zusammensetzungen zu vergleichen, indem die Art des Kupplungsmittels und Bedeckungsmittels variiert wird, wobei das Vulkanisationssystem so eingestellt ist, daß die Steifigkeiten, angegeben durch den Dehnungsmodul bei 100%, ziemlich ähnlich sind, um zuverlässige Schlußfolgerungen hinsichtlich des Einflusses der untersuchten Parameter ziehen zu können. Die erfindungsgemäß Zusammensetzungen sind in Tabelle 5 angegeben. In den Versuchen 8, 9 und 10 werden Zusammensetzungen mit Kieselsäure als einzigem Füllstoff in einem Anteil von 30 pce mit einem Kupplungsmittel X50S, einem Bedeckungsmittel aus Polyethylenglykol mit einer Molarmasse von 4000 bzw. einem anderen Bedeckungsmittel aus Polydimethylsiloxan eingesetzt. In den Versuchen 11 bis 15 besteht der verstärkende Füllstoff aus einem Verschnitt von Kieselsäure und 5 pce N330.

Tabelle 3

Zusammensetzung	Ver-such 8	Ver-such 9	Ver-such 10	Ver-such 11	Ver-such 12	Ver-such 13	Ver-such 14	Ver-such 15
Naturkautschuk	100	100	100	100	100	100	100	100
UVN3	30	30	30	25	30	35	30	35
N330	-	-	-	5	5	5	5	5
ZnO	7	7	7	7	7	7	7	7
Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidationsmittel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
X50S	7	-	-	-	-	-	-	-
PEG4000	-	4,3	-	-	-	-	4,3	5
PDMS	-	-	1,7	1,4	1,7	2,0	-	-
Schwefel	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Beschleuniger	1,51	2,00	1,51	1,51	1,51	1,51	2,00	2,00

[0043] Die Zusammensetzungen und die Vulkanisation in den Versuchen 8 bis 15 werden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 erhalten.

[0044] Die Eigenschaften dieser acht Zusammensetzungen werden miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Zusammensetzung	Ver-such 8	Ver-such 9	Ver-such 10	Ver-such 11	Ver-such 12	Ver-such 13	Ver-such 14	Ver-such 15
DM 100	1,27	1,16	0,93	0,96	1,00	0,98	1,25	1,37
HV 60°	9,4	9,6	11,7	11,4	12,7	15,6	11,3	13
RD (100 °C)	733	770	855	813	856	867	762	736
WRD (100 °C)	590	371	793	538	726	685	277	307
WRF (100 °C)	84	38	60	51	67	62	38	38

[0045] Für die Versuche 8, 9 und 10 wird festgestellt, daß das Kupplungsmittel X50S bei konstantem und erfindungsgemäßem Anteil des Kieselsäurefüllstoffs überraschenderweise Ergebnisse hinsichtlich der Weiterreißfestigkeit liefert, die von den Ergebnissen eingerahmt werden, die mit dem Bedeckungsmittel PEG4000 und dem Bedeckungsmittel PDMS erhalten werden.

[0046] Bei den Versuchen 11, 12 und 13 in Gegenwart des Bedeckungsmittels PDMS mit einem Mengenanteil an Ruß von 5 pce und einem von 25 bis 35 pce steigenden Mengenanteil an Kieselsäure werden die besten Ergebnisse hinsichtlich der Weiterreißfestigkeit für einen mittleren Mengenanteil an Kieselsäure von 30 pce er-

zielt.

[0047] Beim Vergleich der Ergebnisse der Versuche 10 und 12 bzw. 9 und 14 kann man feststellen, daß sich die Ergebnisse für die Weiterreißfestigkeit in Gegenwart der Bedeckungsmittel PDMS oder PEG4000 durch 5 pce Ruß, die zu 30 pce Kieselsäure gegeben werden, nicht grundlegend ändern.

[0048] Der Vergleich der Ergebnisse der Versuche 14 und 15 zeigt, daß durch die Erhöhung des Kieselsäuregehalts von 30 auf 35 pce Kieselsäure in Gegenwart von 5 pce Ruß die Ergebnisse etwas verbessert werden, wenn man das Bedeckungsmittel PEG4000 verwendet, während mit dem Bedeckungsmittel PDMS der umgekehrte Effekt beobachtet wird (Versuche 12 und 13).

Beispiel 4

[0049] Dieses Beispiel dient dazu, Zusammensetzungen zu vergleichen, die mit Kieselsäure als einzigem Füllstoff oder überwiegendem Füllstoff verstärkt sind, wobei die Elastomermatrix eine Matrix auf der Basis von reinem Naturkautschuk oder im Verschnitt mit einem anderen Dienelastomer oder auf der Basis eines synthetischen Polyisoprens mit hohem cis-1,4-Anteil ist. Diese Zusammensetzungen sind in Tabelle 7 angegeben. In den Zusammensetzungen wird in den Versuchen 16, 17 und 18 Naturkautschuk verwendet, der einen steigenden Füllstoffgehalt aufweist. In den Versuchen 19 und 20 wird der Naturkautschuk aus Versuch 18 durch einen Verschnitt aus Naturkautschuk und einem im Unterschub verwendeten anderen Dienelastomer ersetzt, einem cis-1,4-Polybutadien (cis-1,4 BR), das mit einem Katalysator auf Titanbasis hergestellt wurde, bzw. einer SBR-Lösung mit einer Mooney-Viskosität ML (1 + 4) von 54, einer Tg von -48°C, wobei 24% 1,2-Verknüpfungen und 16,5% Styrol enthalten sind. Im Versuch 22 wird der Naturkautschuk mit 30 Teilen Kieselsäurefüllstoff aus Versuch 21 durch ein synthetisches Polyisopren mit hohem cis-1,4-Gehalt ersetzt. Im nicht erfindungsgemäßen Versuch 23 wird der Verschnitt aus Naturkautschuk und cis-1,4-BR aus Versuch 19 mit 30 Teilen N330 als Füllstoff versetzt.

Tabelle 7

Zusammensetzung	Ver-such 16	Ver-such 17	Ver-such 18	Ver-such 19	Ver-such 20	Ver-such 21	Ver-such 22	Ver-such 23 Ver-gleich
Naturkau-tschuk	100	100	100	60	60	100	-	60
cis-Polyisopren	-	-	-	-	-	-	100	-
SBR-Lösung	-	-	-	-	40	-	-	-
cis-1,4-BR	-	-	-	40	-	-	-	40
UVN3	15	15	30	30	30	30	30	-
N330	-	15	15	15	15	-	-	30
Si116	2	2	4	4	4	4	4	-
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidati-onsmittel	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Diphenylgua-nidin	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	-
Schwefel	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Beschleuniger	1,0	0,55	0,55	0,55	0,55	1,0	1,0	0,55

[0050] Die Zusammensetzungen und die Vulkanisation in den Versuchen 16 bis 23 werden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 erhalten bzw. durchgeführt.

[0051] Die Eigenschaften dieser acht Zusammensetzungen werden miteinander verglichen, die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

Zusammensetzung	Ver-such 16	Ver-such 17	Ver-such 18	Ver-such 19	Ver-such 20	Ver-such 21	Ver-such 22	Ver-such 23 Ver-gleich
Naturkautschuk	100	100	100	60	60	100	-	60
Polyisopren	-	-	-	-	-	-	100	-
SBR-Lösung	-	-	-	-	40	-	-	-
cis-1,4-BR	-	-	-	40	-	-	-	40
UVN3	15	15	30	30	30	30	30	-
N330	-	15	15	15	15	-	-	30
DM 100	0,85	0,91	0,93	0,87	0,97	0,97	0,69	1,26
HV 60°	5,4	11,0	16,5	24,4	25,2	8,2	11,5	12,8
RD (100 °C)	834	809	845	864	830	820	857	564
WRD (100 °C)	578	359	456	401	474	552	626	146
WRF (100 °C)	36	31	41	25	34	36	28	18

[0052] Für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen der Versuche 16 bis 22 sind die Ergebnisse für die Reißdehnung im Weiteneißversuch bei 100°C deutlich besser als die Ergebnisse, die mit der nicht erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit 30 pce Ruß erhalten werden. Mit dem Naturkautschuk oder einem synthetischen cis-1,4-Polyisopren oder einem Verschnitt aus überwiegend enthaltenem Naturkautschuk und einem anderen Dienelastomer kann mit dem erfindungsgemäßen Kieselsäurefüllstoff oder mit den erfindungsgemäßen Verschnitten aus Kieselsäure und Ruß eine hohe Kohäsion erzielt werden.

[0053] Zusammenfassend kann durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entweder mit dem Füllstoff Ruß, der in einem Anteil von etwa 25 pce verwendet wird, oder mit einem hellen Füllstoff vom Kieselsäure- und/oder Aluminiumoxid-Typ, der allein oder in einem überwiegenden Anteil von etwa 35 pce verwendet wird, unabhängig davon, daß ein Kupplungsmittel oder ein Bedeckungsmittel eingesetzt wird, im Vergleich zu den bekannten Zusammensetzungen auf der Basis von Ruß, der allein oder als überwiegender Füllstoff verwendet werden, gezeigt werden, daß die Auswirkungen aggressiver mechanischer Einflüsse vom Typ der von außen einwirkenden Deformationen weniger schädlich sind und daß die Lebensdauer des Luftreifen verlängert werden kann, um so mehr als die beschriebenen Zusammensetzungen nur eine geringe Hysterese zeigen, was eine geringere innere Erwärmung beim Abrollen des Reifens und einen verringerten thermischen und/oder thermooxidativen Abbau der Karkassenbewehrung zur Folge hat.

Patentansprüche

1. Luftreifenmantel, der einen Scheitel und Schultern aufweist, wobei der Scheitel und/oder die Schultern

eine Kautschukzusammensetzung zur Innenfüllung umfassen, die einen verstärkenden Füllstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung eine Zusammensetzung auf der Basis von Naturkautschuk oder von synthetischem Polysisopren mit überwiegender cis-1,4-Verknüpfung ist und daß der verstärkende Füllstoff besteht aus:

- (i) einem Ruß mit einer spezifischen BET-Oberfläche im Bereich von 30 bis 160 m²/g, der in einem Anteil von 15 pce oder darüber bis 28 pce oder darunter verwendet wird, oder
- (ii) einem hellen Füllstoff vom Kieselsäure- und/oder Aluminiumoxid-Typ, der SiOH- und/oder AlOH-Oberflächengruppen aufweist, der ausgewählt ist unter den Fällungskieselsäuren, den pyrogenen Kieselsäuren, den Aluminiumoxiden, den Aluminosilikaten und den Rußarten, die während oder nach der Synthese so modifiziert werden, daß ihre Oberfläche mit mindestens teilweise SiOH- und/oder AlOH-Gruppen bedeckt ist, mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 30 bis 260 m²/g, der in einem Anteil von 15 pce oder darüber und 40 pce oder darunter eingesetzt wird, oder
- (iii) einem Verschnitt aus Ruß der unter (i) beschrieben ist, und einem hellen Füllstoff, der unter (ii) beschrieben ist, wobei der Gesamtgehalt an Füllstoff größer als oder gleich 15 pce oder kleiner als oder gleich 50 pce ist und wobei der Gehalt an hellem Füllstoff in pce größer als oder gleich dem Gehalt an Ruß in pce minus 5 ist.

2. Luftreifenmantel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der verstärkende Füllstoff im Fall (i) aus Ruß besteht, dessen Anteil 20 bis 25 pce beträgt, und im Fall (ii) aus einem verstärkenden hellen Füllstoff besteht, dessen Anteil 20 bis 35 pce beträgt.

3. Luftreifenmantel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der verstärkende Füllstoff im Fall (i) aus einem Ruß besteht, dessen spezifische BET-Oberfläche im Bereich von 90 bis 150 m²/g liegt.

4. Luftreifenmantel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung mindestens ein weiteres Dienelastomer enthält, wobei der Naturkautschuk oder das synthetische Polysisopren in einem überwiegenden Anteil, bezogen auf den Anteil des oder der weiteren Dienelastomere, enthalten ist.

5. Luftreifenmantel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Dienelastomere ausgewählt werden unter Polybutadienen mit überwiegender cis-1,4-Verknüpfung, durch Emulsions- oder Lösungspolymerisation erhaltenen Butadien-Styrol-Copolymeren, Butadien-Isopren-Copolymeren, Styrol-Butadien-Isopren-Terpolymeren.

6. Luftreifenmantel nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Dienelastomere während der Polymerisation oder nach der Polymerisation mit Mitteln zur Verzweigung, Mitteln zur sternförmigen Vernetzung oder Funktionalisierung modifiziert werden, was zu einer Aufpropfung von sauerstoffhaltigen Gruppen, Carbonyl, Carboxy, oder Amin auf die Kette oder am Kettenende führt.

7. Luftreifenmantel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Scheitel oder die Schultern ein oder mehrere Profilteile enthalten, die zwischen der Karkassenbewehrung und den Scheitellagen des Mantels und/oder zwischen diesen Scheitellagen entweder über die gesamte Breite dieser Scheitellagen oder zwischen den Enden einer oder mehrerer dieser Scheitellagen angeordnet sind.

8. Luftreifenmantel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung im Fall (ii) oder (iii) ein Kupplungsmittel und/oder ein Bedeckungsmittel enthält, das mit dem verstärkenden hellen Füllstoff in einem Gewichtsverhältnis (Kupplungsmittel und/oder Bedeckungsmittel/verstärkender heller Füllstoff) kombiniert ist, das größer als 1/100 und kleiner als 20/100 ist.

9. Luftreifenmantel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis (Kupplungsmittel und/oder Bedeckungsmittel/verstärkender heller Füllstoff) im Bereich von 2/100 bis 15/100 liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen